

TESE DE DOUTORADO

**Estudo da Interação entre Metais e
Nanoestruturas de Carbono por
Primeiros Princípios**

Sabrina Silva Carara

Orientador: Hélio Chacham

Coorientador: Ronaldo J. C. Batista

Belo Horizonte, MG, BRASIL

2010

Estudo da Interação entre Metais e Nanoestruturas de Carbono por Primeiros Princípios

Sabrina Silva Carara

Orientador: Prof. Hélio Chacham
Coorientador: Prof. Ronaldo J. C. Batista

Tese apresentada ao Curso de
Doutorado em Física da Universidade
Federal de Minas Gerais em preenchimento
parcial dos requisitos para a obtenção do
grau de Doutor em Física.

Belo Horizonte, MG, Brasil
2010

Dedico esta tese

*ao meu filho Miguel, pelo companheirismo
e carinho recebido ao longo desses 4 anos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força e conforto nos momentos difíceis dos quais mais precisei.

Ao meu filho Miguel pelos incontáveis momentos de felicidade que me proporcionou.

A meus pais e irmãos pelo total apoio e por sempre incentivar-me na busca de meus objetivos.

Ao professor Hélio Chacham, pela amizade, paciência e orientação, apontando as falhas e sugerindo outros caminhos a seguir.

Aos professores Ricardo Wagner Nunes, Mário Sérgio Mazzoni e Ronaldo J. C. Batista, pela formação acadêmica e pelo exemplo profissional.

Aos meus colegas do grupo de estrutura eletrônica da UFMG pela ajuda constante na solução de meus problemas computacionais.

Às minhas amigas inseparáveis da militância, Adriana e Flávia, pelos vários momentos de diversão.

Aos incontáveis amigos que fiz ao longo desses anos neste departamento.

Aos meus amigos gaúchos, pelo fornecimento da legítima erva-mate para o meu chimarrão.

À Shirley (biblioteca), secretária da Pós-graduação e secretária do Departamento de Física, pelos excelentes serviços prestados.

Ao CNPq e Capes, pelo apoio financeiro durante a realização desta pesquisa.

Enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

No presente trabalho, investigamos as propriedades eletrônicas e estruturais de nanoestruturas à base de carbono e de elementos metálicos, por primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade. Dentro dessas nanoestruturas vamos abordar: redes de nanopartículas de ouro funcionalizadas ou não depositadas sobre grafeno e sobre bicamadas de grafeno, nanotubos de carbono zig-zag (10,0) comprimido por superfícies de ouro ou diamante e hetero-estruturas metálicas Ni/Fe/grafeno.

No caso de redes de nanopartículas sobre grafeno, investigamos as modificações nos estados eletrônicos do grafeno quando uma rede triangular de nanopartículas de Au (cobertas ou não) é depositada sobre uma monocamada de grafeno. Um estudo similar foi feito para nanopartículas de Au depositadas sobre bicamadas de grafeno para quatro configurações de empilhamento possíveis. No caso de nanotubos zig-zag, exploramos a transição semicondutor-metal do tubo (10,0) induzida por compressão radial de superfícies de Au(111) ou C-diamante(111), estimando a força necessária que deve ser aplicada para ocorrer a transição, assim como o valor da constante de força do nanotubo por unidade de comprimento do tubo. Por último, realizamos um estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas das hetero-estruturas metálicas Ni(111)/Fe(111)/grafeno e Ni(111)/Fe(110)/grafeno, calculando distâncias interplanares, energia de formação das hetero-estruturas e momentos magnéticos de spin dos átomos de Ni, Fe e C.

De maneira geral, encontramos modificações qualitativas na estrutura eletrônica das nanoestruturas de carbono estudadas em todos os casos quando estas interagem com metais.

ABSTRACT

In the present work, we investigate the structural and electronic properties of based-carbon nanostructures and metallic elements, by first-principles methods, based in the Density-Functional Theory. The studied nanostructures in that work are: lattices of thiol-covered gold nanoparticles deposited on graphene layers and graphene bilayers, (10,0) zigzag carbon nanotubes compressed by gold or C-diamond surfaces, and Ni/Fe/graphene metallic heterostructures.

In the case of nanoparticles lattices on graphene, we investigate the modifications on the electronic states of graphene when a triangular lattice of (covered or not) Au nanoparticles deposited on a graphene layer. A similar study have been done for Au nanoparticles deposited on graphene bilayers to four possible stacking configurations. In the case of zigzag nanotubes, we explore the semiconductor-metal transition of (10,0) tube induced by radial compression of Au(111) or C-diamond(111) surfaces. The necessary force that should be applied to occur the transition was estimated as well as the value of force constant of the nanotube by unity of tube's lenght. For the last, we performed a theorethical study of the structural, electronic and magnetic properties of the metallic heterostructures Ni(111)/Fe(111)/graphene and Ni(111)/Fe(110)/graphene. Interplane distances, formation energy of the heterostructures and spin magnetic moments of the Ni, Fe and C atoms.

In a general way, we found modifications in the electronic structure of the studied carbon nanostructures for all cases when these nanostructures interact with metals.

Índice

1	Introdução	1
2	Metodologia	6
2.1	Sistemas Multieletrônicos	6
2.2	A Aproximação de Born-Oppenheimer	8
2.3	O Método Variacional	10
2.4	A Teoria do Funcional da Densidade	10
2.4.1	Introdução	10
2.4.2	A Densidade Eletrônica	11
2.4.3	O Modelo de Thomas-Fermi	12
2.4.4	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	15
2.4.5	O formalismo de Kohn-Sham	19
2.4.6	Aproximações para o funcional de troca-correlação	25
2.5	A Teoria de Pseudopotenciais	29
2.6	O Método LCAO	35
2.7	Implementação do Método ab-initio	36
2.8	Parâmetros de cálculos computacionais	40
3	Modificações nos estados eletrônicos do grafeno devido a uma rede depositada de nanopartículas de ouro	42
3.1	Introdução	42

3.2	Resultados e Discussões	43
3.2.1	Camadas depositadas de nanopartículas funcionalizadas: estrutura de bandas próxima ao nível de Fermi	43
3.2.2	Os efeitos de carga adicional	46
3.2.3	Os efeitos de um campo elétrico aplicado	47
3.2.4	Novos pontos de Dirac e minigaps	47
3.2.5	Camadas depositadas de nanopartículas não-funcionalizadas	50
3.3	Conclusões	55
4	Estudo da interação de bicamadas de grafeno com uma rede depositada de nanopartículas de ouro	56
4.1	Introdução	56
4.2	Resultados e Discussões	57
4.2.1	Tipos de empilhamento de bicamadas de grafeno	57
4.2.2	Modificações nos estados eletrônicos de bicamadas de grafeno devido à deposição de nanopartículas de ouro	60
4.3	Conclusões	70
5	Transição semicondutor-metal de um nanotubo de carbono zig-zag sob compressão radial	72
5.1	Introdução	72
5.2	Resultados e Discussões	74
5.2.1	Estrutura eletrônica do nanotubo de carbono (10,0)	74
5.2.2	Redução do gap de um nanotubo de carbono semicondutor sob compressão radial	75
5.2.3	Obtenção da constante de força de um nanotubo de carbono semicondutor (10,0): estimativas teóricas e experimentais	86
5.3	Conclusões	89
6	Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas da hetero-estrutura Ni/Fe/grafeno	91

6.1	Introdução	91
6.2	Resultados e Discussões	93
6.2.1	Fases cristalinas de Níquel e de Ferro	93
6.2.2	Superfícies de Níquel e de Ferro	94
6.2.3	Interface Ni(111)/grafeno	101
6.2.4	As hetero-estruturas Ni(111)/Fe/grafeno	106
6.3	Conclusões	119
7	Conclusões e Perspectivas	121

Lista de Tabelas

4.1	Tabela da variação do gap nas bandas de energia da bicamada e da distribuição de cargas para o sistema nanopartículas + bicamada de grafeno (tipo I) carregado com um, cinco e dez elétrons ou buracos extras.	63
4.2	Tabela da distribuição de cargas para o sistema nanopartículas + bicamada de grafeno (tipo II) carregado com um elétron ou um buraco extra.	65
4.3	Tabela da distribuição de cargas para o sistema nanopartículas + bicamada de grafeno (tipo III) carregado com um, cinco e dez elétrons ou buracos extras.	67
4.4	Tabela da distribuição de cargas para o sistema nanopartículas + bicamada de grafeno (tipo IV) carregado com um, cinco e dez elétrons ou buracos extras.	70
5.1	Tabela das distâncias h , h' , d e $d_{Au-tubo}$ do sistema Au/tubo para cada grau de achatamento s do nanotubo (10,0).	77
5.2	Tabela contendo os valores das forças no tubo F_x , F_z , F_z/l e gap de energia do nanotubo (10,0) para cada grau de achatamento s	80
5.3	Tabela das distâncias h , h' , d , d_{H-tubo} e $d_{diam-tubo}$ do sistema C-diamante/tubo para cada grau de achatamento s do nanotubo (10,0).	82
5.4	Tabela contendo os valores das forças no tubo F_y , F_z , F_z/l e gap de energia do nanotubo (10,0) para cada grau de achatamento s	85
5.5	Tabela contendo os valores das distâncias h , h' e h_0 do sistema Au/tubo, diâmetro do tubo d (estimado teoricamente) e diâmetro do tubo d' (estimado via simulação do experimento) e força compressiva por unidade de comprimento do tubo (F_z/l) para cada grau de achatamento s	87

5.6	Tabela contendo os valores das distâncias h , h' e h_0 do sistema C-diamante/tubo, diâmetro do tubo d (estimado teoricamente) e diâmetro do tubo d' (estimado via simulação do experimento) e força compressiva por unidade de comprimento do tubo (F_z/l) para cada grau de achatamento s	87
6.1	Tabela dos momentos magnéticos médios m e energias de superfície E_{superf} da superfície de Fe(111) para $n_{Fe} = 1, 2, 3, 4$ camadas.	98
6.2	Tabela dos momentos magnéticos médios m e energias de superfície E_{superf} da superfície de Fe(110) para $n_{Fe} = 2, 3, 4$ camadas.	99
6.3	Tabela das distâncias interplanares d_0 , d_1 , d_2 e d , diferença de energia ΔE da interface Ni(111)/grafeno em relação ao modelo C e os momentos magnéticos m_1 da primeira camada de Ni, m_2 da segunda camada de Ni e m_3 da terceira camada de Ni.	103
6.4	Tabela contendo algumas distâncias interplanares da hetero-estrutura Ni(111)/Fe(111)/ grafeno e momentos magnéticos de spin dos átomos de Ni, Fe e C para $n_{Fe} = 1, 2, 3, 4$ camadas.	107
6.5	Tabela contendo algumas distâncias interplanares da hetero-estrutura Ni(111)/Fe(110)/ grafeno e os momentos magnéticos de spin dos átomos de Ni, Fe e C para $n_{Fe} = 2, 3$ e 4 camadas.	115

Lista de Figuras

1.1	Nanoestruturas de carbono: grafeno (no topo à esquerda), grafite (no topo à direita), nanotubo de carbono (abaixo à esquerda) e fulereno (C_{60}) (abaixo à direita).	1
1.2	(a) Rede real e (b) rede recíproca do grafeno. Os vetores unitários da rede real $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_1^*$ são mostrados. A e B representam os dois sítios não-equivalentes do grafeno.	3
1.3	Dispersão eletrônica dos elétrons π do grafeno.	4
3.1	Observação experimental da deposição de nanopartículas de ouro sobre grafeno, Ref. [61].	43
3.2	(a) Célula unitária do sistema composto de nanopartículas $Au_{38}(CH_3S)_{24}$ depositadas sobre grafeno, comensurável com uma supercélula 9x9. (b) Arranjo destas células unitárias, mostrada para a visualização da rede de nanopartículas. (c) Arranjo de células unitárias que são comensuráveis com uma supercélula 12x12 de grafeno.	44
3.3	Curva da energia total do sistema grafeno+nanopartículas em função da distância z do átomo de hidrogênio mais próximo da camada de grafeno.	45
3.4	Estrutura de bandas, próximo ao ponto Γ , (a) de uma supercélula 9x9 de grafeno e (b) do sistema nanopartículas+grafeno mostrado na Fig. 3.2(b). Em ambos painéis o nível de Fermi é fixado em zero e as estruturas de bandas foram calculadas próximo ao ponto Γ , nas direções $\Gamma - K$ e $\Gamma - M$	45
3.5	Estrutura de bandas, próximo ao ponto Γ , (a) de uma supercélula 12x12 de grafeno isolada, (b) do sistema grafeno+nanopartículas cobertas mostrado na Fig. 3.2(c). Em ambos painéis o nível de Fermi é fixado em zero e as estruturas de bandas foram calculadas próximo ao ponto Γ , nas direções $\Gamma - K$ e $\Gamma - M$	46

3.6	Bandas de energia, próximo ao ponto Γ , do sistema nanopartículas+grafeno mostrado na Fig. 3.2(a) para vários estados de carga: (a) descarregado; (b) carregado com um elétron adicional; (c) carregado com um buraco adicional.	47
3.7	Bandas de energia, próximo ao ponto Γ , do sistema nanopartículas+grafeno mostrado na Fig. 3.2(a) sob campos elétricos aplicados de (a) $E_z = 0$, (b) $E_z = -0,5V/\text{\AA}$ e (c) $E_z = 0,5V/\text{\AA}$.	48
3.8	Bandas de energia, próximo aos pontos M e K , (a) de uma supercélula 9x9 de grafeno isolada e (b) do sistema grafeno+nanopartículas cobertas mostrado na Fig. 3.2(b).	48
3.9	Cinco caminhos lineares distintos na primeira zona de Brillouin que inicia no ponto M e termina, respectivamente, nos pontos K , $K1$, $K2$, $K3$ e Γ .	49
3.10	Bandas de energia, próximo ao ponto M do sistema grafeno+nanopartículas mostrado na Fig. 3.2(b), ao longo dos caminhos indicados na figura anterior.	49
3.11	Arranjos de células unitárias (a) 6x6, (b) 9x9, (c) 12x12 de nanopartículas de Au_{38} não cobertas interagindo com uma camada de grafeno.	51
3.12	Supercélula constituída por uma nanopartícula de Au_{38} não coberta depositada sobre grafeno 9x9 e uma de suas imagens periódicas ao longo da direção $\hat{z}$.	52
3.13	Bandas de energia (a) das nanopartículas de Au_{38} não cobertas confinadas entre sucessivas camadas de grafeno; (b) da camada de grafeno 9x9 isolada com a mesma geometria (distorcida) que no caso anterior; (c) das nanopartículas não cobertas interagindo com uma camada de grafeno distorcida.	52
3.14	Bandas de energia das nanopartículas de Au_{38} não cobertas confinadas entre sucessivas camadas de grafeno obtidas dentro das aproximações (a) GGA e (b) LDA.	53
3.15	Bandas de energia (a) de uma supercélula 12x12 de grafeno isolado e (b) do sistema grafeno+aglomerados de ouro, mostrado na Fig. 3.11(c).	54
3.16	Bandas de energia (a) de uma supercélula 6x6 de grafeno isolado e (b) do sistema grafeno+aglomerados de ouro, mostrado na Fig. 3.11(a).	55
4.1	Diagrama esquemático de um dispositivo de bicamadas de grafeno sob uma tensão de gate.	56
4.2	Quatro tipos de modos de interação entre duas camadas de grafeno: (a) tipo I (Bernal), (b) tipo II, (c) tipo III e (d) tipo IV. Os átomos pretos estão na camada superior e os átomos cinza estão na camada inferior da bicamada de grafeno.	58

4.3	Estrutura de bandas da célula unitária da bicamada de grafeno do tipo I (a) descarregado, (b) carregado com um elétron adicional e (c) carregado com um buraco adicional. Em ambos painéis, o nível de Fermi é fixado em zero.	59
4.4	Estrutura de bandas da célula unitária da bicamada de grafeno neutra do tipo: (a) II, (b) III e (c) IV. Em ambos painéis, o nível de Fermi é fixado em zero.	59
4.5	Célula unitária do sistema composto de nanopartículas de $\text{Au}_{38}(\text{CH}_3\text{S})_{24}$ depositadas sobre uma bicamada de grafeno, comensurável com uma supercélula 9x9.	60
4.6	Estrutura de bandas: (a) da supercélula 9x9 da bicamada de grafeno do tipo I isolada, (b) do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo I.	61
4.7	Estrutura de bandas do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo I, comensurável com uma supercélula 9x9, carregado com: (a) um, (b) cinco ou (c) dez elétrons adicionais.	62
4.8	Estrutura de bandas do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo I, comensurável com uma supercélula 9x9, carregado com: (a) um, (b) cinco ou (c) dez buracos adicionais.	62
4.9	Estrutura de bandas: (a) da supercélula da bicamada de grafeno do tipo II neutra, (b) do sistema nanopartículas + bicamada do tipo II neutro, (c) do sistema nanopartículas + bicamada do tipo II carregado com um elétron e (d) do sistema nanopartículas + bicamada do tipo II carregado com um buraco extra.	64
4.10	Estrutura de bandas: (a) da supercélula 9x9 da bicamada de grafeno do tipo III isolada e (b) do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo III.	66
4.11	Estrutura de bandas do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo III, comensurável com uma supercélula 9x9, carregado com: (a) um, (b) cinco ou (c) dez elétrons adicionais.	66
4.12	Estrutura de bandas do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo III, comensurável com uma supercélula 9x9, carregado com: (a) um, (b) cinco ou (c) dez buracos adicionais.	67
4.13	Estrutura de bandas: (a) da supercélula 9x9 da bicamada de grafeno do tipo IV isolada e (b) do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo IV.	68

4.14	Estrutura de bandas do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo IV, comensurável com uma supercélula 9x9, carregado com: (a) um, (b) cinco ou (c) dez elétrons adicionais.	69
4.15	Estrutura de bandas do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo IV, comensurável com uma supercélula 9x9, carregado com: (a) um, (b) cinco ou (c) dez buracos adicionais.	69
5.1	Ilustração esquemática do experimento: um nanotubo no topo de uma camada de óxido de silício é carregado através do contato com uma ponta de AFM a uma tensão V_{INJ} , enquanto é pressionada com uma força F por unidade de comprimento controlada.	73
5.2	(a) Dependência da quantidade $Fd^{3/2}(2R)^{-1/2}$ com o parâmetro $s = 1 - h/d$. (b) Altura aparente h de vários nanotubos em função da força compressiva F	73
5.3	Visão (a) frontal e (b) lateral do nanotubo de carbono (10,0) relaxado. . .	74
5.4	(a) Célula unitária do tubo livre (10,0). (b) Estrutura de bandas da célula unitária.	74
5.5	Repetição periódica, ao longo do tubo e ao longo do eixo da compressão, da célula unitária do nosso sistema composto: (a) Au(111)/tubo(10,0) e (b) C-diamante(111)/tubo(10,0).	76
5.6	O sistema Au(111)/tubo(10,0) para os seguintes parâmetros de achatamento: (a) $s=0,11$; (b) $s=0,25$ e (c) $s=0,39$. Nessa ilustração, h é a separação entre as camadas medianas das superfícies de ouro, h' é a separação entre as camadas da superfície de ouro mais próximas do tubo e d é a altura aparente do nanotubo.	77
5.7	Estrutura de bandas do sistema Au/tubo para os graus de achatamento: (a) $s = 0,11$; (b) $s = 0,25$ e (c) $s = 0,39$. O nível de Fermi é fixado em zero.	77
5.8	Estrutura de bandas dos nanotubos comprimidos isolados para os graus de achatamento: (a) $s = 0,11$; (b) $s = 0,25$ e (c) $s = 0,39$. O nível de Fermi é fixado em zero.	78
5.9	Densidade de estados do sistema Au(111)/tubo(10,0) projetada nos átomos de carbono para os parâmetros de achatamento: (a) $s = 0,39$; (b) $s = 0,25$ e (c) $s = 0,11$ (À direita). Densidade de estados total do nanotubo isolado para os graus de achatamento: (d) $s = 0,39$; (e) $s = 0,25$ e (f) $s = 0,11$ (À esquerda), em comparação com a densidade de estados total do tubo livre (g). A linha tracejada indica o nível de Fermi de cada sistema.	79

5.10	O sistema C-diamante(111)/tubo(10,0) para os seguintes parâmetros de achatamento: (a) $s=0,20$; (b) $s=0,31$ e (c) $s=0,46$. Nessa ilustração, h é a separação entre as camadas medianas das superfícies de diamante, h' é a separação entre as camadas da superfície de diamante mais próximas do tubo e d é a altura aparente do nanotubo.	82
5.11	Estrutura de bandas do sistema C-diamante/tubo para os graus de achatamento: (a) $s = 0,20$; (b) $s = 0,31$ e (c) $s = 0,46$. O nível de Fermi é fixado em zero.	82
5.12	Estrutura de bandas dos nanotubos comprimidos isolados para os graus de achatamento: (a) $s = 0,20$; (b) $s = 0,31$ e (c) $s = 0,46$. O nível de Fermi é fixado em zero.	83
5.13	Densidade de estados do sistema C-diamante(111)/tubo(10,0) projetada nos átomos de carbono para os parâmetros de achatamento: (a) $s = 0,46$, (b) $s = 0,31$ e (c) $s = 0,20$ (À direita). Densidade de estados total do nanotubo isolado para os graus de achatamento: (d) $s = 0,46$, (e) $s = 0,31$ e (f) $s = 0,20$ (À esquerda), em comparação com a densidade de estados total do tubo livre (g). A linha tracejada indica o nível de Fermi de cada sistema.	84
5.14	Representação esquemática da simulação do experimento.	86
5.15	Gráfico das curvas $F_z/l \times d$ (teórico) e $F_z/l \times d'$ (simulação do experimento) dos sistemas: (a) Au(111)/tubo(10,0) e (b) C-diamante(111)/tubo(10,0). As linhas tracejadas (representando os dados teóricos) e as linhas pontilhadas (representando os dados via simulação do experimento) exibem o melhor ajuste linear para os pontos encontrados.	88
6.1	Imagens LEED de (a) W(110), (b) W(110)/ Ni(111), (c) W(110)/ Ni(111)/ grafeno e (d) do sistema obtido depois da intercalação de 2 monocamadas de Fe sob a monocamada de grafeno sobre Ni(111).	92
6.2	Estruturas dos cristais de (a) ferro BCC e (b) níquel FCC.	93
6.3	Zonas de Brillouin do (a) Ni FCC e (b) Fe BCC. Bandas de energia dos cristais (c) FCC do níquel e (d) BCC do ferro, para os pontos-k correspondentes da zona de cada um. A energia de Fermi de cada sistema é fixada em zero.	95
6.4	Réplica 5x5 da superfície de Ni(111), vista (a) frontalmente e (b) em perspectiva.	95
6.5	Estrutura de bandas da superfície de Ni(111), com 11 camadas: (a) spin up e (b) spin down. A energia de Fermi é fixada em zero.	96

6.6	Superfícies de Fe(111) composta de: (a) uma, (b) duas, (c) três e (d) quatro camadas.	97
6.7	Estrutura de bandas (spin up) para: (a) uma, (b) duas, (c) três e (d) quatro camadas da superfície de Fe(111). O nível de Fermi é fixado em zero. . . .	97
6.8	Estrutura de bandas (spin down) para: (a) uma, (b) duas, (c) três e (d) quatro camadas da superfície de Fe(111). O nível de Fermi é fixado em zero. . . .	98
6.9	(a) Superfície de Fe(110) alongada contendo uma camada. (b) Superfície de Fe(110) perfeita.	98
6.10	Superfícies de Fe(110) alongadas contendo: (a) duas, (b) três e (c) quatro camadas.	99
6.11	Estrutura de bandas (a) up e (b) down da superfície de Fe(110) alongada para duas camadas. Estrutura de bandas (c) up e (d) down para três camadas. Estrutura de bandas (e) up e (f) down para quatro camadas de Fe(110) alongada. A energia de Fermi é fixada em zero.	100
6.12	Três possíveis modelos com simetria $3m$ para a interface Ni(111)/grafeno: hcp-fcc (modelo A), top-hcp (modelo B) e top-fcc (modelo C).	101
6.13	Estrutura otimizada da interface Ni(111)/grafeno para o (a) modelo C (top-fcc) e (b) modelo A (hcp-fcc). Uma visão superior da folha de grafeno sobre o substrato de Ni(111) para os modelos C (c) e A (d).	102
6.14	Bandas de energia (spin up) da interface Ni(111)/grafeno para o (c) modelo C (top-fcc) e (d) modelo A (hcp-fcc), em comparação com as bandas de energia dos sistemas isolados: (a) Ni(111) e (b) grafeno. A energia de Fermi de cada sistema é fixada em zero.	104
6.15	Bandas de energia (spin down) da interface Ni(111)/grafeno para o (c) modelo C (top-fcc) e (d) modelo A (hcp-fcc), em comparação com as bandas de energia dos sistemas isolados: (a) Ni(111) e (b) grafeno. A energia de Fermi de cada sistema é fixada em zero.	104
6.16	Densidade de estados projetada nos átomos de C da interface Ni(111)/grafeno para: (a) o modelo A (hcp-fcc) e (b) o modelo C (top-fcc), em comparação com a densidade de estados total do grafeno (c). A linha tracejada horizontal indica a separação dos estados eletrônicos up (curva acima da linha) e down (curva abaixo da linha) e a linha tracejada vertical indica o nível de Fermi de cada sistema.	105

6.17	Réplica 5x5 da célula unitária da hetero-estrutura Ni(111)/Fe(111)/grafeno para (a) $n_{Fe} = 1$, (b) $n_{Fe} = 2$, (c) $n_{Fe} = 3$ e (d) $n_{Fe} = 4$ camadas de Fe(111) intermediando a superfície de Ni(111) e a monocamada de grafeno. Nessa ilustração os átomos de Ni são representados pela cor vermelha, os átomos de Fe pela cor amarela e os átomos de C pela cor cinza.	107
6.18	Estrutura de bandas (spin up): (a) de uma camada isolada de Fe(111), (b) da célula unitária do grafeno, (c) da interface Ni(111)/grafeno (modelo C) e (d) da hetero-estrutura Ni(111)/1-Fe(111)/grafeno para uma camada de Fe(111). A energia de Fermi de cada sistema é fixada em zero.	109
6.19	Estrutura de bandas (spin down): (a) de uma camada isolada de Fe(111), (b) da célula unitária do grafeno, (c) da interface Ni(111)/grafeno (modelo C) e (d) da hetero-estrutura Ni(111)/1-Fe(111)/grafeno para uma camada de Fe(111). A energia de Fermi de cada sistema é fixada em zero.	110
6.20	Densidade de estados projetada nos átomos de: (a) ferro e (b) carbono da hetero-estrutura Ni(111)/1-Fe(111)/grafeno. (c) Densidade de estados total do grafeno. A linha tracejada horizontal indica a separação dos estados eletrônicos up (curva acima da linha) e down (curva abaixo da linha); a linha tracejada vertical indica o nível de Fermi de cada sistema e as linhas pontilhadas verticais indicam a localização das duas bandas de energia que originam o pseudo-gap na dispersão do grafeno na hetero-estrutura Ni(111)/1-Fe(111)/grafeno.	111
6.21	Estrutura de bandas (spin up): (a) de duas camadas isoladas de Fe(111), (b) da hetero-estrutura Ni(111)/2-Fe(111)/grafeno, (c) de três camadas isoladas de Fe(111), (d) da hetero-estrutura Ni(111)/3-Fe(111)/grafeno, (e) de quatro camadas isoladas de Fe(111) e (f) da hetero-estrutura Ni(111)/4-Fe(111)/grafeno. A energia de Fermi de cada sistema é fixada em zero. . .	112
6.22	Estrutura de bandas (spin down): (a) de duas camadas isoladas de Fe(111), (b) da hetero-estrutura Ni(111)/2-Fe(111)/grafeno, (c) de três camadas isoladas de Fe(111), (d) da hetero-estrutura Ni(111)/3-Fe(111)/grafeno, (e) de quatro camadas isoladas de Fe(111) e (f) da hetero-estrutura Ni(111)/4-Fe(111)/grafeno. A energia de Fermi de cada sistema é fixada em zero. . .	113
6.23	Densidade de estados projetada nos átomos de carbono das hetero-estruturas: (a) Ni(111)/2-Fe(111)/grafeno, (c) Ni(111)/3-Fe(111)/grafeno e (d) Ni(111)/4-Fe(111)/grafeno. A linha tracejada horizontal indica a separação dos estados eletrônicos up (curva acima da linha) e down (curva abaixo da linha) e a linha tracejada vertical indica o nível de Fermi de cada sistema.	114

6.24	Réplica 5x5 da célula unitária da hetero-estrutura Ni(111)/Fe(110)/grafeno para (a) $n_{Fe} = 2$, (b) $n_{Fe} = 3$ e (c) $n_{Fe} = 4$ camadas de Fe(110) alongada intermediando a superfície de Ni(111) e a monocamada de grafeno.	114
6.25	Estrutura de bandas (spin up): (a) de duas camadas isoladas de Fe(110) alongada, (b) da hetero-estrutura Ni(111)/2-Fe(110)/grafeno, (c) de três camadas isoladas de Fe(110) alongada, (d) da hetero-estrutura Ni(111)/3-Fe(110)/grafeno, (e) de quatro camadas isoladas de Fe(110) alongada e (f) da hetero-estrutura Ni(111)/4-Fe(110)/grafeno. A energia de Fermi de cada sistema é fixada em zero.	116
6.26	Estrutura de bandas (spin down): (a) de duas camadas isoladas de Fe(110) alongada, (b) da hetero-estrutura Ni(111)/2-Fe(110)/grafeno, (c) de três camadas isoladas de Fe(110) alongada, (d) da hetero-estrutura Ni(111)/3-Fe(110)/grafeno, (e) de quatro camadas isoladas de Fe(110) alongada e (f) da hetero-estrutura Ni(111)/4-Fe(110)/grafeno. A energia de Fermi de cada sistema é fixada em zero.	117
6.27	Densidade de estados projetada nos átomos de carbono das hetero-estruturas: (a) Ni(111)/2-Fe(110)/grafeno, (c) Ni(111)/3-Fe(110)/grafeno e (d) Ni(111)/4-Fe(110)/grafeno. A linha tracejada horizontal indica a separação dos estados eletrônicos up (curva acima da linha) e down (curva abaixo da linha) e a linha tracejada vertical indica o nível de Fermi de cada sistema.	118
6.28	Variação da energia de formação E_f das hetero-estruturas Ni(111)/ Fe(111)/ grafeno e Ni(111)/ Fe(110)/ grafeno em função do números de camadas de Fe depositadas.	118

Capítulo 1

Introdução

Carbono é a matéria prima para a vida e a base de toda química orgânica. Por causa da flexibilidade de suas ligações, sistemas à base de carbono mostram um número grande de estruturas diferentes com uma variedade igualmente imensa de propriedades físicas. Estas propriedades físicas são, em parte, o resultado da dimensionalidade destas estruturas. Entre sistemas contendo apenas átomos de carbono, o grafeno, um alótropo bidimensional de carbono, desenvolve um papel importante já que ele é a base para o entendimento das propriedades eletrônicas de outros alótropos. Grafeno é constituído de átomos de carbono arranjados em uma estrutura tipo *favo de mel* construída a partir de hexágonos como mostra a Fig. 1.1.

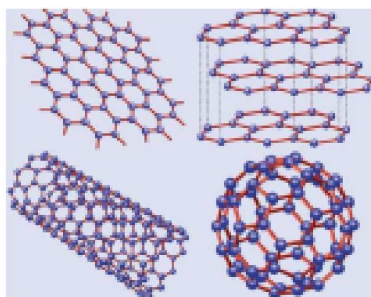


Figura 1.1: Nanoestruturas de carbono: grafeno (no topo à esquerda), grafite (no topo à direita), nanotubo de carbono (abaixo à esquerda) e fulereno (C_{60}) (abaixo à direita).

Fulerenos [1] são moléculas onde os átomos de carbono são arranjados esfericamente, e portanto, do ponto de vista físico, são objetos zero-dimensionais com estados de energia discretos. Fulerenos podem ser construídos teoricamente a partir do grafeno com a introdução de pentágonos (que criam defeitos de curvatura positiva). Nanotubos de carbono [2, 3] são construídos através do enrolamento da folha de grafeno ao longo de uma dada direção, contendo apenas hexágonos, e portanto, podem ser tratados como objetos unidimensionais. Grafite consiste de folhas de grafeno empilhadas que são fracamente acopladas por forças de van der Waals. Embora o grafeno seja a “matéria prima” para todos esses alótropos, ele só foi isolado 440 anos depois da descoberta do grafite na era da escrita [4]. A razão é que, primeiro, ninguém esperava que o grafeno existisse no

estado livre e, segundo, nenhuma ferramenta experimental existia na época para procurar por filmes finos de uma camada [5]. O grafeno foi eventualmente identificado devido ao efeito ótico que ele criou no topo de um dado substrato de SiO_2 [4] que permitiu sua observação com um microscópio ótico simples [6, 7, 8]. Portanto, monocamadas de grafeno são relativamente simples de fazer, mas não é fácil encontrá-las.

A diversidade estrutural do grafeno é refletida nas suas propriedades eletrônicas. A hibridização sp^2 entre um orbital s e dois orbitais p conduz a uma estrutura planar trigonal com uma formação de uma ligação σ entre átomos de carbono separados por 1,42 Å. Devido ao princípio de Pauli, estas bandas σ têm uma camada ocupada, e portanto, formam uma banda de valência profunda. O terceiro orbital p não hibridizado, o qual é perpendicular à estrutura planar, pode se ligar com orbitais equivalentes em átomos de carbono vizinhos, conduzindo à formação de uma banda π . Como cada orbital p tem um elétron extra, a banda π possui meia ocupação.

Estudos de estrutura de bandas contemporâneos [9] mostraram que o grafeno é um semimetal com excitações eletrônicas não-usuais, correspondendo a uma dispersão linear, conhecidas como elétrons de Dirac. P. R. Wallace em 1946 foi o primeiro que escreveu sobre a estrutura de bandas do grafeno e mostrou o comportamento semimetálico não-usual neste material [9]. Na época, o pensamento de uma estrutura puramente bidimensional não era realidade e os estudos de grafeno feitos por Wallace serviram como um ponto inicial para estudar grafite.

O controle das propriedades do grafeno podem ser estendidas em novas direções permitindo a criação de sistemas à base de grafeno com propriedades supercondutoras e magnéticas [10]. Embora o campo do grafeno esteja apenas no começo, as possibilidades tecnológicas e científicas deste novo material parecem ser imensas. O entendimento e o controle das propriedades desse material podem abrir portas para uma nova fronteira no setor da eletrônica.

Algumas propriedades do grafeno

A estrutura hexagonal do grafeno pode ser vista como uma rede triangular com uma base de dois átomos por célula unitária (Fig. 1.2). Os vetores da rede real podem ser escritos como:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1), \quad (1.1)$$

onde $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \approx 2,46 \text{ Å}$ é a constante de rede do grafeno. Os vetores da rede

recíproca são dados por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right), \quad (1.2)$$

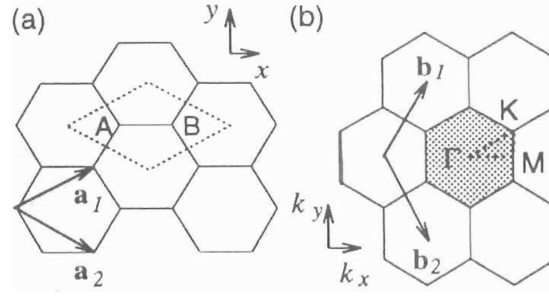


Figura 1.2: (a) Rede real e (b) rede recíproca do grafeno. Os vetores unitários da rede real $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são mostrados. A e B representam os dois sítios não-equivalentes do grafeno.

De particular interesse para a física do grafeno são os dois pontos K e K' não-equivalentes nas bordas da zona de Brillouin (BZ) do grafeno. Estes pontos são mais conhecidos como pontos de Dirac. Na Fig. 1.3, a dispersão de energia do grafeno é mostrada para toda a zona de Brillouin e o gráfico em destaque à direita mostra a dispersão eletrônica ao longo dos eixos de alta simetria (K - Γ - M - K) ao longo do perímetro do triângulo mostrado na Fig. 1.2(b). A metade superior da curva da dispersão eletrônica descreve a banda anti-ligante de energia π^* , e a metade inferior da curva é a banda ligante de energia π . A banda superior π^* e a banda inferior π são degeneradas nos pontos K 's no qual a energia de Fermi passa. Já que existem dois elétrons π por célula unitária, estes dois elétrons ocupam totalmente a banda inferior π . Um cálculo detalhado da densidade de estados eletrônicos no grafeno mostra que a densidade de estados no nível de Fermi é zero e portanto o grafeno é um semicondutor de gap-nulo. A existência de um gap nulo nos pontos K 's se origina a partir da restrição de simetria que os dois sítios de carbono A e B na rede hexagonal são equivalentes.

Baseado nesse material, grafeno, nós investigamos as propriedades estruturais e eletrônicas de algumas nanoestruturas de carbono (como monocamadas e bicamadas de grafeno interagindo com redes triangulares de nanopartículas de ouro funcionalizadas ou não, nanotubos de carbono semicondutores comprimidos por superfícies de ouro ou diamante e hetero-estruturas metálicas Ni/Fe/grafeno). Para isso, vamos primeiro fazer uma breve revisão sobre a metodologia empregada nessa tese. Apresentamos no *Capítulo 2* todos os métodos teóricos empregados neste trabalho. Neste capítulo nós desenvolvemos de forma

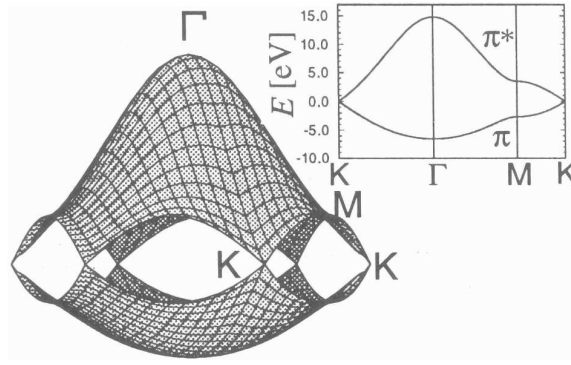


Figura 1.3: Dispersão eletrônica dos elétrons π do grafeno.

resumida a formulação de sistemas multieletrônicos, a aproximação de Born-Oppenheimer, o teorema variacional, a teoria do funcional da densidade, incluindo os teoremas de Hohenberg-Kohn, o formalismo de Kohn-Sham e algumas aproximações para o funcional de troca-correlação, a teoria de pseudopotenciais, o método LCAO e a implementação do método *ab-initio*.

No *Capítulo 3* apresentamos os resultados obtidos para uma rede de nanopartículas depositadas sobre grafeno, no qual investigaremos as modificações no estados eletrônicos do grafeno devido à deposição de uma rede triangular de nanopartículas de Au funcionalizadas ou não, com a abertura de minigaps e novos pontos tipo-Dirac na dispersão do grafeno. Investigaremos também o efeito de carga adicional e campo elétrico externo ao sistema nanopartículas+grafeno.

Apresentamos no *Capítulo 4* um estudo similar ao do capítulo anterior para a deposição de uma rede triangular de nanopartículas de ouro sobre bicamadas de grafeno para quatro tipos de empilhamento possíveis. Os diferentes tipos de arranjo da bicamada são explorados detalhadamente ao longo desse capítulo, mostrando como as propriedades eletrônicas da bicamada são alteradas dependendo do empilhamento dos planos de grafeno.

No *Capítulo 5* apresentamos os resultados obtidos para a compressão radial de um nanotubo zig-zag (10,0) por superfícies de Au(111) e C-diamante(111). Investigamos as condições necessárias para que ocorra uma transição semicondutor-metal no tubo quando este é comprimido, estimando a força necessária que deve ser aplicada pela ponta de um AFM, EFM ou STM para que ocorra a transição. Também faremos estimativas teóricas e por meio de simulação do experimento para o valor da constante de força do nanotubo para os dois sistemas: Au(111)/tubo(10,0) e C-diamante(111)/tubo(10,0).

Por último, apresentamos no *Capítulo 6* um estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas das hetero-estruturas Ni(111)/Fe(111)/grafeno e Ni(111)/Fe(110)/grafeno, mostrando valores calculados para as distâncias interplanares de equilíbrio, energia

de formação das hetero-estruturas e momentos magnéticos de spin dos átomos de Ni, Fe e C. As propriedades dos cristais e das superfícies isoladas de Ni e Fe também são investigadas, assim como as propriedades eletrônicas e magnéticas da interface de Ni(111)/ grafeno são investigadas para dois modelos possíveis para a localização dos átomos de C sobre o substrato de Ni.

Finalmente, apresentamos as conclusões gerais da tese e futuras perspectivas.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Sistemas Multieletrônicos

A equação de Schrödinger independente do tempo não-relativística [11] para uma molécula poliatômica [12] composta por N elétrons e M núcleos é:

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

onde $\hat{\mathcal{H}}$ é o operador hamiltoniano total da molécula na ausência de campos elétricos ou magnéticos, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda do sistema, $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ e $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. O hamiltoniano, em unidades atômicas, é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Aqui, A e B denotam os M núcleos, i e j denotam os N elétrons do sistema, Z_A e Z_B são os números atômicos dos núcleos A e B , M_A é a massa do núcleo A . A equação (2.2) pode ser escrita numa forma mais simplificada:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (2.3)$$

onde $\hat{T}_e$ é o operador energia cinética eletrônica, $\hat{T}_n$ é o operador energia cinética nuclear, $\hat{V}_{en}$ é o operador energia potencial referente à atração elétron-núcleo, $\hat{V}_{ee}$ é o operador energia potencial referente à repulsão elétron-elétron e $\hat{V}_{nn}$ é o operador energia potencial referente à repulsão núcleo-núcleo.

Existe um certo número de metodologias para tratar sistemas moleculares [13]. Uma das teorias mais usadas é a *teoria do orbital molecular*. A teoria do orbital molecular é uma

extensão das idéias de Bohr onde existe uma função de onda para cada elétron, conhecido como *orbital* e a composição destas forma a função de onda total dos N elétrons. Ela foi desenvolvida originalmente por Hartree, Slater, Roothaan e muitos outros, resultando no prêmio Nobel conferido a Robert S. Mulliken em 1966.

Então, seja $\psi_i(\vec{r}^\mu) = \psi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu)$ o orbital molecular (O. M.) onde (x^μ, y^μ, z^μ) representam as coordenadas do elétron μ e i indica o estado eletrônico. A consideração do spin resulta no spin-orbital molecular (S. O. M.), definido por:

$$\psi_i(q^\mu) = \psi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu)\xi(S^\mu) = \psi_i^\mu \xi^\mu, \quad (2.4)$$

onde:

$$\xi(S^\mu) = \begin{cases} \alpha(\mu) & \uparrow \\ \beta(\mu) & \downarrow \end{cases} \quad (2.5)$$

e q é a coordenada generalizada que engloba a coordenada espacial $\vec{r}$ e a coordenada de spin S .

Para estudar o caso geral de um sistema multieletrônico deve-se conhecer a forma apropriada da função de onda deste sistema com N elétrons que satisfaz o princípio de antissimetria (também conhecido como *princípio de exclusão de Pauli*). Primeiro, note que a forma funcional da função de onda total como o produto de spins-orbitais (onde cada spin-orbital é igual ao produto de uma função espacial e uma função de spin) é inapropriada já que a troca de qualquer par de elétrons não resulta no negativo da função de onda conforme diz o princípio de antissimetria:

$$\Psi = \psi_1^{(1)} \psi_2^{(2)} \cdots \psi_N^{(N)}. \quad (2.6)$$

Esta formulação da função de onda é conhecida como *produto de Hartree*. A conclusão da descrição do produto de Hartree é que a probabilidade de encontrar um elétron em um ponto particular no espaço é independente da probabilidade de encontrar qualquer outro elétron neste mesmo ponto no espaço. Na verdade, sabe-se que os movimentos dos elétrons são correlacionados. Além disso, o produto de Hartree assegura que elétrons específicos ocupem orbitais específicos, enquanto o princípio de antissimetria exige que os elétrons sejam indistinguíveis. Portanto, um determinante é a forma mais conveniente para escrever a função de onda multieletrônica que satisfaz o princípio de antissimetria. Em geral, se temos N elétrons em spin-orbitais $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$ então uma forma aceitável

da função de onda é:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1^{(1)} & \psi_2^{(1)} & \cdots & \psi_N^{(1)} \\ \psi_1^{(2)} & \psi_2^{(2)} & \cdots & \psi_N^{(2)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1^{(N)} & \psi_2^{(N)} & \cdots & \psi_N^{(N)} \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

O fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ da equação acima assegura que a função de onda total é normalizada. Esta forma funcional da função de onda é conhecida como *determinante de Slater* e é a forma mais simples de uma função de onda orbital que satisfaz o princípio de exclusão de Pauli, o qual postula que dois elétrons quaisquer não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos, ou seja, cada orbital espacial pode acomodar somente dois elétrons de spins opostos.

2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger pode ser simplificada se levarmos em conta as diferenças entre as massas do núcleo e do elétron. Esta é a hipótese básica da *separação de Born-Oppenheimer* [14], ou seja, a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena de forma que os núcleos não acompanham a rápida mudança dos elétrons e podem ser considerados fixos. Esta é uma boa aproximação na qual considera-se que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos.

Dentro desta aproximação, o termo de energia cinética nuclear $\hat{T}_n$ nas equações (2.2) e (2.3) é muito menor que os outros termos (pois $M_A \rightarrow \infty$) e portanto pode ser desprezado. Além disso, o termo de energia potencial devido a repulsão núcleo-núcleo $\hat{V}_{nn}$ é meramente uma constante. Então o hamiltoniano total do sistema molecular, dentro da *Aproximação de Born-Oppenheimer*, é dado por:

$$\hat{\mathcal{H}}_T = \hat{\mathcal{H}}_{ele} + \hat{V}_{nn}, \quad (2.8)$$

onde :

$$\hat{\mathcal{H}}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} \quad (2.9)$$

é o hamiltoniano eletrônico.

Uma das propriedades de $\hat{\mathcal{H}}_{ele}$ é que $[\hat{\mathcal{H}}_{ele}, \vec{R}] = 0$, o que significa que $\hat{\mathcal{H}}_{ele}$ e $\vec{R}$ podem ser diagonalizados simultaneamente e assim os autovalores do hamiltoniano eletrônico podem ser determinados para posições nucleares particulares $\vec{R}$, isto é

$$\hat{\mathcal{H}}_{ele}\Phi_i(\vec{r}; \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R})\Phi_i(\vec{r}; \vec{R}), \quad (2.10)$$

onde $\Phi_i(\vec{r}; \vec{R})$ é a função de onda eletrônica, tendo $\vec{R}$ como parâmetro, e $\varepsilon_i(\vec{R})$ é a respectiva energia eletrônica. A energia total da molécula poliatômica $E_i(\vec{R})$, autovalor de $\hat{\mathcal{H}}_T$ para a molécula com os núcleos fixos, inclui a constante de repulsão nuclear da seguinte forma :

$$E_i(\vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|}. \quad (2.11)$$

Um fato a observar é que a função de onda eletrônica e a respectiva energia eletrônica dependem parametricamente de $\vec{R}$. Assim, é possível expandir a função de onda completa $\psi(\vec{r}, \vec{R})$, usando o conjunto completo das autofunções de $\hat{\mathcal{H}}_{ele}$, sob a forma:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_i \phi_i(\vec{R})\Phi_i(\vec{r}; \vec{R}), \quad (2.12)$$

onde $\phi_i(\vec{R})$ é a função de onda nuclear que depende explicitamente de $\vec{R}$.

Para o movimento dos núcleos, mostra-se [12] que $E_i(\vec{R})$, que é função das coordenadas nucleares, é a energia potencial efetiva, obtida a partir da solução do hamiltoniano eletrônico (2.10), para o hamiltoniano nuclear, logo:

$$\hat{\mathcal{H}}_{nucl} = \hat{T}_n + E_i(\vec{R}), \quad (2.13)$$

de tal forma que a equação de Schrödinger independente do tempo para o movimento dos núcleos na molécula é dado por:

$$\hat{\mathcal{H}}_{nucl}\phi_i(\vec{R}) = \varepsilon\phi_i(\vec{R}). \quad (2.14)$$

A importância da *Aproximação de Born-Oppenheimer* é o desacoplamento dos movimentos nuclear e eletrônico, sendo este o primeiro passo em qualquer aplicação de mecânica quântica a moléculas e sólidos. A partir de agora, somente o problema eletrônico será considerado e os subscritos “*ele*” serão omitidos.

2.3 O Método Variacional

Com o método variacional é possível encontrarmos a energia aproximada para o estado fundamental de um sistema quântico que se deseja estudar, com hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$, desde que uma função de onda qualquer, que obedeça as condições de ortonormalização desse sistema quântico, seja dada. Isto pode ser feito através do princípio de que o valor esperado da hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$, em qualquer estado $|\psi\rangle$, é um limite superior para a energia exata do estado fundamental ε_0 , ou seja:

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq \varepsilon_0. \quad (2.15)$$

Se o estado $|\psi\rangle$, representando a função de onda do sistema, é normalizado, $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, obtemos $\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle \geq \varepsilon_0$. O sinal de igualdade é válido somente para a função de onda exata do estado fundamental.

Na prática, escolhe-se uma função de onda tentativa aceitável, dependente de certos parâmetros ajustáveis, e calcula-se $E[\psi]$. Assim, quando encontrarmos os parâmetros que minimizam (2.15), teremos a função de onda e a energia do estado fundamental aproximadas do sistema. O valor esperado do hamiltoniano será tão próximo de ε_0 , quanto mais próximo $|\psi\rangle$ for da função de onda exata do estado fundamental $|\psi_0\rangle$.

2.4 A Teoria do Funcional da Densidade

2.4.1 Introdução

A *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT) é uma teoria para a obtenção das propriedades do estado fundamental de sistemas multieletrônicos. A aplicação da Teoria do Funcional da Densidade em átomos, moléculas e sólidos vem crescendo bastante e desde a última década tem se mostrado o método mais eficiente para cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental. O sucesso desta teoria culminou com o Prêmio Nobel em Química em 1998, o qual foi concedido a Walter Kohn [15], o criador da DFT, e John Pople [16], o qual implementou a teoria em química computacional.

Conforme vimos anteriormente, a função de onda total $\Psi(\vec{r})$ é o objeto fundamental da mecânica quântica de tal forma que, se $\Psi(\vec{r})$ é conhecido, tem-se acesso a toda informação que pode ser conhecida sobre determinado estado do sistema. O problema é que a função de onda é uma quantidade que depende de $4N$ graus de liberdade espaciais ($3N$ graus espaciais e N graus de spin). Isto torna o tratamento computacional muito difícil. Assim,

ao invés, Pierre Hohenberg e Walter Kohn [17] sugeriram usar a densidade eletrônica do sistema $\rho(\vec{r})$ como objeto fundamental, sendo esta dependente somente de três graus de liberdade espaciais e portanto resultando em equações no espaço tridimensional associadas a $\rho(\vec{r})$ muito mais simples do que a equação de Schrödinger. A contribuição destes autores para a DFT foi enunciada por meio de dois teoremas em 1964. Posteriormente, um importante avanço na aplicabilidade da DFT foi feito em 1965 por W. Kohn e L. Sham [18]. Além disso, é útil lembrar que antes de 1964 as teorias na área da estrutura eletrônica da matéria eram baseadas em modelos cujo destaque será dado aos trabalhos de Thomas e Fermi em meados de 1920.

Assim, nas seções seguintes, serão vistos os *teoremas de Hohenberg-Kohn* e as *equações de Kohn-Sham*, incluindo comparações com as *equações de Thomas-Fermi*. Além disso, algumas aproximações para funcionais da densidade serão vistos em detalhe.

2.4.2 A Densidade Eletrônica

Em um sistema eletrônico, o número total de elétrons por unidade de volume em um dado estado é a densidade eletrônica total para este estado [19]. Tal quantidade é designada por $\rho(\vec{r})$ e ela é definida em termos da função de onda total como a integral múltipla sobre as coordenadas de spin de todos os elétrons e sobre todas as outras coordenadas espaciais, exceto em $\vec{r}$:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, s, s_2, \dots, s_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N ds \dots ds_N, \quad (2.16)$$

onde $\rho(\vec{r})$ determina a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons dentro do elemento de volume $d\vec{r}$ mas com spin arbitrário enquanto os outros $N - 1$ elétrons possuem posições e spins arbitrários no estado representado por Ψ . Claramente $\rho(\vec{r})$ é uma função positiva de três variáveis espaciais (x,y,z) com as propriedades de se anular no infinito e quando integrada sobre todo o volume gerar o número total de elétrons N :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0, \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (2.17)$$

Ao contrário da função de onda, a densidade eletrônica é um observável e pode ser medida experimentalmente por difração de elétrons. Uma de suas características importantes é que em qualquer posição de um átomo, $\rho(\vec{r})$ exibe um máximo com um valor finito, devido a força atrativa exercida pela carga positiva do núcleo. Porém, nestas posições o gradiente da densidade tem uma descontinuidade e um pico aparece. Este pico é uma consequência da singularidade na parte do hamiltoniano $-\frac{Z_A}{r_{iA}}$ quando $r_{iA} \rightarrow 0$. Atualmente, tem sido

reconhecido que as propriedades do pico estão intimamente relacionadas com a carga nuclear Z_A do núcleo A de acordo com:

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0, \quad (2.18)$$

onde $\bar{\rho}(\vec{r})$ é a média esférica de $\rho(\vec{r})$. Entre as outras propriedades da densidade, mencionamos seu decaimento exponencial assintótico para distâncias grandes de todos os núcleos, ou seja,

$$\rho(\vec{r}) \propto \exp[-2\sqrt{2I}|\vec{r}|], \quad (2.19)$$

onde I é o potencial exato da primeira ionização do sistema.

2.4.3 O Modelo de Thomas-Fermi

O *modelo de Thomas-Fermi* é um dos modelos mais antigos na área de estrutura eletrônica. Os primeiros trabalhos foram publicados independentemente por Thomas (1927) [20] e Fermi (1928) [21], originando a formulação conhecida como *aproximação de Thomas-Fermi* (*TF*). O trabalho de Thomas foi publicado em 1927 e era baseado em quatro hipóteses:

1. correções relativísticas são desprezíveis;
2. no átomo há um campo efetivo dado por um potencial v , dependente somente da distância r ao núcleo de carga nuclear Z (lembre-se que estamos utilizando unidades atômicas), tal que
$$\begin{cases} v \rightarrow 0 & \text{quando } r \rightarrow \infty \\ vr \rightarrow Z & \text{quando } r \rightarrow 0; \end{cases}$$
3. os elétrons estão distribuídos uniformemente num espaço de fase de dimensão seis. Cada par de elétrons ocupa um volume de h^3 , sendo h a constante de Planck;
4. o potencial v é determinado por si próprio pela carga nuclear e por sua distribuição eletrônica.

No centro da aproximação tomada por Thomas e Fermi está um modelo estatístico quântico de elétrons que considera somente a energia cinética enquanto as contribuições das interações núcleo-elétron e elétron-elétron são tratadas de uma forma completamente clássica. Em tal modelo, Thomas e Fermi obtiveram uma expressão muito simples para

a energia cinética baseada em um gás uniforme de elétrons, ou seja, um sistema fictício de densidade eletrônica constante.

Então considere um gás de elétrons livres confinados em uma caixa cúbica de lado $L = V^{1/3}$. No caso do elétron livre temos a solução da equação de Schrödinger dada por ondas planas

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.20)$$

com energia

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.21)$$

Impondo as condições de contorno:

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1 \quad (2.22)$$

obtém-se que $k_x = n_x 2\pi/L$, $k_y = n_y 2\pi/L$, $k_z = n_z 2\pi/L$, com n_x , n_y e n_z inteiros. Então, os vetores de onda permitidos são aqueles que no espaço dos $\vec{k}$ são dados por múltiplos de $2\pi/L$. Cada ponto $\vec{k}$ ocupa um volume $(2\pi/L)^3$, isto é,

$$\Omega_k = \frac{2\pi^3}{L}. \quad (2.23)$$

O volume total será o de uma esfera de raio k_F ,

$$\Omega_T = \frac{4}{3} \pi k_F^3. \quad (2.24)$$

Portanto, para o número total de elétrons N , considerando que cada estado $\vec{k}$ tenha elétrons com spin α e spin β , tem-se:

$$N = 2 \frac{\Omega_T}{\Omega_k} = \frac{k_F^3 V}{3\pi^2} \quad (2.25)$$

e a densidade eletrônica será dada por:

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (2.26)$$

Então, Thomas e Fermi calcularam a densidade de estados $D(\epsilon)$, ou seja, o número de estados por unidade de energia, e por meio de integração sobre todos os estados de energia, eles encontraram uma expressão para a energia cinética deste sistema não-interagente (gás de elétrons livres):

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.27)$$

A expressão (2.27) é conhecida como o *funcional energia cinética de Thomas-Fermi* [12]. Com isto, é útil lembrar que um *funcional* é uma regra para gerar um número a partir de uma função: digamos $F[f]$, onde f é uma função de uma ou mais variáveis. Ou seja, um *funcional* é uma função cuja variável é uma função e é usualmente escrita com o uso de colchetes. O diferencial de um funcional é a parte da diferença $F[f + df] - F[f]$ que depende de df linearmente. Por exemplo, se $f = f(x)$:

$$\delta F = \int \frac{\delta F[f]}{\delta f(x)} \delta f(x) dx, \quad (2.28)$$

de tal forma que a quantidade $\frac{\delta F[f]}{\delta f(x)}$ é a derivada funcional de F em relação a $f(x)$ no ponto x .

É importante ressaltar que esta foi a primeira idéia que teve-se a respeito da Teoria do Funcional da Densidade conhecida como *Aproximação da Densidade Local* (LDA). Nesta aproximação, propriedades eletrônicas são determinadas como funcionais da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ para um sistema eletrônico homogêneo (gás uniforme de elétrons).

A energia total de Thomas-Fermi é a soma da energia cinética dos elétrons, a atração núcleo-elétron e a repulsão elétron-elétron, ou seja,

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.29)$$

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r})d\vec{r} + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}}d\vec{r}_1d\vec{r}_2, \quad (2.30)$$

onde:

$$C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}, \quad r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|, \quad v(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} \quad (2.31)$$

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r})d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r}d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}}d\vec{r}_1d\vec{r}_2, \quad (2.32)$$

Este é o funcional energia da *teoria de Thomas-Fermi* de um átomo.

2.4.4 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

O modelo de Thomas-Fermi não gera bons resultados quando aplicado a átomos ou moléculas já que eles assumiram uma forma muito simplificada para a energia cinética, e os termos de troca e correlação eletrônica são desprezados. Porém, a situação muda com a publicação do artigo de Hohenberg e Kohn em 1964 [17]. Estes autores postularam dois teoremas fundamentais mostrando que a energia do estado fundamental e outras propriedades de um sistema são unicamente definidas pela densidade eletrônica. Além disso, Hohenberg e Kohn mostraram que o modelo de Thomas-Fermi pode ser considerado uma aproximação da teoria exata chamada *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT).

Vamos recordar que o hamiltoniano eletrônico de um sistema de muitos elétrons, dentro da Aproximação de Born-Oppenheimer, em unidades atômicas, é dado por:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}, \quad (2.33)$$

onde:

$$v(\vec{r}_i) = -\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}. \quad (2.34)$$

A equação (2.33) pode ser escrita de forma equivalente:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.35)$$

A energia de repulsão núcleo-núcleo V_{nn} é dada por:

$$V_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|}, \quad (2.36)$$

tal que a energia total do sistema W é igual a:

$$W = E + V_{nn}. \quad (2.37)$$

Através do método variacional pode-se determinar tanto a função de onda quanto a energia total do estado fundamental do sistema minimizando o funcional energia $E[\Psi]$ em relação a Ψ , ou seja,

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0. \quad (2.38)$$

Para um sistema de N elétrons, o potencial externo $v(\vec{r})$ fixa completamente o hamiltoniano eletrônico da equação (2.33). Então N e $v(\vec{r})$ determinam todas as propriedades do estado fundamental (não-degenerado) pois o potencial define a estrutura nuclear para um sistema, o qual junto com o número de elétrons determinam todas as propriedades eletrônicas. Porém, ao invés de N e $v(\vec{r})$, o 1º *teorema de Hohenberg-Kohn* postula o uso da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ como variável básica da DFT.

1º Teorema: *O potencial externo $v(\vec{r})$ é determinado pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, a menos de uma constante aditiva.*

Como $\rho(\vec{r})$ determina o número de elétrons, segue que $\rho(\vec{r})$ também determina a função de onda do estado fundamental Ψ e todas as outras propriedades eletrônicas do sistema. Ou seja, o número de elétrons N é definido como um funcional da densidade eletrônica através da expressão:

$$N[\rho] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.39)$$

Para provar o 1º *teorema de Hohenberg-Kohn* vamos usar o método de prova por contradição, ou seja, a prova por absurdo. Para isto, vamos supor que existem dois potenciais externos $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$, diferindo por mais de uma constante, que dão a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ para o estado fundamental. Com isto, teremos dois hamiltonianos $\hat{\mathcal{H}}$ e $\hat{\mathcal{H}}'$ e duas funções de onda normalizadas Ψ e Ψ' diferentes. Então, tomando Ψ' como uma função de onda tentativa para o problema $\hat{\mathcal{H}}$ temos:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}' + \hat{\mathcal{H}}' | \Psi' \rangle \quad (2.40)$$

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}' | \Psi' \rangle \quad (2.41)$$

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.42)$$

Considerando agora Ψ como uma função de onda tentativa para o problema $\hat{\mathcal{H}}'$ temos:

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}' - \hat{\mathcal{H}} + \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle \quad (2.43)$$

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}' - \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle \quad (2.44)$$

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.45)$$

Adicionando as equações (2.42) e (2.45) encontramos a seguinte expressão:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (2.46)$$

Note que isto é uma contradição matemática e portanto, não podem existir dois potenciais externos diferentes que gerem a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ para o estado fundamental. Então, $\rho(\vec{r})$ determina N e $v(\vec{r})$ e todas as propriedades do estado fundamental como, por exemplo, a energia cinética $T_e[\rho]$, a energia potencial $V[\rho]$ e a energia total $E[\rho]$. Assim, considerando $\rho_0(\vec{r})$ como a densidade eletrônica do estado fundamental pode-se resumir o 1º teorema de Hohenberg-Kohn como:

$$\rho_0 \Rightarrow \{N, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0. \quad (2.47)$$

A energia total eletrônica do estado fundamental, em termos de suas componentes, é dada por:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho]. \quad (2.48)$$

É conveniente neste ponto separar esta expressão de energia em partes que dependem do sistema, isto é, a energia potencial devido a atração núcleo-elétron, $V_{ne}[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}$, e em partes que são universais no sentido que sua forma é independente de N , R_A e Z_A :

$$E[\rho] = \underbrace{T[\rho] + V_{ee}[\rho]}_{\text{válido universalmente}} + \underbrace{\int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}}_{\text{dependente do sistema}}. \quad (2.49)$$

Colocando as partes independentes do sistema dentro de uma nova quantidade, o *Funcional de Hohenberg-Kohn* $F_{HK}[\rho]$, chega-se em:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.50)$$

que define $F_{HK}[\rho]$. Em outras palavras, o funcional de Hohenberg-Kohn é construído a partir do valor esperado da soma dos operadores energia cinética e repulsão elétron-elétron com a função de onda do estado fundamental Ψ (isto é, Ψ é, entre todas as funções de onda que geram ρ , a única que gera a menor energia),

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (2.51)$$

Uma vez que se tem uma forma explícita (aproximada ou exata) para $F_{HK}[\rho]$, pode-se aplicar este método para qualquer sistema já que ele é um *funcional universal* de $\rho(\vec{r})$ e portanto, válido para qualquer sistema coulombiano. Se $F_{HK}[\rho]$ fosse conhecido exatamente a equação de Schrödinger estaria resolvida, não aproximadamente, mas exatamente. Infelizmente, até agora não foi encontrada uma forma explícita exata para $F_{HK}[\rho]$, que contém os funcionais energia cinética $T[\rho]$ e interação elétron-elétron $V_{ee}[\rho]$, sendo que a forma explícita de ambos funcionais também é completamente desconhecida. Porém, a parte clássica de $V_{ee}[\rho]$, denominada de interação coulombiana ou *energia de Hartree* $J[\rho]$, já é bem conhecida

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho]. \quad (2.52)$$

$E_{ncl}[\rho]$ é a contribuição não-clássica da interação elétron-elétron contendo todos os efeitos de correção de auto-interação, correlações eletrônicas (ou de *Coulomb*) e de troca (ou *exchange*). O maior desafio da DFT é encontrar expressões explícitas para os funcionais ainda desconhecidos, isto é, $T[\rho]$ e $E_{ncl}[\rho]$.

Até este ponto, deve-se notar que a densidade do estado fundamental determina unicamente o operador hamiltoniano, o qual caracteriza todos estados do sistema, ou seja, estados fundamental e excitado. Embora todas as propriedades de todos os estados são determinados formalmente pela densidade do estado fundamental, é necessário o conhecimento de outros funcionais além de $F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}$, o qual é o funcional construído para gerar E_0 mas não propriedades de estados excitados eletronicamente. Além disso, somente a densidade eletrônica do estado fundamental contém a informação a respeito das posições e cargas do núcleo, permitindo assim a obtenção do potencial externo; a densidade de um estado excitado não pode ser usada.

Conforme vimos até agora, a densidade do estado fundamental é, em princípio, suficiente para obter todas as propriedades de interesse. Porém, é necessário estarmos certos que uma certa densidade é realmente a densidade do estado fundamental que estamos procurando. Uma prescrição formal de como resolver este problema está contida no 2º *teorema de Hohenberg-Kohn*. Este teorema postula que $F_{HK}[\rho]$, o funcional que gera a energia do estado fundamental do sistema, gera a menor energia se e somente se a densidade inicial (ou densidade tentativa) é a densidade do estado fundamental exata ρ_0 . Tal teorema fornece o método variacional de energia aplicado ao sistema.

2º Teorema : Para uma densidade tentativa $\tilde{\rho}(\vec{r})$, tal que $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} = N$, então:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}], \quad (2.53)$$

onde $E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + V_{ne}[\tilde{\rho}]$ é o funcional energia.

Para provar este teorema, vamos considerar $\tilde{\rho}(\vec{r})$ como uma densidade tentativa para o problema de interesse tendo potencial $v(\vec{r})$, hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ e função de onda $\tilde{\Psi}$:

$$E[\tilde{\rho}] = \langle \tilde{\Psi} | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{\Psi} \rangle = F_{HK}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} \geq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E_0[\rho] \quad (2.54)$$

Ou seja, em outras palavras isto significa que para qualquer densidade tentativa $\tilde{\rho}(\vec{r})$ que satisfaça as propriedades para que seja uma densidade válida, a energia total obtida do funcional dada pela equação (2.48) representa um estado ligado de energia superior a energia exata do estado fundamental E_0 .

Vamos resumir o que temos mostrado até agora. Primeiro, todas as propriedades de um sistema definido por um potencial externo $v(\vec{r})$ são determinadas pela densidade do estado fundamental. Em particular, a energia do estado fundamental associada com uma densidade ρ é calculada através do funcional $F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}$. Segundo, este funcional atinge seu valor mínimo em relação a todas densidades permitidas se e somente se a densidade tentativa inicial é igual a densidade exata do estado fundamental, isto é, para $\tilde{\rho}(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$. Naturalmente, a aplicabilidade deste método variacional é limitado a energia do estado fundamental já que a propriedade que E_0 é a menor energia possível do sistema é explicitamente usada. Portanto, não podemos transferir diretamente esta estratégia para o problema de determinar energias e propriedades de estados excitados eletronicamente. Além disso, é por este fato que a Teoria do Funcional da Densidade é uma teoria exata apenas para o estado fundamental.

2.4.5 O formalismo de Kohn-Sham

Na seção anterior, vimos que os teoremas de Hohenberg-Kohn postulam que existe uma densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ capaz de fornecer a energia total E_0 e todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental. Porém, estes teoremas não fornecem informações de como o funcional que gera a energia total do estado fundamental deve ser construído. Ou seja, os cálculos são tão difíceis quanto antes e os teoremas de Hohenberg-Kohn não dão nenhuma dica de que tipo de aproximação deve ser usada para os funcionais desconhecidos.

Para resolver este problema, Kohn e Sham [18], em 1965, sugeriram uma forma de como os funcionais desconhecidos, isto é, $T[\rho]$ e $E_{nc}[\rho]$, podem ser aproximados. O *formalismo de Kohn-Sham* deve seu sucesso e popularidade ao fato que ele não trabalha exclusivamente em termos da densidade eletrônica, mas também usa um tipo especial de função de onda de um elétron conhecida como *orbital*. Vejamos agora, com detalhe, como isto é feito.

Kohn e Sham introduziram o conceito de um sistema de referência não-interagente, mas

com densidade eletrônica total igual a densidade do sistema real interagente, construído a partir de um conjunto de *orbitais*, tal que a maior parte da energia cinética pode ser calculada com boa exatidão. O restante é somado com as contribuições não-clássicas da repulsão elétron-elétron—as quais são também desconhecidas, mas usualmente são pequenas. Por este método, uma quantidade maior de termos é calculada exatamente, restando apenas uma pequena parte da energia total para ser determinada por um funcional aproximado.

A energia total do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons pode ser obtida como o mínimo do funcional energia

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.55)$$

com

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho], \quad (2.56)$$

onde o funcional universal $F_{HK}[\rho]$ contém as contribuições individuais da energia cinética, a interação coulombiana clássica e a parte não-clássica devido à correção de auto-interação, efeitos de troca (isto é, antissimetria) e correlação eletrônica. Destes termos somente $J[\rho]$ é conhecido, enquanto as formas explícitas das outras duas contribuições permanecem um mistério.

Kohn e Sham consideraram um sistema de referência não-interagente com o hamiltoniano eletrônico total dado por:

$$\hat{\mathcal{H}}_S = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_S(\vec{r}_i), \quad (2.57)$$

cujo hamiltoniano de um elétron pode ser identificado por meio da equação (2.57) como:

$$\hat{h}_S = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_S(\vec{r}). \quad (2.58)$$

Note que na equação (2.57) não existem termos de repulsão elétron-elétron, sendo que a densidade eletrônica do estado fundamental é exatamente igual a ρ . Para este sistema, a função de onda exata do estado fundamental terá a forma de um *determinante de Slater*, conforme vimos anteriormente,

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^1 & \psi_2^1 & \cdots & \psi_N^1 \\ \psi_1^2 & \psi_2^2 & \cdots & \psi_N^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1^N & \psi_2^N & \cdots & \psi_N^N \end{vmatrix} \quad (2.59)$$

onde os ψ_i 's são os N orbitais de Kohn-Sham. Estes orbitais são obtidos por meio de uma equação de autovalores para um elétron dada por:

$$\hat{h}_S \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_S(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (2.60)$$

A conexão deste sistema artificial com o real é estabelecida através da escolha do potencial efetivo v_S tal que a densidade resultante da soma do módulo do quadrado dos orbitais ψ_i 's seja igual a densidade do estado fundamental do sistema real de elétrons interagentes, ou seja,

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}). \quad (2.61)$$

Kohn e Sham compreenderam que não podiam determinar exatamente a energia cinética através de um funcional explícito e por isto deviam ser um pouco menos ambiciosos, concentrando-se assim no cálculo da maior parte possível da energia cinética real exata. O restante é tratado de uma forma aproximada. Então, a energia cinética exata do sistema de referência não-interagente, com a mesma densidade do sistema real interagente, é dada por:

$$T_S[\rho] = \langle \Psi_S | \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \Psi_S \rangle \quad (2.62)$$

$$T_S[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle. \quad (2.63)$$

Naturalmente, a energia cinética não-interagente não é igual a energia cinética real do sistema interagente, mesmo se os sistemas compartilham a mesma densidade, isto é, $T_S \neq T$. Então, Kohn e Sham introduziram a seguinte separação do funcional $F_{HK}[\rho]$

$$F_{HK}[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (2.64)$$

onde E_{XC} , a energia de troca e correlação (ou energia de exchange-correlação), é definida através da equação (2.64) como:

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (2.65)$$

A parte residual da energia cinética real, T_C , a qual não está incluída em T_S , é simplesmente adicionada às contribuições eletrostáticas não-clássicas. Em outras palavras, a energia de

troca e correlação E_{XC} é o funcional que contém tudo que é desconhecido, ou seja, toda a parte que não sabemos expressar explicitamente como um funcional exato da densidade eletrônica. E_{XC} contém os efeitos de troca e correlação, as quais são contribuições à energia potencial do sistema, mas também uma parte restante da energia cinética real.

Kohn e Sham ainda precisavam encontrar uma forma de como determinar unicamente os orbitais no sistema de referência não-interagente. Em outras palavras, eles precisavam definir o potencial v_S tal que a função de onda total Ψ_S fosse igual a um único determinante de Slater caracterizado exatamente pela mesma densidade do que o sistema real. Para resolver este problema, Kohn e Sham escreveram uma expressão para a energia do sistema real interagente em termos da separação descrita pela equação (2.64):

$$\begin{aligned}
E[\rho] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + V_{ne}[\rho] \\
&= T_S[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\psi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\
&\quad + E_{XC}[\rho] + \sum_i^N \int v(\vec{r}_1) |\psi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1.
\end{aligned} \tag{2.66}$$

O único termo que não possui nenhuma forma explícita é o desconhecido E_{XC} . Recorde que o potencial externo $v(\vec{r})$ é conhecido e para o caso de sistemas poliatômicos (como moléculas) este potencial é igual à atração núcleo-elétron, ou seja,

$$v(\vec{r}_i) = - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}}, \tag{2.67}$$

onde o índice A está associado aos núcleos e o índice i está associado aos elétrons.

Então, o problema de encontrar a energia do estado fundamental é resolvido através do método variacional. Assim, $\delta E[\rho] = 0$ quando são feitas pequenas variações arbitrárias em $\rho(\vec{r})$, sujeita à restrição $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$. A busca variacional pelo mínimo de $E[\rho]$ pode também ser efetuada de forma equivalente no espaço dos orbitais $\{\psi_i\}$. Dessa forma, utilizando-se do método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange e da equação (2.16), o problema resume-se em encontrar os extremos da Lagrangiana $L[\{\psi_i(\vec{r}_1)\}]$ dada por:

$$L[\{\psi_i\}] = E[\rho] - \sum_i^N \sum_j^N \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r}, \tag{2.68}$$

onde $E[\rho]$ é o funcional de ψ_i mostrado acima e ε_{ij} são os multiplicadores de Lagrange para os vínculos de ortonormalidade. Então, para $E[\rho]$ ser um mínimo, é necessário que

$$\frac{\delta L}{\delta \psi_i^*} = 0. \quad (2.69)$$

As equações resultantes são:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \right] \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad e \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.70)$$

ou seja,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}_1) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (2.71)$$

Comparando esta equação com as equações de um elétron do sistema de referência não-interagente, vemos que a expressão em colchetes, isto é v_{ef} , é idêntica ao potencial de Kohn-Sham $v_S(\vec{r})$, para $r = r_1$, da equação (2.60), ou seja,

$$v_S(\vec{r}) \equiv v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}(\vec{r}), \quad (2.72)$$

onde $r' = r_2$ na equação (2.70) e

$$v_{XC}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.73)$$

é o *potencial de troca-correlação*, definido como a derivada funcional da energia de troca-correlação $E_{XC}[\rho]$ em relação a $\rho(\vec{r})$. Além disso, note que a equação (2.70) foi obtida de maneira exata, sendo análoga à equação de Schrödinger de “uma partícula”, sob um potencial efetivo dado pela equação (2.72). As equações (2.70) e (2.71) são conhecidas como *Equações de Kohn-Sham*, ou seja, N equações de um elétron que devem ser resolvidas de forma auto-consistente. Isto ocorre porque, para resolver as equações de um elétron, é necessário o conhecimento de v_S , o qual, em geral, determina os orbitais ψ_i e portanto a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e a energia total do estado fundamental $E[\rho]$ por meio das equações (2.61) e (2.66), respectivamente. Porém, deve ser observado que v_S também depende da densidade (e então dos orbitais) através do termo coulombiano como mostra a equação (2.66). Portanto, as N equações de um elétron de Kohn-Sham (2.70) e (2.71) devem ser resolvidas iterativamente. Ou seja, assume-se uma densidade eletrônica inicial,

calcula-se $v_{ef}(\vec{r})$ e resolve-se a equação (2.71); desse modo uma nova densidade é obtida através de (2.61) e o processo continua até que a auto-consistência seja alcançada.

A energia total eletrônica, obtida através das equações (2.66),(2.70) e (2.71) é dada por:

$$E[\rho] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{XC}(\rho(\vec{r})) - \int v_{XC}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.74)$$

onde:

$$\begin{aligned} \sum_i^N \varepsilon_i &= \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) | \psi_i \rangle \\ &= T_{KS}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v_{ef}(\vec{r})d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.75)$$

Note que a energia eletrônica total do estado fundamental não é simplesmente a soma das energias orbitais ε_i . Lembre-se que os ε_i 's são objetos completamente artificiais, pois eles são os autovalores de uma equação de Schrödinger auxiliar de uma partícula cujas autofunções (orbitais) geram a densidade do estado fundamental correta. Assim, apenas esta densidade possui um significado físico nas equações de Kohn-Sham. Os autovalores de Kohn-Sham (KS) dão somente uma semelhança semiquantitativa do espectro de energia real, mas não são tão confiáveis quantitativamente. A única exceção a esta regra é o autovalor de KS mais alto ocupado (*HOMO*). Denotando por $\varepsilon_N(M)$ o enésimo (N) autovalor de um sistema com M elétrons, pode-se mostrar rigorosamente que $\varepsilon_N(N) = -I$, o negativo da energia da primeira ionização do sistema de N partículas, e $\varepsilon_{N+1}(N+1) = -A$, o negativo da afinidade eletrônica deste mesmo sistema. É importante ressaltar que estas relações se mantêm apenas para o funcional exato.

Além disso, note que as equações de Kohn-Sham possuem a mesma forma que as equações de Hartree-Fock [22], exceto pelo fato que elas contém um potencial local mais geral $v_S(\vec{r})$. O esforço computacional para resolver as equações de Kohn-Sham é menor do que para resolver as equações de Hartree-Fock já que estas equações contém um potencial não-local no hamiltoniano de um elétron e portanto, não são um caso especial das equações de Kohn-Sham. Conforme sabemos, estas duas teorias—Hartree-Fock e Kohn-Sham—nos fornecem equações de um elétron para descrever sistemas de muitos elétrons. A teoria de Kohn-Sham, exata em princípio, distingue-se da teoria de Hartree-Fock na sua capacidade de incorporar os efeitos de troca e correlação de elétrons, sendo esta uma teoria aproximada por definição.

2.4.6 Aproximações para o funcional de troca-correlação

Para que a equação de Kohn-Sham possa ser resolvida é necessário fazer aproximações em $E_{XC}[\rho]$ já que a forma explícita deste funcional não é conhecida. Então, nesta seção daremos uma idéia dos tipos de funcionais que existem e mostraremos quais são suas características principais.

Historicamente a forma mais simples de aproximação para o funcional de troca-correlação $E_{XC}[\rho]$ é a *Aproximação da Densidade Local* (LDA). Nesta aproximação considera-se um modelo de gás de elétrons homogêneo cuja densidade eletrônica é constante por todo o espaço. A aproximação da densidade local (LDA) vale para sistemas em que $\rho(\vec{r})$ varia lentamente, ou seja, assume-se que $E_{XC}[\rho]$ é dado pelo funcional local:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.76)$$

onde $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de *exchange-correlação* (ou *troca-correlação*) por elétron de um gás de elétrons homogêneo com densidade $\rho = \rho(\vec{r})$.

Na aproximação LDA, $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho)$ é dado pela soma de dois termos [12]: um de *exchange* ($\varepsilon_X^{hom}(\rho)$) e outro de correlação ($\varepsilon_C^{hom}(\rho)$). O primeiro é obtido exatamente para o gás de elétrons homogêneo (similar ao modelo de Thomas-Fermi) ($\varepsilon_X^{hom}(\rho) \propto \rho^{1/3}$) [23]. O outro foi parametrizado por vários autores como Vosko, Wilk e Nusair [24], Perdew e Zunger [25], entre outros. Com base nos resultados de Ceperley e Alder [26], que realizaram uma simulação de Monte Carlo Quântico para um sistema homogêneo de elétrons interagentes para vários valores de densidade eletrônica, Perdew e Zunger (1981) encontraram os seguintes resultados, em unidades atômicas:

$$\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho) = \varepsilon_X^{hom}(\rho) + \varepsilon_C^{hom}(\rho) \quad (2.77)$$

com

$$\varepsilon_X^{hom}(\rho) = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{1/3}, \quad (2.78)$$

e

$$\varepsilon_C^{hom} = \begin{cases} -0,1432/(1 + 1,9529r_s^{1/2} + 0,3334r_s), & r_s \geq 1 \\ -0,0480 + 0,0311\ln r_s - 0,0116r_s + 0,0020r_s\ln r_s, & r_s < 1 \end{cases} \quad (2.79)$$

onde essas energias foram parametrizadas em função do raio de Wigner-Seitz r_s , que pode ser interpretado, a uma primeira aproximação, como a distância média entre dois elétrons

no sistema particular, com o intuito de tornar os procedimentos computacionais mais práticos e simples, ou seja,

$$\rho(\vec{r}) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3}. \quad (2.80)$$

Sabe-se que em sistemas reais a densidade eletrônica não é homogênea e a aproximação LDA não é uma boa aproximação para sistemas em que $\rho(\vec{r})$ varia rapidamente como moléculas. Esta aproximação dá bons resultados em cálculos de estruturas de banda e energias totais em sólidos como isolantes e metais.

Uma outra aproximação, similar a LDA em sua forma funcional mas melhor em termos de resultados, é conhecida como *Aproximação da Densidade de Spin Local* (LSDA), a qual leva em consideração a polarização de spin. Porém, esta aproximação apresenta os mesmos problemas que a aproximação LDA. Desse modo, uma possível melhoria na aproximação LDA é também levar em consideração o gradiente da densidade eletrônica ($\nabla\rho(\vec{r})$). Isto é feito na *Aproximação do Gradiente Generalizado* (GGA) com a seguinte fórmula funcional semilocal:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f_{XC}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla_{\uparrow}, \nabla_{\downarrow}) d\vec{r}. \quad (2.81)$$

Existem várias propostas para o funcional E_{XC}^{GGA} ; atualmente as mais utilizadas são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Ernzerhof [27], de Lee-Yang-Parr-Becke [28], de Perdew-Wang [29], de Perdew [30] e de Becke [31]. O primeiro modelo GGA foi criado por Perdew e Wang em 1986 [29] com as seguintes equações para o termo de troca (*exchange*):

$$E_X^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \frac{1}{2} E_X^{GGA}[2\rho_{\uparrow}] + \frac{1}{2} E_X^{GGA}[2\rho_{\downarrow}], \quad (2.82)$$

$$E_X^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_X^{hom}(\rho(\vec{r})) f_X(s) d\vec{r}, \quad (2.83)$$

onde $f_X(s)$ é uma função numérica que foi ajustada a uma forma analítica [29] e

$$\varepsilon_X^{hom}(\rho(\vec{r})) = -3k_F/4\pi, \quad (2.84)$$

$$k_F = (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{1/3}, \quad (2.85)$$

$$s = |\nabla\rho(\vec{r})|/2k_F\rho(\vec{r}). \quad (2.86)$$

Recentemente, Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [27] apresentaram uma construção simplificada de GGA para troca e correlação, cujos parâmetros são constantes fundamentais. Neste modelo, a função numérica semilocal e não-empírica $f_X(s) = f_X^{PBE}(s)$ é dada por:

$$f_X^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \kappa/(1 + \mu s^2/\kappa), \quad (2.87)$$

onde $\mu = 0,21951$ e $\kappa = 0,804$, com s dado pela equação (2.86). A energia de correlação E_C^{PBE} é representada pelo funcional PBE:

$$E_C^{PBE}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho \{ \varepsilon_C(r_s, \zeta) + H^{PBE}(r_s, \zeta, t) \} d\vec{r}, \quad (2.88)$$

onde:

$$r_s = (3/4\pi\rho(\vec{r}))^{1/3}, \quad (2.89)$$

$$\zeta = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)/\rho, \quad (2.90)$$

$$t = |\nabla\rho|/2k_s\phi\rho, \quad (2.91)$$

$$k_s = (4k_F/\pi)^{1/2}, \quad (2.92)$$

$$\phi = \frac{1}{2}[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}], \quad (2.93)$$

$$H^{PBE} = \gamma\phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (2.94)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} [\exp\{-\varepsilon_C^{hom}/\gamma\phi^3\} - 1]^{-1} \quad (2.95)$$

onde H^{PBE} é uma função de correção de gradiente à correlação de LSDA. Com isto, tem-se que $H^{PBE} = 0$ se $\rho_\uparrow(\vec{r})$ e $\rho_\downarrow(\vec{r})$ são constantes. Além disso, $\gamma = 0,031091$ e $\beta = 0,066725$. O *gradiente reduzido* s e t medem quão rápido $\rho(\vec{r})$ está variando na escala do comprimento de onda de Fermi local $2\pi/k_F$ e o comprimento de blindagem de Thomas-Fermi local $1/k_s$, respectivamente.

A aproximação GGA gera melhores resultados em relação às aproximações LDA e LSDA para os cálculos de energias totais de átomos (e para as contribuições separadas de troca

e correlação) ou de energias de atomização de moléculas, porém falha em cálculos de sólidos.

Alguns dos funcionais são chamados de *Funcionais Híbridos*, largamente usados em cálculos de Química Quântica. Estes misturam uma fração de *exchange* de Hartree-Fock no funcional de *exchange* da DFT. Este procedimento é feito partindo de dados experimentais em sistemas moleculares bem conhecidos e portanto, contém parâmetros ajustáveis, constituindo uma forma semi-empírica de tratar o problema. Um exemplo é o funcional híbrido de Becke [32]. Além disso, em relação aos outros funcionais, os funcionais híbridos dão os melhores resultados para propriedades moleculares. Híbridos, geralmente, não são usados em Física do estado sólido por causa da dificuldade de calcular o termo de exchange corretamente na base de ondas planas. Entretanto, funcionais híbridos demonstram uma grande necessidade de incorporar informação não-local para obter grande exatidão.

Uma outra classe de funcionais existente é conhecida como *Funcionais Não-Locais*. Estes funcionais levam em consideração, em qualquer ponto $\vec{r}$, não somente a densidade neste ponto $\rho(\vec{r})$ e suas derivadas $\nabla\rho(\vec{r})$, mas também o comportamento da densidade em diferentes pontos $\vec{r}' \neq \vec{r}$. Um exemplo típico é:

$$E_{XC}^{ADA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{hom}(\bar{\rho}(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.96)$$

Em LDA teríamos $\bar{\rho}(\vec{r}) \equiv \rho(\vec{r})$, mas na *Aproximação da Densidade Média* (ADA) tem-se [33]:

$$\bar{\rho}(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}') \omega[|\vec{r} - \vec{r}'|] d\vec{r}', \quad (2.97)$$

onde $\omega[|\vec{r} - \vec{r}'|]$ é uma função peso que mostra que a densidade não é somente semilocal, como GGA, mas está distribuída sobre um volume determinado pela variação de ω . Conceitualmente similar a ADA, mas levemente mais complicada formalmente e computacionalmente, é a *Aproximação da Densidade com um fator de Peso* (WDA) [33]. A dependência do funcional ADA na integral sobre $\rho(\vec{r}')$ é a razão porque tais funcionais são chamados *não-locais*. Na prática, esta integral mostra que estes funcionais são computacionalmente caros e, apesar de sua grande promessa, eles são muito menos usados que os funcionais GGA's. Além de [33], demais explanações sobre funcionais não-locais podem ser encontradas em [34].

O estudo de funcionais $E_{XC}[\rho]$ constitui uma área bastante ativa havendo propostas de funcionais que vão além da aproximação GGA; uma destas propostas é a *Aproximação do Gradiente Meta-Generalizado* (Meta-GGA) que incorpora os termos da aproximação

GGA e, além disso, dependem de uma densidade de energia cinética $\tau(\vec{r})$ dada por:

$$\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.98)$$

resultando em um funcional de troca-correlação semilocal [35] do tipo:

$$E_{XC}^{Meta-GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int f_{XC}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla_\uparrow, \nabla_\downarrow, \tau_\uparrow, \tau_\downarrow) d\vec{r}, \quad (2.99)$$

onde $\rho(\vec{r}) = \rho_\uparrow(\vec{r}) + \rho_\downarrow(\vec{r})$ é a densidade eletrônica total do sistema.

A inclusão de τ no funcional de troca-correlação E_{XC} significa a inclusão de termos contendo o laplaciano da densidade eletrônica, ou seja, $\nabla^2 \rho(\vec{r})$. Os funcionais Meta-GGA's melhoram muito os resultados em relação aos funcionais GGA's pela inclusão da densidade de energia cinética $\tau(\vec{r})$ como um indicador de regiões de um elétron de $\rho_\sigma(\vec{r})$, onde $\sigma = \uparrow$ ou $\downarrow$, forçando a densidade de energia de correlação anular-se nessas regiões (*SIC-Correção de Auto-Interação*).

Propostas para a função numérica f_{XC} são dadas nos trabalhos de Perdew, Kurth, Zupan e Blaha (*Meta-GGA PKZB*) [36] e de Tao, Perdew, Staroverov e Scuseria (*Meta-GGA TPSS*) [37]. Uma boa discussão a respeito da hierarquia destes funcionais de troca e correlação é encontrada na referência [38].

2.5 A Teoria de Pseudopotenciais

Nesta seção estudaremos a *Aproximação de Pseudopotenciais*, onde a densidade eletrônica total é dividida em duas contribuições: uma de caroço e outra de valência. Nesta aproximação a energia total é obtida substituindo-se a densidade eletrônica total pela de valência e o potencial $v(\vec{r})$ pelo pseudopotencial em (2.50).

Inicialmente, vamos considerar que os estados eletrônicos presentes em moléculas e sólidos dividem-se em “dois tipos”: os de caroço e os de valência. Os primeiros estão fortemente ligados e mais próximos aos núcleos, permanecendo quase inalterados quando o átomo está presente em diferentes ambientes químicos. Já os últimos são responsáveis pelas ligações químicas. Assim, é uma aproximação razoável considerar somente os graus de liberdade dos elétrons de valência em cálculos de propriedades eletrônicas de moléculas e sólidos. No entanto, é necessário levar em consideração a ortogonalidade entre os estados de caroço e os estados de valência. Isto pode ser feito com a utilização de *pseudopotenciais*.

A idéia de pseudopotencial, em sua formulação inicial, foi obtida através de um cálculo simples, com o auxílio do método de ondas planas ortogonalizadas (OPW - *Orthogonalized*

Plane Waves) [23] de Herring. No enfoque de Herring propõe-se uma expansão envolvendo uma combinação linear de estados de caroço de forma a reduzir o número de ondas planas. Uma OPW é construída superpondo as ondas planas e os estados de caroço. Baseado neste método, Phillips e Kleinman [39] propuseram o seguinte estado de valência $|\Psi_k^v\rangle$:

$$|\Psi_k^v\rangle = |\Phi_k^v\rangle - \sum_c |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^v \rangle, \quad (2.100)$$

onde:

$|\Phi_k^v\rangle$ é a parte suave de $|\Psi_k^v\rangle$ e pode ser bem descrita por uma expansão com poucas ondas planas, e $-\sum_c |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^v \rangle$ é a parte “de caroço” de $|\Psi_k^v\rangle$, sendo escrita como uma combinação de estados de caroço $|\Psi_k^c\rangle$.

Definido $|\Psi_k^v\rangle$, o problema é encontrar a equação de onda que satisfaz $|\Phi_k^v\rangle$. Para isto, vamos supor que $|\Psi_k^v\rangle$ e $|\Psi_k^c\rangle$ são autoestados do hamiltoniano eletrônico $\mathcal{H}$ a ser estudado, obedecendo à equação de Schrödinger de uma partícula:

$$\mathcal{H}|\Psi_k^v\rangle = E_k^v |\Psi_k^v\rangle, \quad (2.101)$$

$$\mathcal{H}|\Psi_k^c\rangle = E_k^c |\Psi_k^c\rangle. \quad (2.102)$$

Substituindo (2.100) em (2.101), obtém-se:

$$\mathcal{H} \left(|\Phi_k^v\rangle - \sum_c |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^v \rangle \right) = E_k^v \left(|\Phi_k^v\rangle - \sum_c |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^v \rangle \right) \quad (2.103)$$

e utilizando (2.102), temos:

$$\left(\mathcal{H} + \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c| \right) |\Phi_k^v\rangle = \mathcal{H}' |\Phi_k^v\rangle = E_k^v |\Phi_k^v\rangle. \quad (2.104)$$

Escrevendo:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}), \quad (2.105)$$

obtém-se:

$$\mathcal{H}' = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left(V_{ef}(\vec{r}) + \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c| \right) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{ps}, \quad (2.106)$$

onde $V_{ef}(\vec{r})$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham, V^{ps} é o pseudopotencial e $|\Phi_k^v\rangle$ corresponde a pseudofunção de onda de valência.

Pode-se notar que:

$\langle \Phi_k^v | V_{ef}(\vec{r}) | \Phi_k^v \rangle < 0$ e também $\langle \Phi_k^v | (\sum_c (E_k^v - E_k^c) | \Psi_k^c \rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^v \rangle = \sum_c (E_k^v - E_k^c) | \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle |^2 > 0$, pois $V_{ef}(\vec{r})$ possui caráter atrativo e os autovalores de energia dos elétrons de valência ficam acima dos de caroço. Assim, o potencial repulsivo cancela parcialmente o potencial atrativo, levando a um pseudopotencial “fraco”. Deste modo, obtém-se o autovalor exato E_k^v de forma mais simples, através de um hamiltoniano modificado $\mathcal{H}'$, uma pseudofunção de onda suave, podendo convergir rapidamente com um número pequeno de ondas planas com a simetria do sólido, e um pseudopotencial fraco.

Na literatura há vários métodos para construir o pseudopotencial. Podemos dividi-los em dois grandes grupos: (i) Pseudopotenciais empíricos e (ii) Pseudopotenciais *ab-initio*. O primeiro envolve sempre um conjunto de parâmetros ajustáveis, os quais são capazes de reproduzir algum conjunto de dados experimentais. O segundo é construído de maneira que se obtenha a solução da equação de Schrödinger para o caso atômico. Atualmente, na literatura, o segundo enfoque é mais utilizado, particularmente nos trabalhos de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [40] e de Troullier-Martins (T-M) [41]. Estes são chamados *potenciais de norma conservada* e seguem um procedimento proposto por Zunger e Cohen [42].

Para a realização de cálculos atômicos *ab-initio*, deve-se escolher uma configuração atômica de referência. Assim, considerando que a blindagem eletrônica possui simetria esférica, os cálculos serão realizados auto-consistentemente através da resolução da equação radial de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right) r R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}(r), \quad (2.107)$$

onde:

$R_{nl}(r)$ é a função de onda atômica radial de todos os elétrons de valência, sendo conhecida como função “*all-electron*”; n e l são os números quânticos principal e de momento angular, respectivamente; $V(\rho, r)$ é a soma dos potenciais iônico, de Hartree e de *exchange-correlação*.

Logo, obtém-se $R_l(r)$ e ε_l , onde a dependência de n foi omitida. A partir disto, a técnica para obter os pseudopotenciais é, primeiramente, substituir a parte oscilatória da função de onda atômica radial $R_l(r)$ na região do caroço, por uma função $F(r)$ analítica conveniente, sujeita a determinadas condições que serão apresentadas mais adiante. A

formulação geral consiste em achar a pseudofunção apropriada tal que seja idêntica à função efetiva para r maior que uma distância determinada do núcleo, o raio de corte r_c . A região do caroço deve ser especificada através do raio de corte r_c para cada função de onda atômica radial.

A função $F(r)$ possui a seguinte forma [43, 41]:

$$F(r) = rR_l^{ps}(r) = r[r^l f(r)], \quad (2.108)$$

onde $R_l^{ps}(r)$ é a pseudofunção de onda radial na região do caroço e $f(r)$ é uma função exponencial dada por $e^{p(r)}$, sendo $p(r)$ um polinômio.

Uma vez que o hamiltoniano modificado atua na pseudofunção de onda, deve-se produzir o mesmo autovalor ε_l , tal que a equação de Kohn-Sham torna-se:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{ps}(r) \right) rR_l^{ps}(r) = \varepsilon_l rR_l^{ps}(r). \quad (2.109)$$

O pseudopotencial $V^{ps}(r)$ na região do caroço é obtido com a inversão da equação acima:

$$V^{ps}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}} \frac{d^2}{dr^2} (rR_l^{ps}). \quad (2.110)$$

As condições essenciais para a determinação de R_l^{ps} são [43, 44]:

1. Os autovalores da pseudofunção de onda (PFO) e da função de onda real (FOR) devem ser iguais, para a configuração atômica de referência escolhida.
2. A PFO e a FOR normalizadas devem coincidir acima do raio de corte r_c . Além disso, as derivadas de $F(r)$ e $rR_l(r)$ devem ser iguais no ponto $r = r_c$. Isto assegura que a pseudofunção de onda “encontra” a função de onda real de modo contínuo e diferenciável em r_c .
3. Impõe-se que $\int_0^{r_c} |R_l^{ps}(r)|^2 r^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 r^2 d\vec{r}$, ou seja, a carga contida na esfera de raio r_c é igual para as duas funções de onda (conservação da norma). Tal propriedade garante, através do teorema de Gauss, que o potencial eletrostático produzido acima de r_c será o mesmo para a distribuição de carga real e para a pseudo.
4. A derivada logarítmica da PFO deve convergir para a da FOR e a derivada primeira em relação a energia da derivada logarítmica da PFO também deve convergir para

a da FOR no caso em que $r > r_c$. Dessa forma, a dependência do pseudopotencial será de segunda ordem na energia, e este erro pode ser ignorado na maioria dos casos.

Com as condições acima, pode-se construir *pseudopotenciais de norma conservada*. Para isto, Troullier-Martins [41] sugeriram a seguinte forma para o polinômio $p(r) = c_o + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12}$, resultando em pseudopotenciais suaves que permitem uma rápida convergência em cálculos de energias totais de moléculas e sólidos, por exemplo.

Para a determinação dos coeficientes ($c_o, c_2, c_4, c_6, c_8, c_{10}$ e c_{12}) utilizamos as condições anteriores: conservação da norma, continuidade da PFO e de suas quatro primeiras derivadas em r_c . A última condição é proveniente do critério para a suavidade de pseudopotenciais; segundo [41] a derivada segunda de V^{ps} no ponto $r = 0$ deve ser nula. Portanto, obtém-se o pseudopotencial atômico suave, de norma conservada para cada l , que estão blindados pelos elétrons de valência.

O pseudopotencial deve ser testado em diferentes ambientes químicos, por isso deve-se retirar a blindagem dos elétrons de valência, já que esta depende do ambiente químico em que o pseudopotencial se encontra. O pseudopotencial resultante é o pseudopotencial iônico, obtido pela subtração dos potenciais de Hartree (V_H) e de *exchange-correlação* (V_{XC}) calculados a partir das PFO de valência, ou seja,

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V^{ps}(r) - V_H^{ps} - V_{XC}^{ps}(r). \quad (2.111)$$

No entanto, este procedimento possui suas limitações quando a aproximação de pseudopotenciais é usada juntamente com a DFT. Vejamos, por que isto ocorre.

No formalismo da DFT, a energia total é dada por:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + T[\rho] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.112)$$

Dentro da aproximação de pseudopotenciais, a energia total é obtida substituindo a densidade eletrônica total $\rho(\vec{r})$ por uma (pseudo) densidade eletrônica de valência $\rho^v(\vec{r})$ e $v(\vec{r})$ pelo pseudopotencial em (2.112). Assim, as interações entre as densidades dos elétrons de caroço $\rho^c(\vec{r})$ e os de valência são transferidas para o pseudopotencial e a energia devido somente à densidade eletrônica do caroço $\rho^c(\vec{r})$ é subtraída da energia total, uma vez que esta é constante (*aproximação do caroço rígido*). Esta aproximação não levará a erros significativos se as cargas de valência e de caroço estiverem bem separadas, uma vez que $E_{XC}[\rho]$ pode ser separado em $E_{XC}[\rho^c] + E_{XC}[\rho^v]$. No entanto, se houver sobreposição

das cargas de valência e de caroço, não se pode separar $E_{XC}[\rho]$ e consequentemente nem subtrair $E_{XC}[\rho^c]$ da energia total. Neste caso, deve-se fazer uma correção de caroço [45].

Isto é feito, obtendo-se o seguinte pseudopotencial iônico através da subtração dos termos de Hartree e troca-correlação devido à valência, ou seja,

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V^{ps}(\vec{r}) - V_{ee}(\rho^v(\vec{r})) - V_{XC}(\rho^c(\vec{r}) + \rho^v(\vec{r})). \quad (2.113)$$

Assim, quando este for utilizado em outro ambiente químico, deve-se somar a carga do caroço que, dentro da aproximação do caroço rígido, é a mesma para qualquer nova aplicação à carga de valência nos cálculos do potencial de *exchange-correlação*. Esta é a correção total de caroço. Na prática, usa-se a correção parcial de caroço, onde a densidade eletrônica total de caroço é substituída por uma densidade eletrônica parcial de caroço, que é igual a densidade eletrônica real acima de um raio R_{ρ^c} e arbitrária dentro deste. Isto pode ser feito, uma vez que o efeito de ρ^c é desprezível próximo ao núcleo e relevante onde a densidade possuir magnitude similar a ρ^v .

Para a utilização de pseudopotenciais em cálculos auto-consistentes em moléculas e sólidos, deve ser utilizado o pseudopotencial iônico total. Sabe-se que os pseudopotenciais devem reproduzir o potencial iônico (independente de l) para $r > r_c$, e dependem de l na região de caroço. Desta forma, pode-se escrever o pseudopotencial iônico total como a soma de uma parte local e de uma parte devido à dependência em l , ou seja, em forma de operadores tem-se:

$$\hat{V}_{ion}^{ps}(r) = \hat{V}_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_l \hat{V}_{semi}^l(r) |l\rangle\langle l|, \quad (2.114)$$

onde $\hat{V}_{ion,local}^{ps}(r)$ é a parte local (independente de l) e de longo alcance do potencial total. Para raios grandes esta parte do potencial total comporta-se como $-Z_{valência}/r$. Já $\hat{V}_{SL}(r) = \hat{V}_{semi}^l(r) |l\rangle\langle l| = (\hat{V}_{ion,l}^{ps}(r) - \hat{V}_{ion,local}^{ps}(r)) |l\rangle\langle l|$ é a parte semilocal (radialmente local e dependente de l) do potencial total e de curto alcance. A parte semilocal do potencial pode ser transformada em uma forma não-local e totalmente separada através do seguinte procedimento [46]:

$$\hat{V}_l^{KB} = \frac{|\hat{V}_{SL}(r)\phi_{l,m}^{ps}\rangle\langle\phi_{l,m}^{ps}|\hat{V}_{SL}(r)|}{\langle\phi_{l,m}^{ps}|\hat{V}_{SL}(r)|\phi_{l,m}^{ps}\rangle} \quad (2.115)$$

onde $\phi_{l,m}^{ps}$ é a PFO atômica de momento angular l na configuração atômica de referência ($\phi_{l,m}^{ps} = R_l^{ps} Y_{l,m}(\theta, \phi)$) e $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos. Nota-se que $\hat{V}_l^{KB} |\phi_{l',m'}^{ps}\rangle >$

$= |\hat{V}_{SL}(r)\phi_{l,m'}^{ps} >$ e o termo semilocal escrito nesta forma permite uma economia de tempo computacional [46].

Finalmente, escrevendo $\hat{V}_{NL}^{KB} = \sum_l \hat{V}_l^{KB}$, tem-se:

$$\hat{V}_{ion}^{ps}(r) = \hat{V}_{ion,local}^{ps}(r) + \hat{V}_{NL}^{KB} \quad (2.116)$$

2.6 O Método LCAO

Nesta seção, vamos discutir o método LCAO, uma vez que este será utilizado na implementação do método *ab-initio*. No método LCAO (*Combinação Linear de Orbitais Atômicos*) os autoestados ψ_i são expandidos, que satisfazem $\mathcal{H}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$, em uma combinação linear de funções semelhantes a orbitais atômicos localizadas sobre os sítios atômicos [2].

Sabe-se que devido à simetria translacional das células unitárias dos sólidos, qualquer função de onda ψ_i deve satisfazer o teorema de Bloch [23]:

$$\psi_i(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_i(\vec{r}), \quad (2.117)$$

onde $\vec{R}$ é um vetor da rede.

Uma forma possível de escrever ψ_i , obedecendo a condição (2.117), é exprimi-la como uma combinação de funções de Bloch “*tight-binding*”, definidas como:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{R}_\alpha} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_\alpha} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_\alpha), \quad (j = 1, \dots, n), \quad (2.118)$$

onde φ_j é uma função de onda atômica ou semelhante, centrada em um átomo α da base, n é o número de funções em um átomo da base e a somatória é sobre todos os vetores da rede do cristal para todos os átomos da base. Assim, utilizando $\{\Phi_j\}$ como uma base (não necessariamente completa) para a expansão de $\psi_i(\vec{r}, \vec{k})$, obtém-se:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{j'=1}^n C_{ij'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{r}, \vec{k}), \quad (i = 1, \dots, n), \quad (2.119)$$

onde os coeficientes da expansão $C_{ij'}$ são determinados através da equação $\mathcal{H}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$:

$$\varepsilon_i(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_i | \mathcal{H} | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle} = \frac{\sum_{jj'}^n C_{ij}^* C_{ij'} \mathcal{H}_{jj'}(\vec{k})}{\sum_{jj'}^n C_{ij}^* C_{ij'} S_{jj'}(\vec{k})}, \quad (2.120)$$

definindo $\langle \Phi_j | \mathcal{H} | \Phi_{j'} \rangle = \mathcal{H}_{jj'}$ e $\langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle = S_{jj'}$ com $(j, j' = 1, 2, \dots, n)$. Pelo método variacional, os coeficientes C_{ij} são obtidos pela minimização dos $\varepsilon_i(\vec{k}) = \varepsilon_i(\vec{k}, \{C_{ij}\})$. Assim, $\frac{\delta \varepsilon_i(\vec{k})}{\delta C_{ij}^*} = 0$ ou

$$\sum_{j'=1}^n \mathcal{H}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = \varepsilon_i(\vec{k}) \sum_{j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'}. \quad (2.121)$$

Definindo o vetor coluna

$$C_i = \begin{bmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ C_{i3} \\ \vdots \\ C_{in} \end{bmatrix}, \quad (2.122)$$

temos a equação (2.121) em forma matricial

$$\mathcal{H}C_i = \varepsilon_i(\vec{k}) \mathcal{S}C_i. \quad (2.123)$$

O problema tem solução quando

$$\det[\mathcal{H} - \varepsilon_i \mathcal{S}] = 0, \quad (2.124)$$

onde a equação (2.124) é chamada de *equação secular*, cuja solução fornece todos os autovalores $\varepsilon_i(\vec{k})$ para um dado $\vec{k}$. Finalmente, com os valores de $\varepsilon_i(\vec{k})$, os coeficientes C_i 's são obtidos através das equações (2.120) e (2.121).

2.7 Implementação do Método ab-initio

Diante de todas as aproximações já discutidas, vejamos como podemos reuni-las a fim de obtermos um método [47] para estudar as propriedades eletrônicas e estruturais de nanoestruturas. Métodos ab-initio são métodos que podem ser usados para calcular uma variedade de propriedades físicas de materiais, tais como constantes de rede e constantes elásticas. Estes métodos exigem apenas uma especificação dos íons presentes (através do número atômico).

A primeira aproximação vista foi a de Born-Oppenheimer, que permite separar os movimentos eletrônico e nuclear. Dessa forma, para uma dada configuração nuclear, podemos

estudar o movimento dos elétrons do sólido, como um gás de elétrons interagentes sujeitos a um potencial externo $v(\vec{r})$ (potencial devido aos núcleos). Vimos na DFT, na aproximação de Kohn-Sham, que a solução deste problema pode ser mapeada na solução de um problema de elétrons não-interagentes. Com a teoria de pseudopotenciais somente os elétrons de valência devem ser considerados neste “gás de elétrons”, onde os potenciais devido aos núcleos devem ser substituídos por pseudopotenciais. Desta forma, a equação de Kohn-Sham torna-se:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_I \left(V_{local}^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \hat{V}_{NL}^{KB}(\vec{r} - \vec{R}_I) \right) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}(\rho) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (2.125)$$

onde a densidade eletrônica refere-se somente aos elétrons de valência, $v_{XC}(\rho) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}$, e I é o índice de um átomo.

O próximo passo é a definição da base [48] para a expansão dos estados eletrônicos. Esta será baseada na aproximação LCAO, e a primeira idéia foi utilizar as pseudofunções de onda de valência ($\phi_{l,m}^{ps} = R_l^{ps} Y_{l,m}(\theta, \phi)$), obtidas na aproximação de pseudopotenciais em cálculos atômicos ab-initio, como base. No entanto, as PFOs têm um alcance muito longo [49], levando a cálculos de muitos elementos das matrizes $\mathcal{H}$ e $\mathcal{S}$ (superposição, também conhecida como “*overlap*”). Afim de diminuir o alcance das PFOs atômicas, se reestabelece o problema atômico com a condição de contorno de que a PFO atômica radial, a partir de agora chamada PFO confinada, seja nula além de um raio de confinamento r_{conf} [49]. O valor de r_{conf} deve ser bem maior do que o pico mais externo da função de onda atômica real, de modo que a forma das funções confinada e real não seja diferente. A PFO confinada $\phi_l(r)$, para cada l , pode ser obtida resolvendo:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps}(r) \right] r\phi_l(r) = (\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l) r\phi_l(r) \quad (2.126)$$

onde a energia $(\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l)$ é escolhida de modo que o primeiro nó de $\phi_l(r)$ ocorra em r_{conf} . Afim de sistematizar e balancear todos os diferentes raios de confinamento, usa-se o mesmo $\delta\varepsilon_l$ (acrécimo de energia sofrido pelo orbital quando este é confinado) para todos os átomos e para todo l .

As funções confinadas $\phi_l(r)$ juntamente com suas respectivas partes angulares formam a base conhecida como mínima ou SZ (“*Single-Zeta*”). A base acima foi obtida e otimizada para um sistema atômico, entretanto esta deve ser usada em diferentes ambientes químicos.

Dessa forma, quanto maior for sua flexibilidade radial e angular melhor ela descreverá os estados eletrônicos presentes em outros ambientes. Para isto, incluímos mais uma função radial para cada l além da PFO confinada, obtida anteriormente. Esta segunda função tem a forma polinomial $r^l(a_l - b_l r^2)$ para $r < r_\zeta$ e a mesma forma da PFO confinada em $r \geq r_\zeta$. Os coeficientes a_l e b_l são determinados exigindo-se a continuidade das funções e de suas derivadas em r_ζ . Já r_ζ é obtido, fixando-se a norma da função confinada em $r \geq r_\zeta$. Esta base é conhecida como DZ (“*Double-Zeta*”).

Para a inclusão de flexibilidade angular, pode-se usar orbitais polarizados. Isto é feito polarizando-se o pseudo-orbital atômico de valência ϕ_{lm} , tal que não haja outro pseudo-orbital de valência com momento angular $l' + 1$. Este orbital polarizado é somado à base “DZ” formando a base conhecida como “DZP”.

Agora, pode-se escrever os estados eletrônicos ψ_i , expandidos em um conjunto de bases atômicas obtidas anteriormente, como:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu i} |\Phi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_I)\rangle. \quad (2.127)$$

onde $C_{\mu i}$ são os coeficientes da expansão e $\mu \equiv lmn$.

O passo seguinte é evitar trabalhar com os termos de longo alcance do potencial de Hartree e do pseudopotencial $\left(\sum_I V_{local}^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_I)\right)$. Isto é feito redefinindo a densidade eletrônica como:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}), \quad (2.128)$$

onde $\rho_0(\vec{r}) = \sum_I \rho_I^{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I)$ é a soma das densidades eletrônicas de valência dos átomos neutros ρ_I^{AN} .

Com isto, calcula-se o potencial de Hartree em função de ρ_0 e $\delta\rho$:

$$V_H^{\rho}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \int \frac{\delta\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \sum_I \int \frac{\rho_I^{AN}(\vec{r}' - \vec{R}_I)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2.129)$$

Escrevendo $\hat{\mathcal{H}}$ como:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_I V_{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \sum_I V_{NL}^{KB}(\vec{r} - \vec{R}_I) + v_{XC}(\rho) + \int \frac{\delta\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.130)$$

com $V_{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I) = \int \frac{\rho_I^{AN}(\vec{r}' - \vec{R}_I)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{local}^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_I)$ sendo o potencial de um dado átomo neutro em $\vec{R}_I$. Este é de curto alcance, pois a pseudo carga nuclear é cancelada pela carga de valência fora de r_{conf} .

Agora, tem-se um hamiltoniano e uma base de curto alcance, essenciais para a grande redução dos elementos não-nulos das matrizes $\hat{\mathcal{H}}$ e $\hat{\mathcal{S}}$. Os elementos das matrizes $\mathcal{S}_{\mu\nu} = \langle \Phi_\mu | \Phi_\nu \rangle$, $T_{\mu\nu} = \langle \Phi_\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Phi_\nu \rangle$ e $\langle \Phi_\mu | V_{NL}^{KB}(\vec{r} - \vec{R}_I) | \Phi_\nu \rangle$ envolvem integrais de dois centros e são independentes de $\rho(\vec{r})$, sendo calculados no espaço de Fourier [49] e tabelados em função das distâncias interatômicas.

Os termos remanescentes envolvem potenciais que são calculados em uma rede (também conhecido como “*grid*”) no espaço real tridimensional. Dessa forma, $V_{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I)$ é tabelado em função da distância aos átomos e interpolados em qualquer ponto da rede. Como os potenciais dos dois últimos termos à direita de (2.130) são dependentes da densidade eletrônica, deve-se calcular tanto ρ como $\delta\rho$ nos pontos da rede. Assim, o potencial de *exchange-correlação* na aproximação LDA é computado diretamente da densidade eletrônica (se necessário, pode-se incluir a densidade eletrônica de caroço devido à correção de caroço), e na aproximação GGA deve-se usar o método descrito em [50]. Já o potencial de Hartree (δV_H) é obtido através da equação de Poisson, computada no espaço recíproco, uma vez que esta possui uma forma simples nesse espaço. Portanto, os elementos de matriz do potencial total dado por $V(r) = V_{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \delta V_H + v_{XC}(\rho)$ são obtidos por integração nos pontos da rede.

Finalmente, os autovalores são computados através da solução do problema de autovalores generalizado (equação 2.123), produzindo novos coeficientes $C_{\mu i}$. A nova densidade eletrônica é obtida e o processo continua auto-consistentemente.

A energia total do sólido deve ser a soma das energias eletrônica e de interação dos núcleos, como visto na aproximação de Born-Oppenheimer, portanto utilizando-se do formalismo da DFT e de pseudopotenciais na base LCAO obtém-se:

$$E_{total} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{XC}[\rho] - \int v_{XC}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} + \\ + \sum_I \sum_{I' > I} \frac{Z_I Z_{I'}}{|\vec{R}_I - \vec{R}_{I'}|}, \quad (2.131)$$

onde a densidade eletrônica refere-se somente aos elétrons de valência e Z é a pseudocarga nuclear, dada pelo número de elétrons de valência do átomo. O último termo da equação anterior é de longo alcance e assim para torná-lo de curto alcance deve-se somar e subtrair

a auto-energia de Hartree da densidade eletrônica do átomo neutro. Rearranjando-se os termos tem-se:

$$E_{total} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \\ + E_{XC}(\rho(\vec{r})) - \int v_{XC}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} + U_{ii-ee}, \quad (2.132)$$

com $U_{ii-ee} = \sum_I \sum_{I' > I} \frac{Z_I Z_{I'}}{|\vec{R}_I - \vec{R}_{I'}|} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$ sendo um termo de curto alcance. Além disso, as integrais acima podem ser calculadas na rede do espaço real tridimensional.

A configuração nuclear mais estável é aquela obtida quando as forças atuantes sobre os átomos forem nulas. Para calcular as forças que estão atuando em um átomo na posição $\vec{R}_I$, deve-se lembrar que a energia total é o potencial efetivo para os núcleos, conforme vimos na aproximação de Born-Oppenheimer. Assim, a força sobre um átomo I é obtida diferenciando-se (2.132) em relação às posições atômicas. Isto assegura que todas as contribuições para a força são incluídas, inclusive a correção de Pulay, uma vez que a base não é completa e move-se junto com os átomos.

$$\vec{F}_I = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} E_{total}. \quad (2.133)$$

2.8 Parâmetros de cálculos computacionais

Nós usamos uma metodologia de primeiros princípios baseada na teoria do funcional da densidade [18] como implementada no código Siesta (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [47], dentro da aproximação do gradiente generalizado (“GGA”) [27]. Para os átomos de C, S e H nós empregamos uma base consistindo da combinação linear de orbitais atômicos DZ (“Double-Zeta”) utilizada para representar os elétrons de valência, a qual emprega duas funções radiais para cada momento angular. Para os átomos de Ni e Fe nós empregamos uma base DZP (incluindo funções de polarização). A interação de caroço-valência é descrita pelo pseudopotencial não-local de norma conservada de Troullier-Martins [41] com os projetores de Kleinman-Bylander. Um parâmetro chamado “Energy Shift” de 0,01 Ry [48] foi utilizado para definir os raios de corte para os orbitais da base, quantificando o aumento na energia sofrido pelos orbitais quando estes são confinados. Para os átomos de Au, nós usamos uma base diferente, a qual é descrita nos trabalhos anteriores [62, 65]. Uma energia de corte (“Mesh Cutoff”) de 150-200 Ry

[67] foi utilizada para a expansão de Fourier da densidade de carga no espaço recíproco. A relaxação da geometria atômica é obtida através do cálculo das forças sobre os núcleos para forças remanescentes menores que $0,05 \text{ eV}/\text{\AA}$ em nossos cálculos.

Testes de convergência foram realizados para diferentes bases atômicas, assim como os parâmetros “*Energy Shift*” e “*Mesh Cutoff*” também foram testados previamente para cada sistema físico estudado ao longo dessa tese. A escolha da melhor base e parâmetros para cada sistema foi feita de tal forma que os cálculos computacionais fossem factíveis em tempo hábil e reproduzissem os valores experimentais de comprimentos de ligação, parâmetros de rede e momentos magnéticos, no caso de sistemas magnéticos.

Capítulo 3

Modificações nos estados eletrônicos do grafeno devido a uma rede depositada de nanopartículas de ouro

3.1 Introdução

As propriedades eletrônicas de materiais baseado em grafeno têm sido amplamente investigadas desde que o grafeno foi sintetizado primeiramente em 2004 [4]. Devido à relação de dispersão única do grafeno, elétrons e buracos comportam-se como um gás bidimensional de férmions de Dirac sem massa, permitindo experimentar os fenômenos da eletrodinâmica quântica na física da matéria condensada [51, 52, 53]. Por outro lado, a natureza metálica (ou semicondutor de gap zero) da estrutura eletrônica do grafeno impede sua aplicação direta como um material semicondutor “*bulk*” em dispositivos eletrônicos. Vários experimentos têm sido feitos na tentativa de modificar o grafeno e torná-lo um semicondutor, tal como recortar ou sintetizar grafeno na forma de nanofitas [54], crescer grafeno epitaxialmente sobre SiC [55, 56], ou aplicar um campo elétrico perpendicular às bicamadas de grafeno (“*bilayer*”) [57]. Também têm sido sugerido que grafeno com arranjos periódicos de “*antidots*” [58] ou bicamadas de grafeno/BN [59] podem manifestar comportamentos semicondutores.

No presente trabalho nós investigamos, através de cálculos de primeiros princípios, as consequências de depositar uma rede triangular bidimensional de nanopartículas de ouro sobre grafeno. Tais redes triangulares de nanopartículas funcionalizadas podem ser produzidas experimentalmente [60], e a deposição de nanopartículas de Au sobre grafeno já foi obtida [61], Fig. 3.1. Nós observamos que nanopartículas de Au_{38} cobertas por moléculas de metiltiol transferem uma carga líquida negativa para o grafeno causando modificações na estrutura eletrônica tais como novos pontos de Dirac e minigaps, mas o grafeno permanece metálico. Em contraste, no caso de uma rede de nanopartículas de Au não cobertas, há uma forte interação nanopartícula-grafeno, conduzindo à abertura de um pequeno gap de energia da ordem de poucas dezenas de meV no ponto de Dirac do grafeno para concentrações moderadas de nanopartículas adsorvidas sobre o grafeno. Dessa forma, esse sistema propriamente carregado pode tornar-se um semicondutor.

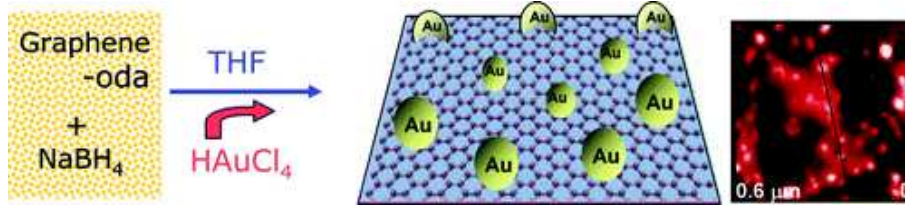


Figura 3.1: Observação experimental da deposição de nanopartículas de ouro sobre grafeno, Ref. [61].

3.2 Resultados e Discussões

3.2.1 Camadas depositadas de nanopartículas funcionalizadas: estrutura de bandas próxima ao nível de Fermi

Primeiramente, consideramos arranjos bidimensionais de nanopartículas funcionalizadas de Au_{38} depositadas sobre o grafeno, como mostra a Fig. 3.2. Nós consideramos a estrutura de nanopartículas obtida teoricamente por Garzón et al [62], onde o caroço metálico de Au_{38} é coberto por 24 moléculas de metiltiol (CH_3S), de tal forma que os átomos de ouro da superfície formam ligações Au-S-Au quase-lineares, consistente com observações experimentais recentes [68]. Nós consideramos dois distintos valores para o parâmetro de rede a da camada de nanopartícula, escolhida de tal forma a ser comensurável com uma supercélula 9x9 de grafeno ($a = 22,43\text{\AA}$) e uma supercélula 12x12 ($a = 29,97\text{\AA}$), como mostrado nas Figs. 3.2(b) e (c). No primeiro caso, a cobertura de nanopartículas tem uma densidade de $0,230\text{ nm}^{-2}$, e, no segundo caso, $0,129\text{ nm}^{-2}$. As geometrias da camada de nanopartículas Au_{38} e da camada de grafeno foram otimizadas separadamente, e então colocadas juntas a uma distância camada-camada que minimiza a energia total do sistema nanopartícula+grafeno. Feito isto, o sistema nanopartículas + grafeno foi otimizado completamente. Para ambas coberturas consideradas, a menor distância entre um átomo de hidrogênio da nanopartícula funcionalizada e um átomo de carbono da camada de grafeno é $2,9\text{ \AA}$ na geometria otimizada, a qual indica uma fraca interação entre as nanopartículas e a camada de grafeno, como mostra a Fig. 3.3.

Na Fig. 3.4(a) mostramos a estrutura de bandas de uma supercélula 9x9 de grafeno isolada próxima ao nível de Fermi (o ponto de Dirac está no ponto Γ da supercélula 9x9 devido ao rebatimento de bandas), e na Fig. 3.4(b) nós mostramos a estrutura de bandas do sistema nanopartículas+grafeno. A estrutura de bandas de um filme bidimensional de Au_{38} funcionalizado com moléculas do grupo metiltiol não possuem dispersão (como foi reportado anteriormente [66]). Portanto, as bandas planas na Fig. 3.4 (b) podem ser associadas aos estados eletrônicos do filme de nanopartículas. A interação entre a camada de nanopartículas funcionalizadas e a camada de grafeno é muito fraca para conduzir a abertura de uma gap de energia detectável na estrutura eletrônica do grafeno próximo ao ponto Γ , como é visto na Fig. 3.4. Provavelmente devido às diferenças entre

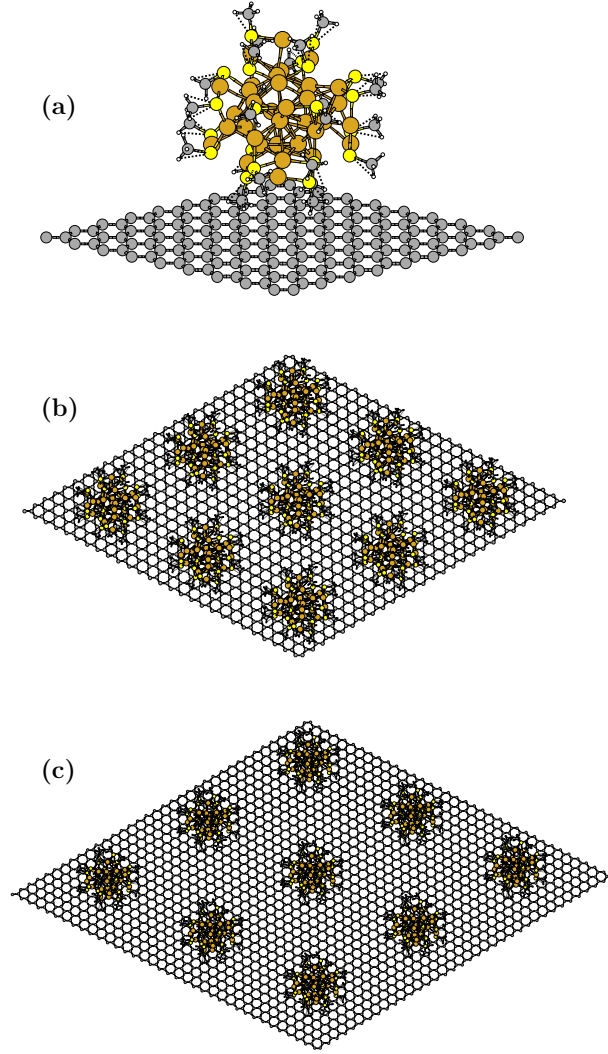


Figura 3.2: (a) Célula unitária do sistema composto de nanopartículas $\text{Au}_{38}(\text{CH}_3\text{S})_{24}$ depositadas sobre grafeno, comensurável com uma supercélula 9x9. (b) Arranjo destas células unitárias, mostrada para a visualização da rede de nanopartículas. (c) Arranjo de células unitárias que são comensuráveis com uma supercélula 12x12 de grafeno.

as eletroafinidades das nanopartículas funcionalizadas e do grafeno, uma carga líquida negativa (de $0,3e/\text{partícula}$) é transferida da rede de nanopartículas para a camada de grafeno. Como um resultado, a energia do ponto no espaço k , onde a banda inferior da faixa de condução e a banda superior da faixa de valência são degeneradas (no ponto de Dirac), não coincide com o nível de Fermi E_F como no caso do grafeno neutro isolado (veja a Fig. 3.4(a)), mas ao invés desloca-se para baixo em relação a E_F , como mostra a Fig. 3.4(b). A menos de um deslocamento em E_F devido a esta transferência de carga, e de um mínimo acoplamento, da ordem de 0,01 eV, nos pontos de cruzamento dos estados sem dispersão da nanopartícula e os estados do grafeno, a estrutura de bandas resultante do sistema grafeno+nanopartículas, próximo ao ponto Γ é essencialmente uma superposição das estruturas de bandas dos sistemas isolados.

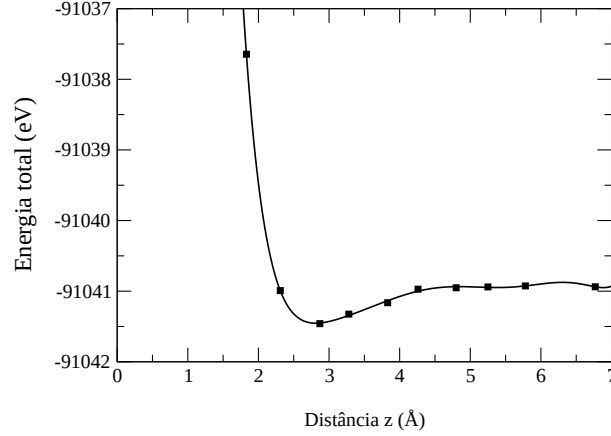


Figura 3.3: Curva da energia total do sistema grafeno+nanopartículas em função da distância z do átomo de hidrogênio mais próximo da camada de grafeno.

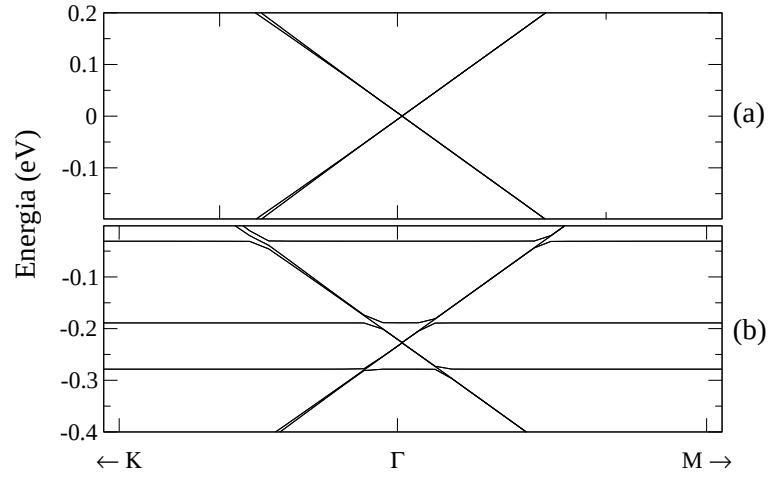


Figura 3.4: Estrutura de bandas, próximo ao ponto Γ , (a) de uma supercélula 9×9 de grafeno e (b) do sistema nanopartículas+grafeno mostrado na Fig. 3.2(b). Em ambos painéis o nível de Fermi é fixado em zero e as estruturas de bandas foram calculadas próximo ao ponto Γ , nas direções $\Gamma - K$ e $\Gamma - M$.

Na Fig. 3.5(a) mostramos a estrutura de bandas de uma supercélula 12×12 de grafeno isolada próximo ao nível de Fermi, e na Fig. 3.5(b) nós mostramos a estrutura de bandas do sistema grafeno+nanopartículas cobertas, comensurável com uma supercélula 12×12 de grafeno (mostrado na Fig. 3.2(c)). Similarmente ao caso com cobertura (ou cobrimento) mais denso, considerado no parágrafo anterior, nenhum gap de energia próximo do ponto Γ é aberto no sistema grafeno+nanopartículas funcionalizadas, mantendo o caráter metálico do grafeno. Também similarmente ao caso anterior, a estrutura de bandas do sistema grafeno + nanopartículas, próximo ao ponto Γ , é aproximadamente uma superposição das estruturas de bandas dos sistemas isolados, e uma carga líquida negativa (de $0,35e$ /partícula) é transferida das nanopartículas para o grafeno, resultando em um deslocamento do ponto de Dirac para baixo em relação a E_F .

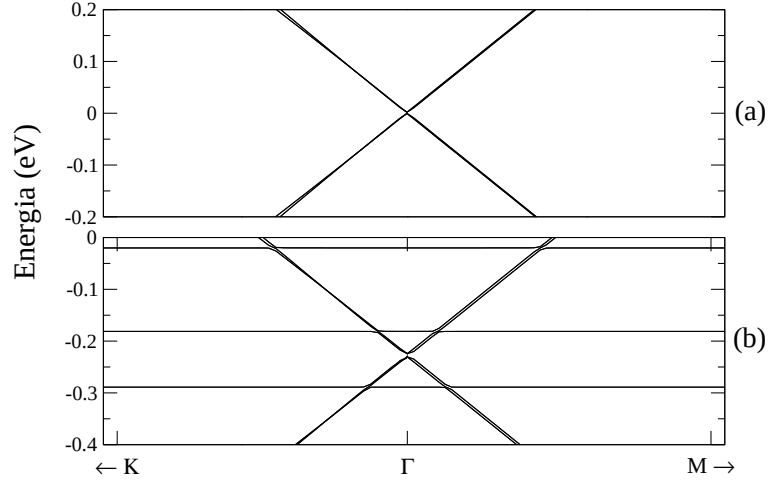


Figura 3.5: Estrutura de bandas, próximo ao ponto Γ , (a) de uma supercélula 12x12 de grafeno isolada, (b) do sistema grafeno+nanopartículas cobertas mostrado na Fig. 3.2(c). Em ambos painéis o nível de Fermi é fixado em zero e as estruturas de bandas foram calculadas próximo ao ponto Γ , nas direções $\Gamma - K$ e $\Gamma - M$.

3.2.2 Os efeitos de carga adicional

Nós também investigamos as possíveis mudanças na estrutura eletrônica do grafeno devido à inclusão de carga adicional no sistema grafeno+nanopartículas. A Fig. 3.6 mostra a estrutura de bandas do (a) sistema nanopartículas+grafeno 9x9 neutro, (b) sistema carregado com um elétron extra e (c) do sistema carregado com um buraco extra. Sob adição de um elétron, Fig. 3.6(b), o ponto de Dirac e as bandas sem dispersão do filme de nanopartículas são deslocados para energias mais baixas em relação à energia de Fermi, aproximadamente pela mesma quantia. Isto é associado ao fato que a carga negativa adicional é igualmente compartilhada entre a camada de grafeno e o filme de nanopartículas, como indicado pela análise da população de Mulliken [87]. O efeito de um buraco adicional no sistema é diferente daquele de um elétron adicional. A carga positiva extra não é igualmente compartilhada entre o filme de nanopartículas e a camada de grafeno: 70% da carga positiva adicional fica localizada na nanopartícula. Como um resultado de tal assimetria, a posição relativa e o espaçamento das bandas sem dispersão são alteradas devido à adição de um buraco extra no sistema, como pode ser visto na Fig. 3.6(c).

Além disso, é possível ver nas Figs. 3.6(b) e (c) que um elétron ou buraco adicional no sistema não abrem um gap de energia na estrutura de bandas do grafeno próximo ao ponto Γ . Isto sugere que a natureza de longo alcance do potencial Coulombiano adicional centrado nas nanopartículas é incapaz de quebrar a simetria da sub-rede A-B que faz o grafeno ser metálico, ou que a blindagem metálica devido à camada de grafeno reduz esta quebra de simetria.

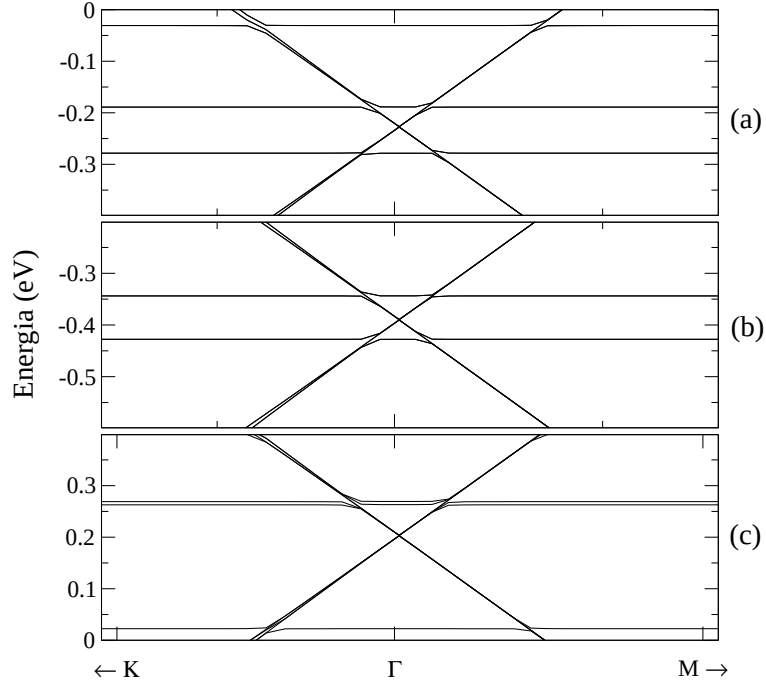


Figura 3.6: Bandas de energia, próximo ao ponto Γ , do sistema nanopartículas+grafeno mostrado na Fig. 3.2(a) para vários estados de carga: (a) descarregado; (b) carregado com um elétron adicional; (c) carregado com um buraco adicional.

3.2.3 Os efeitos de um campo elétrico aplicado

Em uma outra tentativa de modificar a estrutura eletrônica do sistema nanopartículas + grafeno, nós adicionamos um potencial dente-de-serra periódico ao longo da direção $\hat{z}$, o qual corresponde a um campo elétrico externo constante ao longo desta direção. Nós consideramos componentes E_Z do campo elétrico variando desde $-0,5$ até $0,5V/\text{\AA}$. A Fig. 3.7 mostra a estrutura de bandas do sistema nanopartículas + grafeno 9×9 para $E_Z = 0$, $E_Z = -0,5V/\text{\AA}$ e $E_Z = 0,5V/\text{\AA}$. Dependendo do sinal de E_Z , carga elétrica é transferida do grafeno para o filme de nanopartículas (E_Z negativo) ou vice-versa (E_Z positivo). Em relação à estrutura eletrônica, a carga transferida de uma parte do sistema à outra conduz a deslocamentos opostos das bandas do grafeno e das bandas das nanopartículas. Entretanto, Fig. 3.7 também mostra que um campo elétrico aplicado não abre um gap nos estados eletrônicos similares do grafeno, próximo ao ponto Γ .

3.2.4 Novos pontos de Dirac e minigaps

Park et al. [69] previram recentemente que, quando um potencial periódico com simetria de rede triangular é aplicado ao grafeno, novos pontos de Dirac são gerados no ponto M da zona de Brillouin da supercélula do sistema, com velocidade de grupo anisotrópica. Para potenciais específicos, eles também previram que estes novos pontos de Dirac estão

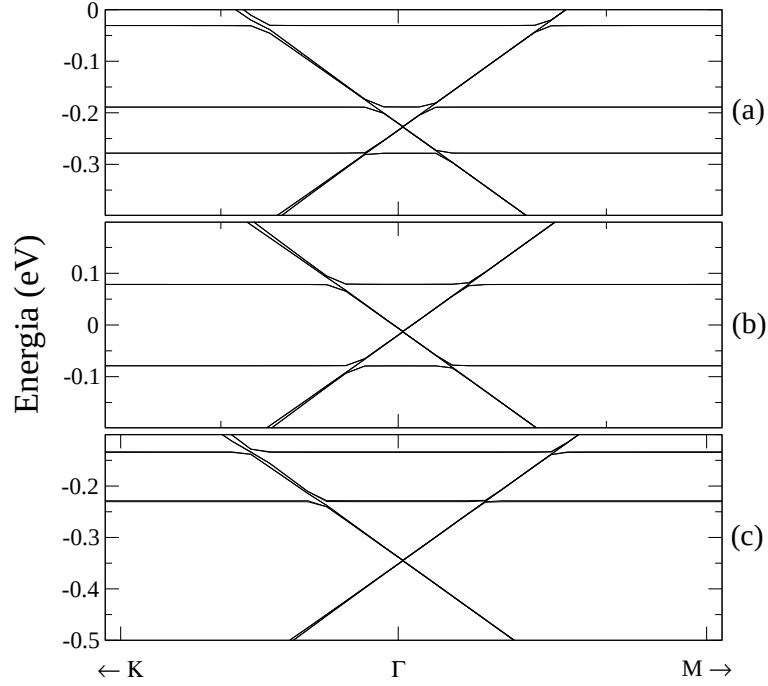


Figura 3.7: Bandas de energia, próximo ao ponto Γ , do sistema nanopartículas+grafeno mostrado na Fig. 3.2(a) sob campos elétricos aplicados de (a) $E_z = 0$, (b) $E_z = -0,5V/\text{\AA}$ e (c) $E_z = 0,5V/\text{\AA}$.

localizadas na região do gap de energia dos demais estados eletrônicos. A Fig. 3.8(b) indica que nosso sistema proposto nanopartículas+grafeno 9x9 pode conduzir a um novo ponto de Dirac no ponto M , aproximadamente 0,67 eV acima da energia de Fermi (e em torno de 0,92 eV acima do ponto de Dirac do grafeno original). Isto resulta do rebatimento da estrutura eletrônica da camada de grafeno original dentro da supercélula, como pode ser visto na Fig. 3.8(a).

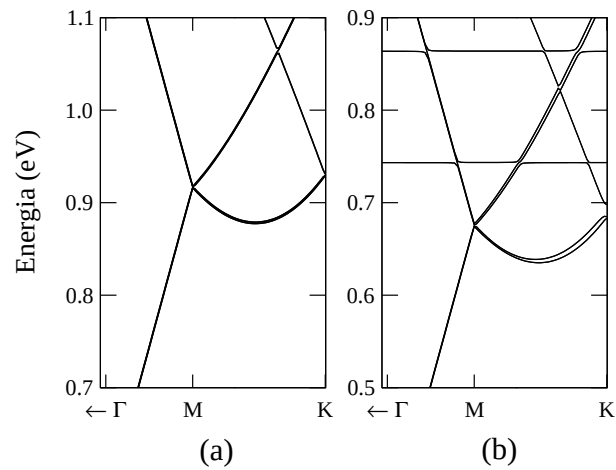


Figura 3.8: Bandas de energia, próximo aos pontos M e K , (a) de uma supercélula 9x9 de grafeno isolada e (b) do sistema grafeno+nanopartículas cobertas mostrado na Fig. 3.2(b).

O novo ponto de Dirac em M é anisotrópico, como previsto por Park et al. [69]. Para demonstrar isto, nós consideramos cinco caminhos lineares distintos na primeira zona de Brillouin que inicia no ponto M e termina respectivamente nos pontos K , $K1$, $K2$, $K3$ e Γ , como indicado na Fig. 3.9. As bandas de dispersão ao longo destes caminhos, mostrado na Fig. 3.10, claramente mostram que o ponto M tem a topologia de um ponto de Dirac, e que é anisotrópico, isto é, sua dispersão depende da direção no espaço recíproco.

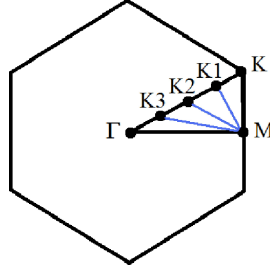


Figura 3.9: Cinco caminhos lineares distintos na primeira zona de Brillouin que inicia no ponto M e termina, respectivamente, nos pontos K , $K1$, $K2$, $K3$ e Γ .

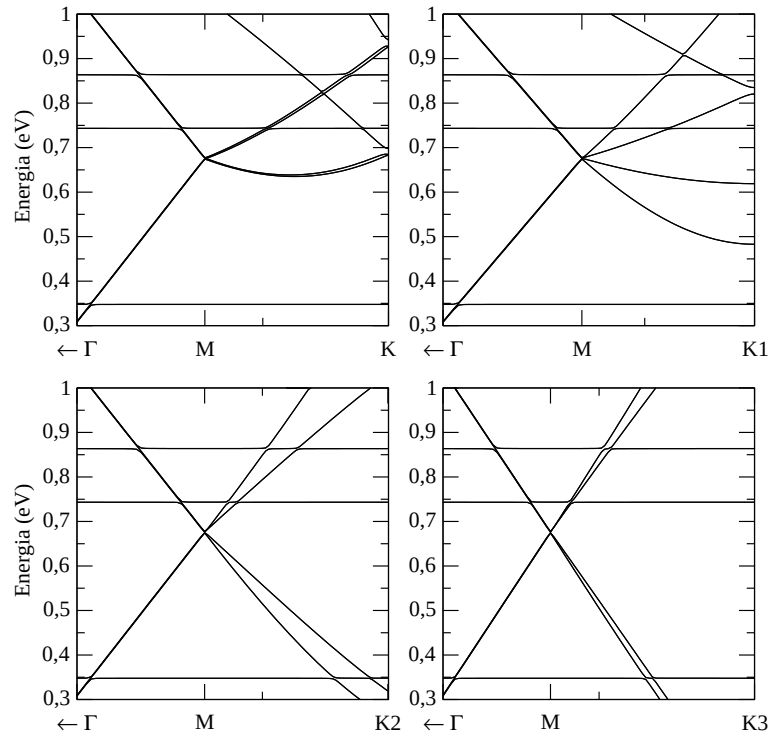


Figura 3.10: Bandas de energia, próximo ao ponto M do sistema grafeno+nanopartículas mostrado na Fig. 3.2(b), ao longo dos caminhos indicados na figura anterior.

Nós também podemos ver na Fig. 3.8(b) que um minigap é aberto no ponto K . O novo ponto tipo-Dirac em M está contido na região do minigap. Para o sistema nanopartículas + grafeno comensurável com uma supercélula 12x12, nós também encontramos um novo ponto de Dirac similar em M , 0,69 eV acima do ponto de Dirac original. A razão entre este valor e o correspondente valor para a supercélula 9x9, $0,69/0,92 = 0,75$, é a mesma que o inverso da razão dos correspondentes parâmetros de rede. Isto indica um escalonamento proporcional à $1/a$ na posição de energia dos novos pontos de Dirac, em relação ao ponto de Dirac original.

3.2.5 Camadas depositadas de nanopartículas não-funcionalizadas

Como descrito nos parágrafos anteriores, as bandas do grafeno são fracamente afetadas no ponto Γ pela interação com as nanopartículas de ouro protegidas por moléculas de metiltiol. Isto ocorre devido às distâncias relativamente grandes entre os caroços de Au das nanopartículas e os átomos de carbono do grafeno, o qual conduz a um potencial perturbador levemente variável sobre a camada de grafeno que é incapaz de quebrar a simetria da rede do grafeno $A - B$ e, portanto, abrir um gap na estrutura eletrônica do grafeno. Em uma tentativa de reduzir a distância Au-carbono, nós investigamos a interação do grafeno com nanopartículas Au_{38} não cobertas. Em contraste com as nanopartículas de Au encapadas com tiol, as quais se arranjam espontaneamente na forma de redes triangulares bidimensionais [60], não esperamos que as nanopartículas não-cobertas espontaneamente formarão redes triangulares sobre o grafeno: uma rota química envolvendo desorção do grupo tiol seria necessário. Nós notamos que já existem trabalhos experimentais de desorção química de tiols de filmes de nanopartículas de ouro sobre grafite, conduzindo a nanopartículas livres de moléculas do grupo tiol que não colapsam na síntese [71].

Em nossos cálculos, primeiro nós consideramos um aglomerado de ouro amorfo (o qual é energeticamente mais estável do que seu isômero octaédrico ordenado [62]) que é periodicamente repetido em uma rede triangular que é comensurável com uma supercélula 9x9 de grafeno, Fig. 3.11(b). A geometria do sistema foi otimizada totalmente até que as forças remanescentes fossem menores do que $0,05 \text{ eV}/\text{\AA}$. A célula unitária otimizada e uma de sua imagem periódica ao longo da direção $\hat{z}$ são mostradas na Fig. 3.12. A otimização de geometria conduz a uma forte redução da razão c/a da supercélula, a qual agora representa uma heteroestrutura Au/grafeno periódica ao longo da direção $\hat{z}$. A mínima distância entre um átomo de ouro e carbono é aproximadamente $2 \text{ \AA}$, o qual indica uma forte interação entre as nanopartículas de Au não funcionalizadas e o grafeno, quando comparado com a fraca interação no caso das nanopartículas funcionalizadas.

A interação forte, de curto alcance entre os clusters de ouro não cobertos e a supercélula

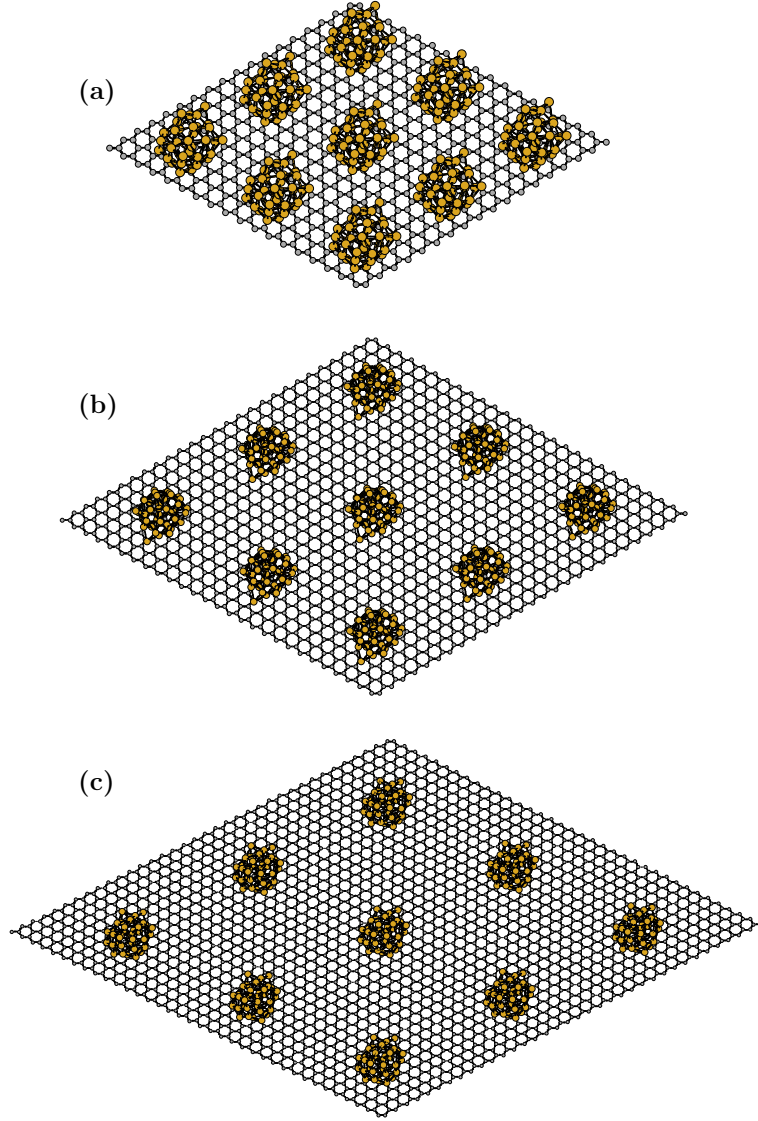


Figura 3.11: Arranjos de células unitárias (a) 6x6, (b) 9x9, (c) 12x12 de nanopartículas de Au_{38} não cobertas interagindo com uma camada de grafeno.

9x9 de grafeno conduz à abertura de um gap de energia de 24 meV próximo ao ponto Γ , entre as bandas tipo-grafeno que anteriormente se tocavam no ponto de Dirac, como pode ser visto na Fig. 3.13(a). A região do gap de energia está abaixo da energia de Fermi devido à transferência de elétrons das nanopartículas para o grafeno, e portanto o sistema neutro é ainda metálico. Sobre uma dopagem do tipo-p apropriada, entretanto, a energia de Fermi pode ser localizada na região do gap e o sistema grafeno+nanopartículas tornaria-se um semicondutor.

Para investigar a origem física do gap de energia mostrado na Fig. 3.13(a), nós calculamos a estrutura de bandas de dois sistemas adicionais. Primeiro, nós aumentamos a dimensão do eixo-c da supercélula de tal forma que não há interação entre as imagens periódicas ao longo da direção $\hat{z}$, ou seja, o sistema é efetivamente uma monocamada de grafeno mais

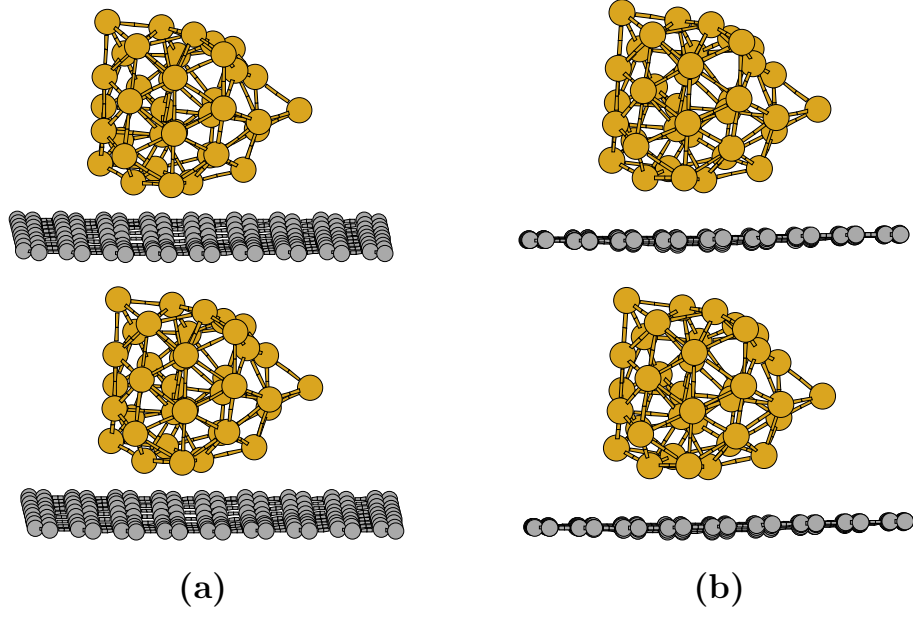


Figura 3.12: Supercélula constituída por uma nanopartícula de Au_{38} não coberta depositada sobre grafeno 9x9 e uma de suas imagens periódicas ao longo da direção $\hat{z}$.

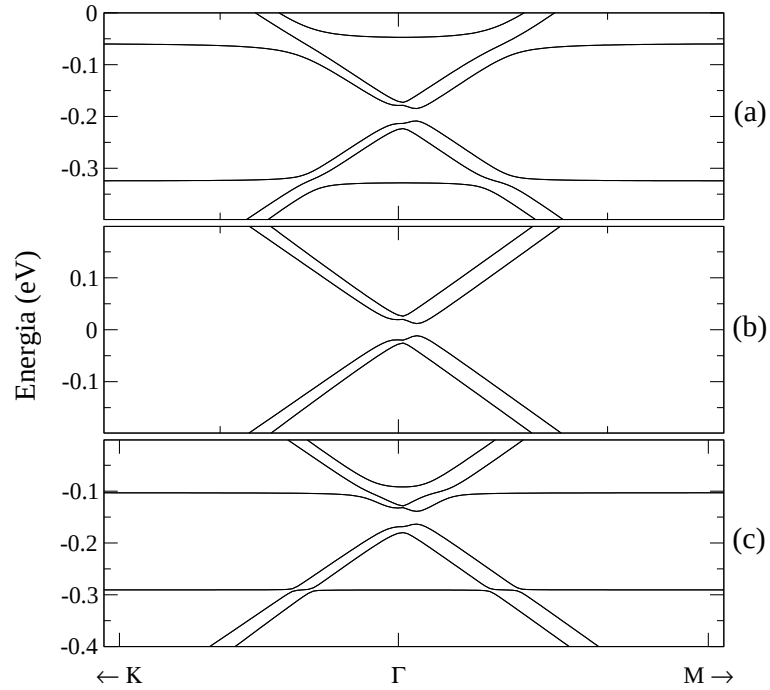


Figura 3.13: Bandas de energia (a) das nanopartículas de Au_{38} não cobertas confinadas entre sucessivas camadas de grafeno; (b) da camada de grafeno 9x9 isolada com a mesma geometria (distorcida) que no caso anterior; (c) das nanopartículas não cobertas interagindo com uma camada de grafeno distorcida.

nanopartículas. A estrutura de bandas de tal sistema, mostrado na Fig. 3.13(c), exhibe o mesmo gap de energia que o anterior. Portanto, a origem do gap não é a interação entre as camadas de grafeno intermediadas pelas nanopartículas. Depois, nós consideramos a estrutura de bandas de uma única camada de grafeno isolada com a mesma geometria

levemente distorcida como no sistema grafeno+nanopartículas. A estrutura de bandas do grafeno distorcido, mostrado na Fig. 3.13(b), exibe o mesmo gap de energia anterior. Portanto, a origem física do gap de energia é a quebra de simetria da subrede A-B devido às distorções localizadas na geometria do grafeno geradas pelas nanopartículas não-cobertas.

Os resultados da Fig. 3.13, indicando a abertura de um gap de energia de um sistema grafeno+nanopartículas específico, foram realizados com o uso de um funcional de troca-correlação GGA, como descrito anteriormente. A fim de verificar se a abertura do gap está relacionada ao uso de um funcional específico, nós realizamos os mesmos cálculos dentro da aproximação da densidade local (LDA) [25, 26] para o funcional de troca-correlação. A Fig. 3.14 mostra a estrutura de bandas, próximo ao ponto Γ , da rede de nanopartículas não cobertas interagindo com uma supercélula 9x9 de grafeno obtida dentro das aproximações GGA e LDA. Embora haja algumas diferenças quantitativas nas dispersões das bandas entre os dois funcionais, nós obtivemos o mesmo valor de gap, de aproximadamente 24 meV, em ambos casos.

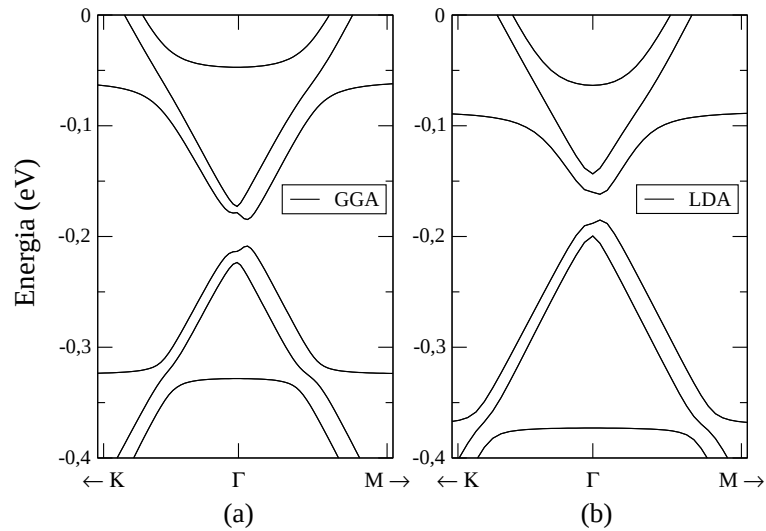


Figura 3.14: Bandas de energia das nanopartículas de Au_{38} não cobertas confinadas entre sucessivas camadas de grafeno obtidas dentro das aproximações (a) GGA e (b) LDA.

Com a finalidade de investigar se o efeito de abertura do gap de energia é sensível à densidade do cobrimento das nanopartículas, nós também realizamos cálculos com supercélulas de grafeno maiores e menores em relação à supercélula usada anteriormente (9x9). Especificamente, nós consideramos redes de aglomerados de Au_{38} amorfo não-cobertos comensurável com super-células 12x12 e 6x6 de grafeno, mostrado na Fig. 3.11(c) e (a), respectivamente. A geometria desses sistemas foram otimizados completamente até que as forças remanescentes fossem menores do que $0,05 \text{ eV}/\text{\AA}$. A mínima distância entre

um átomo de ouro e carbono é aproximadamente $2 \text{ \AA}$ ao longo da direção $\hat{z}$, similar ao sistema 9×9 descrito nos parágrafos anteriores. A Fig. 3.15(b) mostra as bandas de energia próximo ao ponto Γ da supercélula 12×12 de grafeno interagindo com a rede comensurável de aglomerados de ouro não-cobertos, e (a) mostra a correspondente estrutura de bandas para o grafeno isolado. Oposto ao resultado anterior no caso de nanopartículas não-cobertas sobre uma supercélula 9×9 de grafeno, no sistema 12×12 nenhum gap de energia é aberto em Γ devido às nanopartículas, apesar do fato de haver uma deformação na região do grafeno localizada abaixo das nanopartículas, similar ao sistema 9×9 . Considerando que no limite “diluído” isolado (nanopartículas muito afastadas uma das outras) nenhum gap de energia pode ser aberto devido à natureza semimetálica do sistema hospedeiro grafeno, uma possível explicação para a ausência de um gap no sistema 12×12 é que tal limite tenha sido atingido.

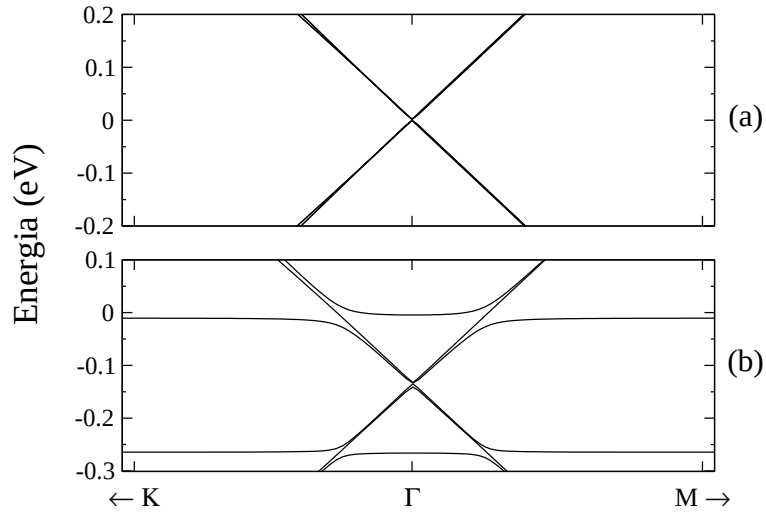


Figura 3.15: Bandas de energia (a) de uma supercélula 12×12 de grafeno isolado e (b) do sistema grafeno+aglomerados de ouro, mostrado na Fig. 3.11(c).

No caso da rede de aglomerados de Au_{38} amorfo não-coberto, comensurável com a supercélula 6×6 de grafeno mostrado na Fig. 3.11(a), vemos que a deformação da monocamada de grafeno induzida pelas nanopartículas é praticamente desprezível. Consistente com isto, a estrutura de bandas deste sistema, mostrado na Fig. 3.16(b), mostra que nenhum gap de energia é aberto próximo ao ponto Γ . Portanto, nossos resultados sugerem que a abertura de um gap induzido pela rede de nanopartículas somente ocorreria para um cobrimento “intermediário” de nanopartículas, ou seja, uma cobertura que conduza à deformações em uma área significativa do grafeno.

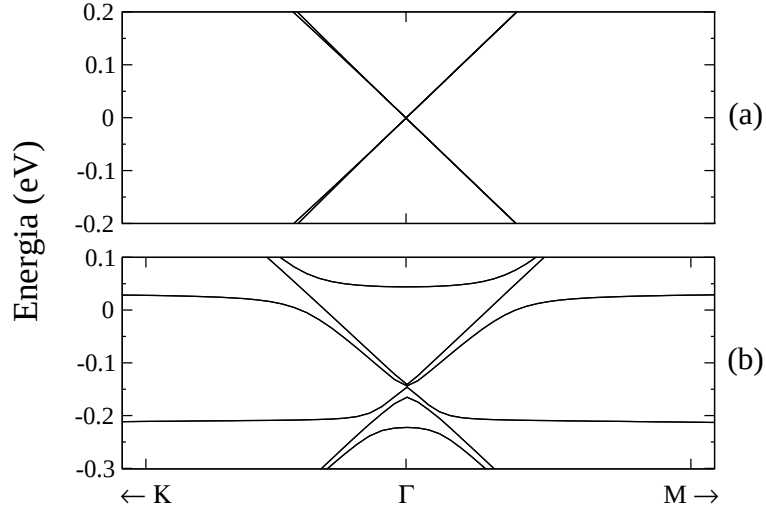


Figura 3.16: Bandas de energia (a) de uma supercélula 6x6 de grafeno isolado e (b) do sistema grafeno+aglomerados de ouro, mostrado na Fig. 3.11(a).

3.3 Conclusões

Em resumo, nós realizamos um estudo, por primeiros princípios, das propriedades estruturais e eletrônicas de arranjos bidimensionais de nanopartículas de Au_{38} , funcionalizadas ou não por moléculas metiltioladas, em contato com uma camada de grafeno. Nós encontramos que a interação de nanopartículas funcionalizadas com uma camada de grafeno causa modificações da estrutura eletrônica no grafeno tais como minigaps, transferência de carga e novos pontos de Dirac. Entretanto, esta interação não conduz à abertura de um gap de energia no ponto de Dirac, mesmo no caso de nanopartículas carregadas ou sob à ação de um campo elétrico aplicado. Nós também encontramos que a interação de nanopartículas não-cobertas com grafeno pode causar à abertura de um pequeno gap de energia no ponto de Dirac, para um cobrimento moderado (aproximadamente $0,2 \text{ nm}^{-2}$) de nanopartículas.

Capítulo 4

Estudo da interação de bicamadas de grafeno com uma rede depositada de nanopartículas de ouro

4.1 Introdução

O Grafeno tem atraído uma grande atenção da comunidade científica de física recentemente [51, 52]. Parte do interesse vem da natureza da estrutura eletrônica que permite que os portadores de carga se comportem como férmions de Dirac sem massa com uma densidade de estados nula no nível de Fermi [55]. Quando uma segunda camada de grafeno é adicionada para formar uma bicamada de grafeno, a simetria da subrede é quebrada, resultando em variações nas propriedades eletrônicas que dependem do empilhamento. No caso da configuração *Bernal* (*tipo-AB*) (Vide Fig. 4.2(a)), a curva de dispersão eletrônica não é mais linear [72, 73].

Uma monocamada de grafeno ou bicamadas de grafeno são semimetais de gap nulo, mas enquanto os portadores de carga em um único filme de grafeno têm dispersão linear (conduzindo aos cones de Dirac no espaço dos momentos) [9, 74, 75], na bicamada de grafeno do *tipo-AB* os portadores de carga têm dispersão quadrática [76]. Um gap controlável pode ser aberto com um campo elétrico externo em uma bicamada de grafeno, um fato que torna essas bicamadas particularmente interessantes para aplicações [57, 77, 78].

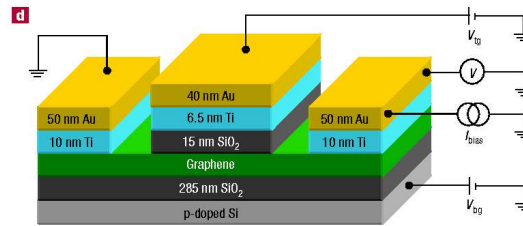


Figura 4.1: Diagrama esquemático de um dispositivo de bicamadas de grafeno sob uma tensão de gate.

As propriedades de bicamadas de grafeno têm sido interpretadas sob a afirmação que o empilhamento de dois filmes de grafeno toma a forma de um empilhamento AB , o mais comum em grafite. Entretanto, naturalmente ocorre uma variedade de defeitos em cristais gráfiticos, os quais afetam a ordem de empilhamento na direção c . Em uma recente publicação, Latil *et al.* [79] afirmaram que o empilhamento de duas camadas de grafeno do tipo não- AB conserva a estrutura eletrônica linear devido ao arranjo não-orientado entre as camadas de grafeno (*“rotational stacking fault”*) que desacopla a estrutura eletrônica das duas camadas.

Experimentalmente, o número de camadas pode ser determinado por um microscópio de força atômica (AFM) [80], enquanto a configuração do empilhamento pode ser determinada através de experimentos de difração de elétrons [81]. Propriedades eletrônicas podem ser determinadas através de espectroscopia de varredura por tunelamento (STS) [82].

Como o formato da superfície de Fermi e, conseqüentemente a natureza dos portadores de carga, são fortemente dependentes da geometria do arranjo entre as camadas de grafeno, nós vamos investigar as mudanças na estrutura de banda eletrônica de duas camadas de grafeno (bicamadas) para quatro tipos de interação entre camadas possíveis quando uma rede triangular de nanopartículas de ouro funcionalizadas por moléculas metiltiol [59] é depositada sobre elas.

4.2 Resultados e Discussões

4.2.1 Tipos de empilhamento de bicamadas de grafeno

Primeiramente, nós investigamos a estrutura eletrônica de quatro tipos de arranjo possíveis entre as duas camadas de grafeno, como mostra a Fig. 4.2 [83].

Os tipos mais conhecidos e explorados na literatura são os tipos I e II. A bicamada de grafeno do tipo I, Fig. 4.2(a) tem duas redes hexagonais acopladas, distantes $3,35 \text{ \AA}$ uma da outra, incluindo sítios não-equivalentes A , B e $\tilde{A}$, $\tilde{B}$ nas camadas inferior e superior, respectivamente. Estas camadas de grafeno se arranjam segundo o empilhamento Bernal ($\tilde{A}$ - B), semelhante ao do grafite [84, 85, 86], de tal forma que metade dos átomos de carbono ($\tilde{A}$) são localizados diretamente acima de outros átomos na camada inferior não-equivalentes, enquanto a outra metade de átomos ($\tilde{B}$) são localizados acima do centro do hexágono no plano inferior. Portanto, existem quatro átomos de carbono por célula unitária, ocupando dois sítios não-equivalentes por translação por plano de grafeno. Uma rede com tal simetria possui uma degenerescência pontual dupla em cada um dos pontos K e $\tilde{K}$ da zona de Brillouin hexagonal, de tal forma que duas bandas adicionais π e π^* surgem, exibindo uma dispersão de energia quadrática [76] ao invés de linear [9, 74, 75] como em

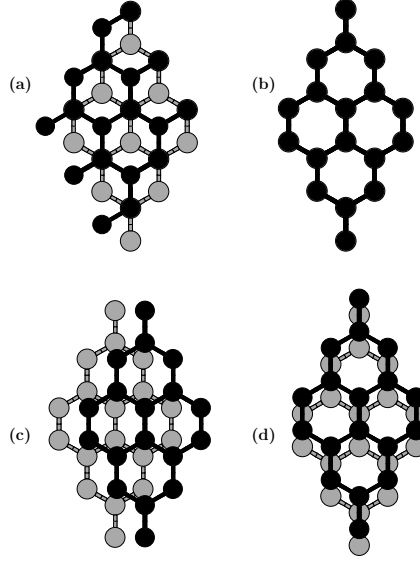


Figura 4.2: Quatro tipos de modos de interação entre duas camadas de grafeno: (a) tipo I (Bernal), (b) tipo II, (c) tipo III e (d) tipo IV. Os átomos pretos estão na camada superior e os átomos cinza estão na camada inferior da bicamada de grafeno.

uma única folha de grafeno. Essa configuração Bernal é a mais estável energeticamente em relação às outras configurações, exatamente por assumir um empilhamento similar ao do grafite.

Usando o código computacional *Siesta* nós realizamos cálculos com a célula unitária de uma bicamada de grafeno para os quatro tipos de empilhamento. O parâmetro de rede da célula unitária encontrado para os quatro tipos foi de $2,49 \text{ \AA}$, resultando em um comprimento de ligação planar carbono-carbono igual a $1,44 \text{ \AA}$ para uma distância interplanar fixa igual a $3,35 \text{ \AA}$. A estrutura de bandas eletrônica da célula unitária da bicamada de grafeno do tipo I (a) descarregado, (b) carregado com um elétron adicional e (c) carregado com um buraco adicional é mostrada na Fig. 4.3.

Por meio de análise da população de *Mulliken* [87], nós observamos que um elétron ou buraco adicional se distribui igualmente entre os planos superior e inferior da bicamada de grafeno, resultando em um gap nulo. Devido a uma carga resultante não-nula (um elétron ou um buraco) no sistema, o ponto *K* (ponto onde a banda de condução toca a banda de valência) se desloca para baixo no caso de um elétron em excesso (Fig. 4.3(b)) e para cima no caso de um buraco em excesso (Fig. 4.3(c)), em relação ao nível de Fermi.

O empilhamento do tipo II é mais conhecido na literatura como configuração *tipo-AA*, no qual o plano superior possui a mesma orientação do plano inferior da bicamada de grafeno, como mostra a Fig. 4.2(b). Dos quatro tipos de configurações explorados neste trabalho, o empilhamento do tipo II é o mais desfavorável energeticamente (aproximadamente 22 meV acima da energia total da célula unitária do tipo I). A dispersão de energia ao longo da direção Γ -K-M da célula unitária da bicamada de grafeno para esta configuração do

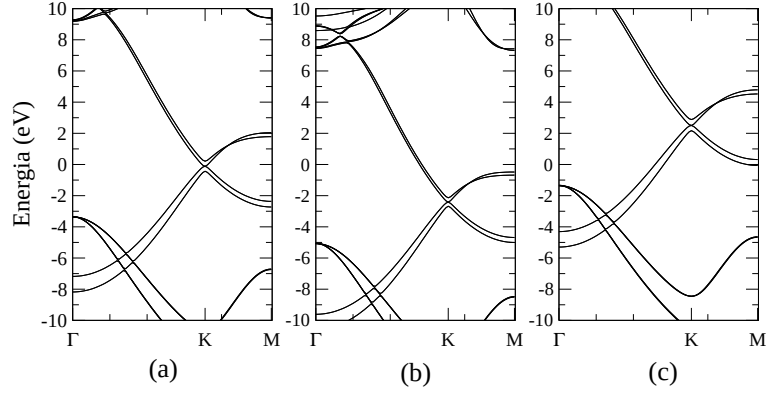


Figura 4.3: Estrutura de bandas da célula unitária da bicamada de grafeno do tipo I (a) descarregado, (b) carregado com um elétron adicional e (c) carregado com um buraco adicional. Em ambos painéis, o nível de Fermi é fixado em zero.

tipo II é mostrada na Fig. 4.4(a) para o sistema neutro.

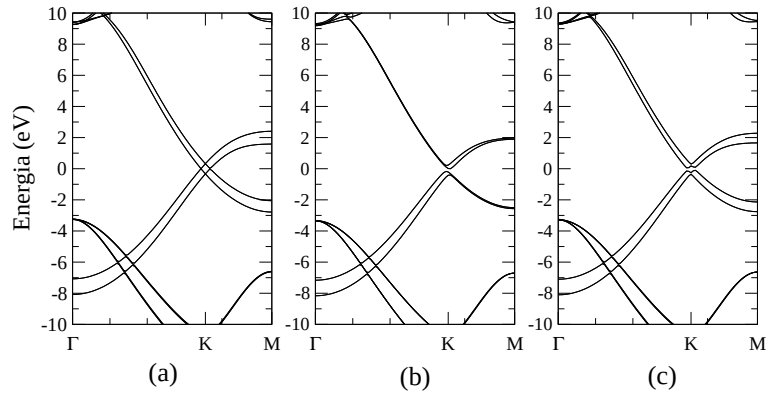


Figura 4.4: Estrutura de bandas da célula unitária da bicamada de grafeno neutra do tipo: (a) II, (b) III e (c) IV. Em ambos painéis, o nível de Fermi é fixado em zero.

No tipo II, nós vemos que as quatro bandas de energia próximas ao ponto K se cruzam, formando, aproximadamente, um pequeno losango em torno do ponto K . Entretanto temos um gap de energia nulo na energia de Fermi, levemente deslocado do ponto K , como mostra a Fig. 4.4(a).

A configuração do tipo III, Fig. 4.2(b), consiste em um deslocamento de meio parâmetro de rede ($1,25 \text{ \AA}$) ao longo de um eixo horizontal. Embora a configuração mais estável energeticamente para uma bicamada de grafeno seja a do tipo I (Bernal), a configuração do tipo III é a mais favorável energeticamente (cerca de 4 meV acima do valor do tipo I) e provável de ocorrer depois do tipo I. A estrutura de bandas da célula unitária da bicamada de grafeno com o arranjo do tipo III é mostrada na Fig. 4.4(b) para o sistema neutro. No tipo III, as quatro bandas de energia, próximas ao ponto K , resultam em um

minigap indireto muito pequeno deslocado de K como mostra a Fig. 4.4(b).

Conforme pode ser visto na Fig. 4.2(d), a configuração do tipo IV consiste em um deslocamento de metade da ligação carbono-carbono ($0,72 \text{ \AA}$) ao longo de um eixo vertical. Essa configuração resulta em um acréscimo de 10 meV para a energia total em relação ao tipo I (mais favorável). As bandas de energia da célula unitária da bicamada de grafeno com este arranjo é mostrada na Fig. 4.4(c) para o sistema neutro. No tipo IV, as quatro bandas de energia, próximas ao ponto K , também resultam em um pequeno minigap levemente assimétrico e deslocado de K , conforme pode ser visto na Fig. 4.4(c).

A população de Mulliken resultou em uma distribuição igual da carga adicional (um elétron ou um buraco) nos planos superior e inferior da bicamada de grafeno para os quatro tipos de empilhamentos estudados. Além disso, ao adicionar um elétron ou um buraco extra à bicamada de grafeno as bandas de energia são deslocadas para baixo ou para cima em relação à energia de Fermi, respectivamente.

4.2.2 Modificações nos estados eletrônicos de bicamadas de grafeno devido à deposição de nanopartículas de ouro

Primeiramente, nós consideramos a mesma rede triangular bidimensional de nanopartículas de Au_{38} funcionalizadas do capítulo anterior. Essa rede de nanopartículas foram depositadas sobre o plano superior da bicamada de grafeno, como mostra a Fig. 4.5.

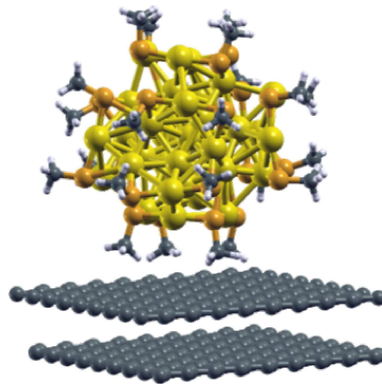


Figura 4.5: Célula unitária do sistema composto de nanopartículas de $\text{Au}_{38}(\text{CH}_3\text{S})_{24}$ depositadas sobre uma bicamada de grafeno, comensurável com uma supercélula 9×9 .

Nós consideramos o valor para o parâmetro de rede a do filme de nanopartículas comensurável com uma supercélula 9×9 da bicamada de grafeno ($a = 22,43 \text{ \AA}$), como mostra a Fig. 4.5. As geometrias da rede triangular de nanopartículas de Au_{38} e da bicamada de

grafeno, para os quatro tipos de configurações citadas anteriormente, foram otimizadas separadamente, e então colocadas juntas a uma distância interplanar que minimiza a energia total do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno. A menor distância entre um átomo de hidrogênio da nanopartícula funcionalizada e um átomo de carbono do plano superior da bicamada de grafeno é de aproximadamente 3 Å na geometria otimizada.

Tipo I: Na Fig. 4.6, nós mostramos a estrutura de bandas de uma supercélula 9x9 da bicamada de grafeno isolada com a configuração Bernal para o caso neutro (a), em comparação com a estrutura de bandas do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo I (b). Devido ao rebatimento das bandas no caso da supercélula, a banda de condução toca a banda de valência no ponto de maior simetria da supercélula Γ . Assim como no caso da bicamada isolada, não há nenhum gap próximo à energia de Fermi como era previsto [57] e as bandas de energia obedecem à dispersão quadrática [76].

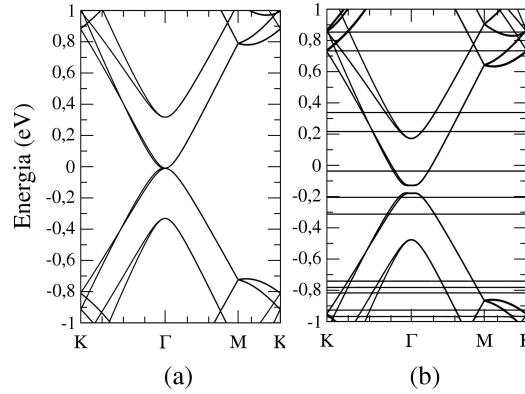


Figura 4.6: Estrutura de bandas: (a) da supercélula 9x9 da bicamada de grafeno do tipo I isolada, (b) do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo I.

Quando adicionamos uma rede triangular de nanopartículas de Au_{38} sobre o plano superior da bicamada de grafeno do tipo I (Fig. 4.5), uma carga negativa líquida (de 0,30e/partícula) é transferida da rede das nanopartículas para a bicamada, sendo que 60% desta carga é transferida para o plano superior e 40% para o plano inferior da bicamada. Devido a essa diferença (cerca de 20%) na distribuição de carga entre os planos superior e inferior da bicamada, um gap de 45 meV é aberto na estrutura de bandas do sistema, mudando o caráter da bicamada de grafeno de metálico para semiconductor, como mostra a Fig. 4.6(b). Esse sistema nanopartículas + bicamada de grafeno (tipo I) possui a configuração de menor energia quando comparado com os outros tipos de empilhamento possíveis para a bicamada de grafeno.

A estrutura de bandas do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno (tipo I) carregado com um, cinco ou dez elétrons extras é mostrada na Fig 4.7, enquanto a Fig 4.8 mostra

a estrutura de bandas do sistema carregado com um, cinco ou dez buracos adicionais.

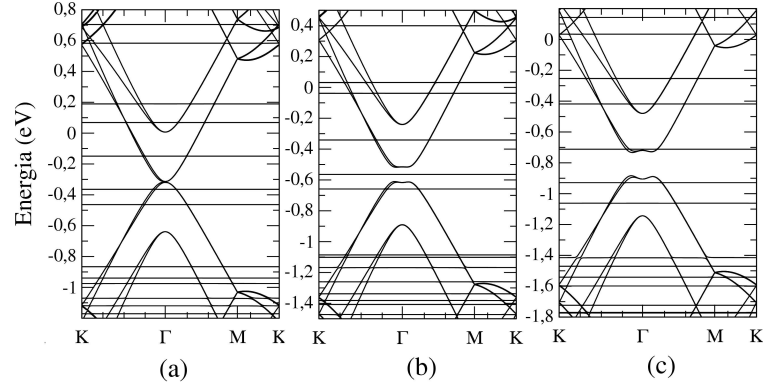


Figura 4.7: Estrutura de bandas do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo I, comensurável com uma supercélula 9x9, carregado com: (a) um, (b) cinco ou (c) dez elétrons adicionais.

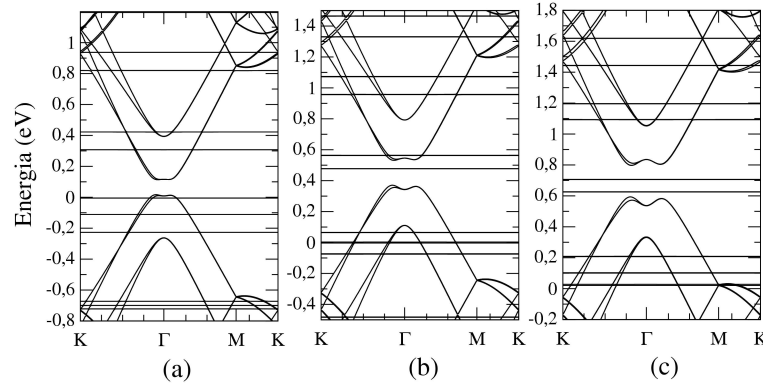


Figura 4.8: Estrutura de bandas do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo I, comensurável com uma supercélula 9x9, carregado com: (a) um, (b) cinco ou (c) dez buracos adicionais.

Se o sistema for carregado negativamente com uma carga líquida igual a uma carga eletrônica e , que equivale a 0,05% da carga total de elétrons de valência do sistema composto, um gap pode ser aberto ou não na estrutura de bandas dependendo da distribuição desse excesso de cargas entre os planos superior e inferior da bicamada. A tabela 4.1 mostra os valores encontrados para o gap de energia, referente às bandas eletrônicas da bicamada, e a distribuição de cargas entre a nanopartícula e os planos superior e inferior da bicamada de grafeno do tipo I para uma carga líquida igual a um, cinco ou dez elétrons (ou buracos) adicionais.

Conforme a tabela 4.1, o sistema nanopartículas + bicamada de grafeno (tipo I) pode

Tabela 4.1: Tabela da variação do gap nas bandas de energia da bicamada e da distribuição de cargas para o sistema nanopartículas + bicamada de grafeno (tipo I) carregado com um, cinco e dez elétrons ou buracos extras.

Carga adicional	gap (meV)	Carga na nanopartícula	Carga no plano superior(bicamada)	Carga no plano inferior(bicamada)
$Q = -e$	0	15% Q	40% Q	45% Q
$Q = +e$	96	85% Q	0% Q	15% Q
$Q = -5e$	92	43% Q	35% Q	22% Q
$Q = +5e$	161	57% Q	31% Q	12% Q
$Q = -10e$	151	45% Q	36% Q	19% Q
$Q = +10e$	204	55% Q	32% Q	13% Q

ser metálico se for carregado negativamente com um elétron, resultando em um gap nulo como mostra a Fig. 4.7(a). Isto ocorre pois a maior parte da carga líquida de um elétron se distribui de forma aproximadamente igual entre os dois planos da bicamada (40% e 45%), tal que a diferença de potencial entre os planos superior e inferior é praticamente nulo. Portanto, neste caso, a rede de nanopartículas carregada com um elétron extra não estabelece uma diferença de potencial para a bicamada, resultando em nenhuma abertura de gap referente à bicamada. Entretanto, se o sistema for carregado com um buraco adicional (Fig. 4.8(a)), o gap nas bandas da bicamada no sistema composto aumenta para 96 meV, sendo que 85% desta carga fica na nanopartícula, enquanto o restante (15%) se localiza no plano inferior da bicamada. Portanto, nesse caso, há uma diferença de potencial elétrico estabelecido entre os dois planos da bicamada, tal que a estrutura de bandas do sistema exibe um gap maior do que para o sistema neutro (45 meV).

Com a finalidade de entender melhor a variação do gap nos estados eletrônicos da bicamada no sistema nanopartículas + bicamada de grafeno (tipo I) com a quantidade de carga adicional, assim como entender como esse excesso de carga se distribui entre a rede de nanopartículas e a bicamada de grafeno, realizamos cálculos computacionais para o sistema carregado com um excesso de 5 e 10 elétrons ou buracos adicionais.

A estrutura de bandas do sistema carregado com cinco elétrons ou buracos, que equivale a 0,25% da carga total de elétrons de valência no sistema composto, é mostrada na Fig. 4.7(b) e Fig. 4.8(b), respectivamente. Nitidamente dá para ver um aumento do valor do gap de energia nas bandas eletrônicas da bicamada no sistema com o aumento da quantidade de carga extra adicionada no sistema. Os valores absolutos de gaps encontrados e a distribuição da carga adicional entre as nanopartículas e a bicamada do tipo I são mostrados na tabela 4.1. A tabela 4.1 e a Fig. 4.7(b) mostram claramente a abertura de um gap de energia na estrutura eletrônica da bicamada no sistema nanopartículas + bicamada de grafeno carregado com cinco elétrons adicionais, o que não aconteceu no caso de um elétron extra adicionado ao sistema. Essa diferença pode ser entendida pelo

fato que essa carga líquida negativa se distribui quase que igualmente entre os planos da bicamada, gerando uma diferença de potencial elétrico muito pequena entre eles e assim nenhum gap é aberto na estrutura eletrônica da bicamada (tipo I).

No caso de uma carga líquida igual a dez elétrons ou dez buracos adicionados ao sistema, que equivale a 0,5% da carga total de elétrons de valência no sistema composto, encontramos a seguintes bandas de energia como mostra a Fig. 4.7(c) e Fig. 4.8(c). É possível notar um aumento significativo no valor do gap de energia referente às bandas da bicamada quando aumentamos o excesso de carga líquida no sistema.

Outra característica interessante é a formação de um gap assimétrico na estrutura de bandas eletrônica da bicamada de grafeno do tipo I no sistema composto, como pode ser visto claramente na Fig. 4.7 e Fig. 4.8. É possível notar que a diferença de energia entre a banda de condução e a banda de valência no ponto Γ é maior do que a diferença de energia, nos pontos à direita e à esquerda levemente deslocados do ponto Γ , consistente com outras previsões teóricas [78, 88].

Tipo II: Na Fig. 4.9, nós mostramos a estrutura de bandas do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno (tipo II) neutro (b), em comparação com a estrutura de bandas de uma supercélula 9x9 da bicamada de grafeno isolada neutra (a). Devido ao rebatimento das bandas no caso da supercélula, a banda de condução toca a banda de valência em dois pontos (à esquerda e à direita) levemente deslocados do ponto Γ . Assim como a célula unitária, não há nenhum gap próximo à energia de Fermi no caso da supercélula da bicamada isolada e as bandas de energia se cruzam em dois pontos, próximos ao ponto Γ (um ponto à direita e outro à esquerda), obedecendo uma dispersão linear nesses dois pontos.

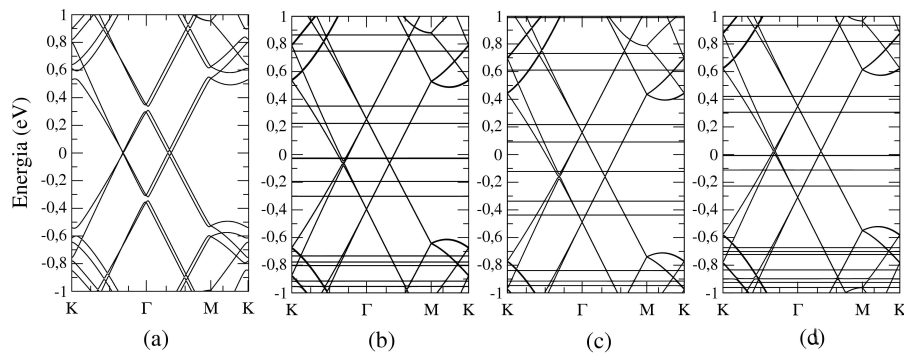


Figura 4.9: Estrutura de bandas: (a) da supercélula da bicamada de grafeno do tipo II neutra, (b) do sistema nanopartículas + bicamada do tipo II neutro, (c) do sistema nanopartículas + bicamada do tipo II carregado com um elétron e (d) do sistema nanopartículas + bicamada do tipo II carregado com um buraco extra.

Quando adicionamos uma rede triangular de nanopartículas de Au_{38} sobre o plano superior da bicamada de grafeno do tipo II, uma carga negativa líquida (de $0,35e/\text{partícula}$) é transferida da rede das nanopartículas para a bicamada, sendo que 57% desta carga é transferida para o plano superior e 43% para o plano inferior da bicamada. Esse sistema (tipo II) é energeticamente desfavorável (cerca de 1,92 eV acima do valor encontrado para o sistema do tipo I) comparado ao sistema de menor energia (tipo I). Nenhum gap de energia é aberto na estrutura eletrônica da bicamada no sistema composto, mantendo o caráter metálico da bicamada de grafeno como mostra a Fig. 4.9. Para ambos casos (carregado positivamente ou negativamente) nenhum gap é aberto na estrutura eletrônica da bicamada do tipo II. A tabela 4.2 mostra a distribuição de cargas entre as nanopartículas e os planos superior e inferior da bicamada de grafeno do tipo II.

Tabela 4.2: Tabela da distribuição de cargas para o sistema nanopartículas + bicamada de grafeno (tipo II) carregado com um elétron ou um buraco extra.

Carga adicional	gap (meV)	Carga na nanopartícula	Carga no plano superior(bicamada)	Carga no plano inferior(bicamada)
$Q = -1e$	0	12% Q	41% Q	47% Q
$Q = +1e$	0	81% Q	14% Q	5% Q
$Q = -5e$	0	42% Q	35% Q	23% Q
$Q = +5e$	0	56% Q	29% Q	15% Q
$Q = -10e$	0	44% Q	35% Q	21% Q
$Q = +10e$	0	53% Q	32% Q	15% Q

Se aumentarmos o excesso de cargas líquidas no sistema composto para cinco ou dez elétrons (ou buracos), encontramos estruturas de bandas muito similares a Fig. 4.9, sem abertura de gaps referente as bandas da bicamada no sistema nanopartículas + bicamada de grafeno (tipo II). A única mudança significativa é um deslocamento das bandas de energia para baixo (ou para cima).

Tipo III: Na Fig. 4.10, nós mostramos a estrutura de bandas de uma supercélula 9×9 da bicamada de grafeno isolada com a configuração tipo III para o caso neutro (a), em comparação com a estrutura de bandas do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo III (b). A banda de condução toca a banda de valência em um único ponto à direita do ponto Γ . A supercélula da bicamada do tipo III não exibe nenhum gap de energia próximo à energia de Fermi e as bandas obedecem uma dispersão quadrática em um único ponto deslocado de Γ .

Quando adicionamos uma rede triangular de nanopartículas de Au_{38} sobre o plano superior da bicamada de grafeno do tipo III, uma carga negativa líquida (de $0,30e/\text{partícula}$) é

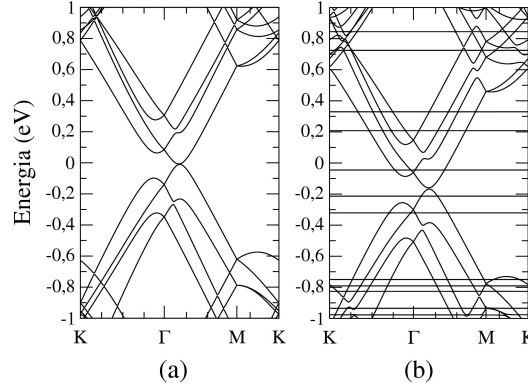


Figura 4.10: Estrutura de bandas: (a) da supercélula 9x9 da bicamada de grafeno do tipo III isolada e (b) do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo III.

transferida da rede das nanopartículas para a bicamada, sendo que 60% desta carga é transferida para o plano superior e 40% para o plano inferior da bicamada. Esse sistema nanopartículas + bicamada de grafeno (tipo III) é energeticamente desfavorável (cerca de 1,77 eV acima do valor encontrado para o sistema do tipo I) comparado ao sistema de menor energia (tipo I). Nenhum gap de energia é aberto na estrutura eletrônica da bicamada no sistema composto, mantendo o caráter metálico da bicamada de grafeno.

A estrutura de bandas do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo III carregado com um, cinco ou dez elétrons extras é mostrada na Fig 4.11, enquanto a Fig 4.12 mostra a estrutura de bandas do sistema carregado com um, cinco ou dez buracos adicionais.

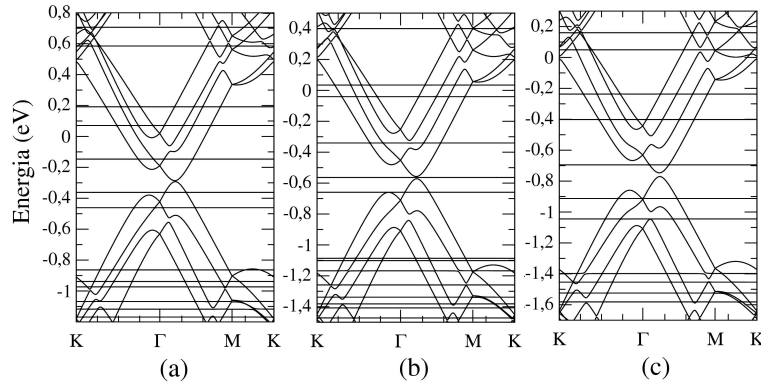


Figura 4.11: Estrutura de bandas do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo III, comensurável com uma supercélula 9x9, carregado com: (a) um, (b) cinco ou (c) dez elétrons adicionais.

Para o sistema carregado com um elétron extra não ocorre nenhuma modificação significativa na estrutura de bandas eletrônicas, como mostra a Fig. 4.11(a). A tabela 4.3 mostra que a maior parte do excesso dessa carga líquida se distribui praticamente de forma

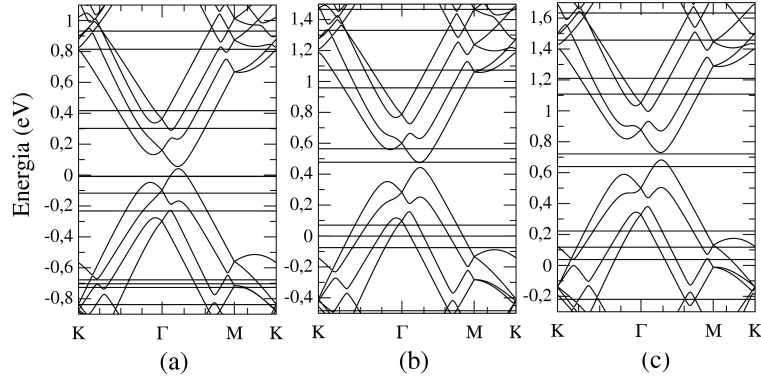


Figura 4.12: Estrutura de bandas do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo III, comensurável com uma supercélula 9x9, carregado com: (a) um, (b) cinco ou (c) dez buracos adicionais.

igual entre os dois planos da bicamada de grafeno e portanto, não há uma diferença de potencial elétrico significativa ao ponto de abrir um gap de energia na estrutura de bandas. Entretanto, ao adicionarmos um buraco extra, o sistema exibe um pequeno gap de energia igual a 14 meV, como mostra a Fig. 4.12(a).

Tabela 4.3: Tabela da distribuição de cargas para o sistema nanopartículas + bicamada de grafeno (tipo III) carregado com um, cinco e dez elétrons ou buracos extras.

Carga adicional	gap (meV)	Carga na nanopartícula	Carga no plano superior(bicamada)	Carga no plano inferior(bicamada)
$Q = -1e$	0	18% Q	43% Q	39% Q
$Q = +1e$	14	84% Q	14% Q	2% Q
$Q = -5e$	15	43% Q	35% Q	22% Q
$Q = +5e$	35	56% Q	31% Q	13% Q
$Q = -10e$	25	45% Q	36% Q	19% Q
$Q = +10e$	48	54% Q	32% Q	14% Q

Aumentando o excesso de cargas no sistema composto para cinco elétrons ou buracos, encontramos a estrutura de bandas exibida na Fig. 4.11(b) e Fig. 4.12(b), respectivamente. No caso de cinco elétrons extras, podemos ver o surgimento de um pequeno gap de energia da ordem de 15 meV na estrutura eletrônica da bicamada de grafeno no sistema composto, como pode ser visto na Fig. 4.11(b). Além disso, é possível notar a presença de um estado eletrônico da rede de nanopartículas (bandas sem dispersão) na região do gap. No caso de cinco buracos adicionados ao sistema composto, encontramos um gap maior (35 meV) do que o gap encontrado para um buraco extra (14 meV).

Aumentando o excesso de carga para dez elétrons ou buracos adicionais, aumentamos

os valores dos gaps para 25 meV e 48 meV, respectivamente, na estrutura eletrônica da bicamada no sistema nanopartículas + bicamada (tipo III). Para uma carga líquida igual a dez buracos extras, é possível ver um estado eletrônico da rede de nanopartículas na região do gap (Fig. 4.12(c)), enquanto que para uma carga líquida igual a dez elétrons não há estados eletrônicos da rede de nanopartículas no interior da região do gap (Fig. 4.11(c)). A distribuição desse excesso de cargas é mostrada na tabela 4.3.

Tipo IV: Na Fig. 4.13, nós mostramos a estrutura de bandas de uma supercélula 9x9 da bicamada de grafeno isolada com a configuração tipo IV para o caso neutro (a), em comparação com a estrutura de bandas do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo IV (b). Esse arranjo da bicamada exibe um gap significativo (116 meV) na estrutura eletrônica da supercélula da bicamada do tipo IV isolada, mesmo estando descarregada.

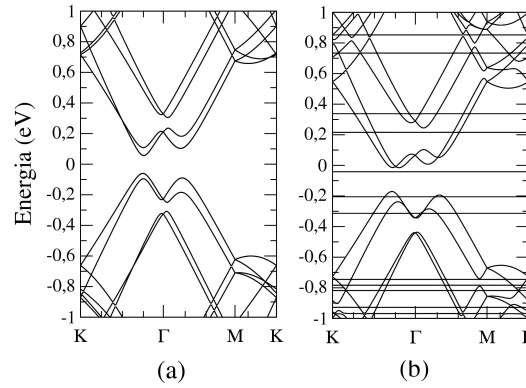


Figura 4.13: Estrutura de bandas: (a) da supercélula 9x9 da bicamada de grafeno do tipo IV isolada e (b) do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo IV.

Quando adicionamos uma rede triangular de nanopartículas de Au_{38} sobre o plano superior da bicamada de grafeno do tipo IV, uma carga negativa líquida (de $0,32e/\text{partícula}$) é transferida da rede das nanopartículas para a bicamada, sendo que 56% desta carga é transferida para o plano superior e 44% para o plano inferior da bicamada. Devido à estrutura eletrônica da bicamada de grafeno (tipo IV) isolada, o sistema nanopartículas + bicamada também exibe um gap de energia na estrutura eletrônica da bicamada, como mostra a Fig. 4.13(b). Entretanto o valor do gap da bicamada é aumentado de 116 meV (da supercélula isolada neutra) para 158 meV, quando uma rede de nanopartículas é depositada sobre a bicamada. A energia total desse sistema nanopartículas + bicamada (tipo IV) possui o maior valor entre os quatro tipos de empilhamento estudados (cerca de 3,45 eV acima do valor encontrado para o sistema de menor energia). É interessante notar que ao adicionarmos um elétron extra ao sistema o valor do gap diminui para 147

meV em relação ao do sistema neutro (158 meV), enquanto ao adicionarmos um buraco extra o gap aumenta para 162 meV.

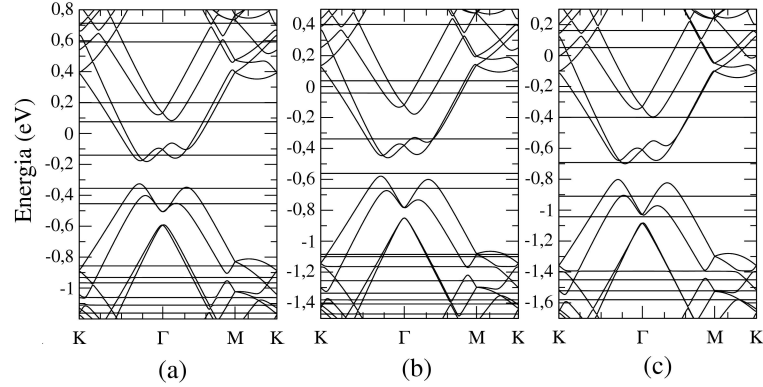


Figura 4.14: Estrutura de bandas do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo IV, comensurável com uma supercélula 9x9, carregado com: (a) um, (b) cinco ou (c) dez elétrons adicionais.

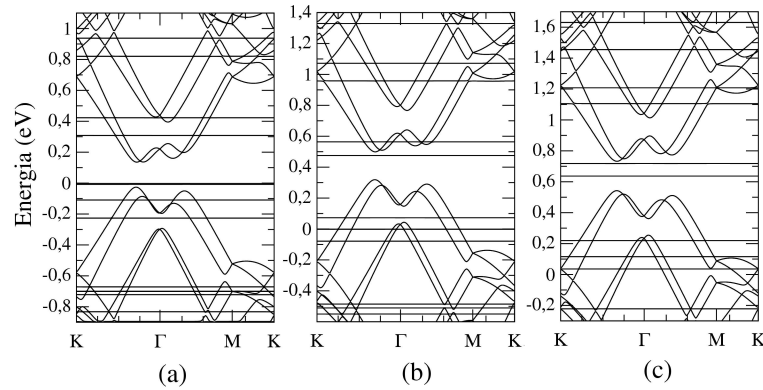


Figura 4.15: Estrutura de bandas do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo IV, comensurável com uma supercélula 9x9, carregado com: (a) um, (b) cinco ou (c) dez buracos adicionais.

A distribuição dessa carga líquida adicional entre a rede de nanopartículas de ouro e a bicamada de grafeno (tipo IV), assim como os valores de gaps encontrados em nosso trabalho, são mostrados na tabela 4.4.

Se aumentarmos o excesso de carga líquida para cinco elétrons ou buracos (0,25% da carga total de valência do sistema composto), continuamos observando uma redução no valor do gap (118 meV) da bicamada para uma carga líquida negativa e um aumento do gap (180 meV) para uma carga líquida positiva. É interessante observar que cinco elétrons adicionais no sistema nanopartículas + bicamada (tipo IV) resultam em um valor de gap

Tabela 4.4: Tabela da distribuição de cargas para o sistema nanopartículas + bicamada de grafeno (tipo IV) carregado com um, cinco e dez elétrons ou buracos extras.

Carga adicional	gap (meV)	Carga na nanopartícula	Carga no plano superior(bicamada)	Carga no plano inferior(bicamada)
$Q = -1e$	147	16% Q	43% Q	41% Q
$Q = +1e$	162	82% Q	18% Q	0% Q
$Q = -5e$	118	42% Q	35% Q	23% Q
$Q = +5e$	180	58% Q	30% Q	12% Q
$Q = -10e$	101	45% Q	35% Q	20% Q
$Q = +10e$	190	53% Q	32% Q	15% Q

praticamente igual ao valor da bicamada de grafeno isolada (116 meV). Aumentando o excesso de carga líquida para dez elétrons ou buracos (0,50% da carga total de valência do sistema composto), continuamos observando uma redução no valor do gap (101 meV) da bicamada para uma carga líquida negativa e um aumento do gap (190 meV) para uma carga líquida positiva.

Há dois fatos interessantes que podemos ressaltar neste ponto. Para o caso de uma carga líquida negativa (elétrons) adicionada ao sistema com a configuração do tipo IV, há uma forte tendência de diminuição do gap quando aumentamos a quantidade de carga negativa. Entretanto, para o caso de uma carga líquida positiva (buracos) adicionada ao sistema, a tendência é um aumento gradual do valor do gap com o aumento de carga positiva.

Embora não foi investigado, nós acreditamos que a aplicação de um campo elétrico na bicamada de grafeno isolada gere resultados muito similares aos nossos, já que o papel da rede de nanopartículas no sistema composto é exercer um campo elétrico não-nulo aos planos da bicamada de grafeno.

4.3 Conclusões

Em resumo, nós realizamos um estudo, por primeiros princípios, das propriedades eletrônicas de bicamadas de grafeno para quatro arranjos possíveis de empilhamento. Como era previsto, a configuração de menor energia é a do tipo I (Bernal), similar ao empilhamento do grafite. Neste caso, as bandas obedecem uma dispersão quadrática conhecida sem gap próximo ao nível de Fermi. Entretanto, ao adicionarmos uma rede triangular bidimensional de nanopartículas de Au_{38} sobre a bicamada de grafeno desse tipo (supercélula 9x9), encontramos um novo material semicondutor com um gap pequeno de aproximadamente 45 meV. Isto pode ser entendido pelo fato da rede de nanopartículas transferir uma carga líquida negativa para a bicamada de grafeno, sendo que esse excesso de carga se

distribui diferentemente entre os planos superior e inferior da bicamada, gerando assim uma diferença de potencial elétrico não-nula entre os planos. Esse efeito é similar ao que acontece quando submetemos uma bicamada de grafeno sob a influência de um campo elétrico externo ao longo da direção $\hat{z}$, resultando na abertura de um gap na estrutura eletrônica da bicamada, conforme é previsto no trabalho teórico de H. Min *et al.* [88]. Além disso, vimos que é possível gerar gaps com valores consideráveis (da ordem de 0,2 eV) na estrutura eletrônica da bicamada no nosso sistema nanopartículas + bicamada de grafeno (tipo I), aumentando a quantidade de carga líquida (positiva ou negativa) do sistema.

A configuração mais desfavorável energeticamente é a do tipo II, cujas bandas obedecem uma dispersão linear em dois pontos-k (similar ao do grafeno, mas em dois pontos levemente deslocados do ponto de maior simetria da zona de Brillouin). Devido à natureza peculiar da estrutura eletrônica desse tipo de empilhamento da bicamada, não é possível abrir gaps nas bandas de energia da bicamada no sistema composto mesmo sob influência de carga adicional no sistema.

O arranjo do tipo III para a bicamada de grafeno é a mais provável (energeticamente) de ocorrer depois da configuração do tipo I (Bernal). A bicamada de grafeno isolada com a configuração do tipo III é metálica, assim como o sistema nanopartículas + bicamada. Entretanto, é possível gerar pequenos valores de gaps na estrutura eletrônica da bicamada no sistema adicionando grandes quantidades de carga ao sistema.

A bicamada de grafeno isolada com a configuração do tipo IV exibe um gap significativo na sua estrutura eletrônica (da ordem de 0,11 eV). Quando depositamos uma rede de nanopartículas sobre a bicamada, as bandas de energia exibem um gap maior ainda (da ordem de 0,16 eV). Além disso, observamos que o valor do gap aumenta à medida que aumentamos a quantidade de carga positiva no sistema. Entretanto, aumentando a quantidade de carga negativa no sistema nanopartículas + bicamada há uma redução no valor do gap das bandas eletrônicas da bicamada no sistema.

Analisando a energética da bicamada de grafeno para os quatro tipos de empilhamento antes e depois da deposição das nanopartículas de ouro, encontramos algumas diferenças na sequência de configurações de menor energia para os diferentes tipos de empilhamento da bicamada. Antes da deposição, as configurações de menor energia obedeciam a sequência: tipo I < tipo III < tipo IV < tipo II. Depois da deposição, as configurações obedecem a sequência: tipo I < tipo III < tipo II < tipo IV. Isto sugere que de alguma forma a interação da rede de nanopartículas de Au₃₈ com a bicamada de grafeno do tipo IV resulte em um aumento na energia total para esse tipo de empilhamento.

Concluimos então que o sistema nanopartículas + bicamada de grafeno do tipo I é o mais propenso a ser utilizado na fabricação de dispositivos eletrônicos com gaps ajustáveis.

Capítulo 5

Transição semicondutor-metal de um nanotubo de carbono zig-zag sob compressão radial

5.1 Introdução

Nanotubos de carbono [89] têm atraído um grande interesse desde o começo dos anos 90 devido às suas propriedades eletrônicas e mecânicas não usuais. Eles podem se comportar como semicondutores ou metais dependendo dos aspectos relacionados à sua geometria [90]. Nanotubos são extremamente flexíveis [91, 92, 93] e possuem um grande módulo de Young longitudinal, como previsto por resultados teóricos e experimentais [94, 95, 96]. Já é conhecido na literatura que a seção reta dos nanotubos de carbono pode ser comprimida [97]. Em adição, deformações mecânicas em nanotubos afetam a sua condutância elétrica [100, 101, 102, 103].

Cálculos teóricos [98, 99] sugerem que uma transição semicondutor-metal pode aparecer em nanotubos de carbono (*SWNTs*) zig-zag como uma consequência de uma compressão radial. Barboza *et al.* [104] reportaram observações experimentais da transição semicondutor-metal em nanotubos de carbono (*SWNTs*) induzida pela compressão com a ponta de um microscópio de força atômica (*AFM*). Esta transição é medida via microscópio de força elétrica (*EFM*), monitorando o armazenamento de carga no nanotubo. A Fig. 5.1 exibe uma ilustração esquemática do experimento.

Recentemente, Barboza *et al.* [105] encontraram que a força F aplicada por uma ponta de *AFM* (com raio R) sobre um nanotubo (com diâmetro d), reescalado pela quantidade $Fd^{3/2}(2R)^{-1/2}$, se ajusta a uma curva universal como uma função de um parâmetro de achatamento (“*strain*” radial) $s = 1 - h/d$, onde h é a altura aparente do nanotubo e d é o diâmetro do tubo livre. A Fig. 5.2(a) mostra a dependência da quantidade $Fd^{3/2}(2R)^{-1/2}$ com esse parâmetro s e a Fig. 5.2(b) mostra a altura aparente h (diâmetro comprimido) observada de vários nanotubos em função da força compressiva F .

Em nosso trabalho, nós realizamos cálculos de primeiros-princípios para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas de um nanotubo de carbono semicondutor (10,0)

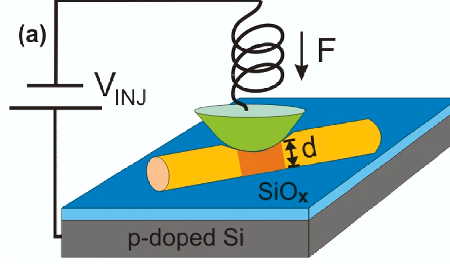


Figura 5.1: Ilustração esquemática do experimento: um nanotubo no topo de uma camada de óxido de silício é carregado através do contato com uma ponta de AFM a uma tensão V_{INJ} , enquanto é pressionada com uma força F por unidade de comprimento controlada.

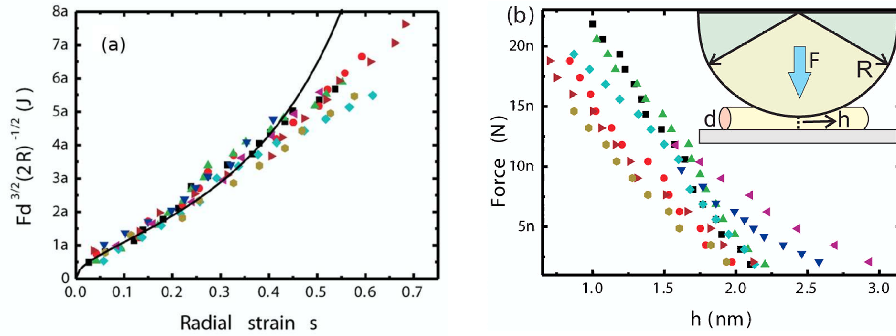


Figura 5.2: (a) Dependência da quantidade $Fd^{3/2}(2R)^{-1/2}$ com o parâmetro $s = 1 - h/d$. (b) Altura aparente h de vários nanotubos em função da força compressiva F .

comprimido entre superfícies (111) de ouro ou de diamante (passivadas por ligações de hidrogênio); ambas superfícies com simetria triangular. O papel das superfícies é comprimir o nanotubo semicondutor (10,0) até o ponto em que este se torne metálico. Nosso interesse nesse trabalho é analisar a redução do gap de energia do tubo semicondutor sob compressão radial e investigar como o nanotubo (10,0) interage com as superfícies. Tais superfícies foram escolhidas por motivação experimental, já que pontas de AFM ou EFM podem ser feitas ou recobertas com diversos materiais, incluindo ouro ou diamante.

Nós verificamos que o achatamento da seção reta do nanotubo (10,0) causa uma redução progressiva do gap de 0,77 eV para zero. Além disso, observamos uma transição semicondutor-metal, que pode ser entendida em termos de efeitos de hibridização induzidos pela curvatura, ocorrendo para uma altura aparente do nanotubo em torno de 5,0 Å. Nós também estimamos o valor da força que é necessária ser aplicada pelas superfícies (111) de ouro e de diamante para obter tal transição. Mostraremos também resultados da simulação do experimento para a obtenção do valor da constante de força do tubo comparado com o valor teórico encontrado em nossos cálculos.

5.2 Resultados e Discussões

5.2.1 Estrutura eletrônica do nanotubo de carbono (10,0)

Em nossos cálculos, nós escolhemos um nanotubo de carbono de uma camada (*SWNT*) zig-zag (10,0), no limite de comprimento infinito, como mostra a Fig. 5.3 abaixo. A célula unitária do tubo (10,0) livre contém 40 átomos de carbono, possuindo diâmetro igual a $D_0 = 8,0 \text{ \AA}$. Em nossos cálculos encontramos o valor calculado para o diâmetro igual a $8,04 \text{ \AA}$.

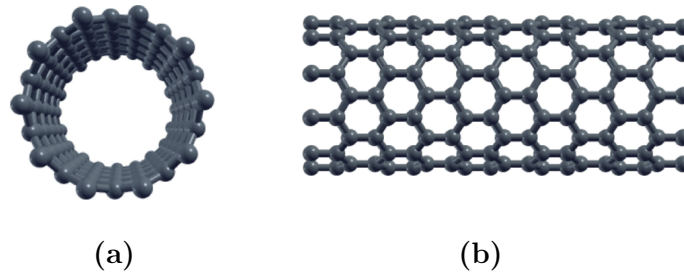


Figura 5.3: Visão (a) frontal e (b) lateral do nanotubo de carbono (10,0) relaxado.

A estrutura eletrônica do nanotubo de carbono (10,0) livre mostra que ele é semicondutor, exibindo um valor de gap de energia igual a $0,77 \text{ eV}$. A célula unitária do tubo livre (10,0) e a estrutura de bandas referente são mostradas na Fig. 5.4.

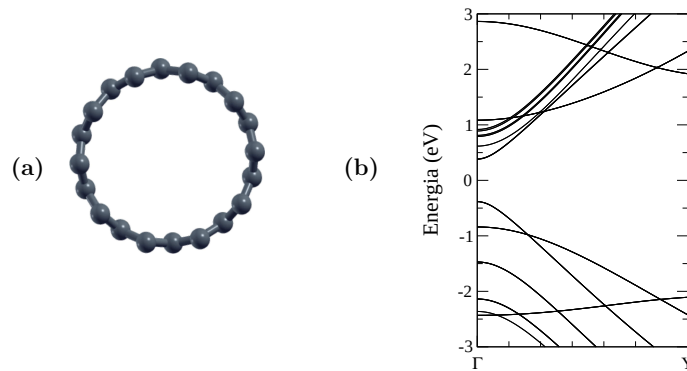


Figura 5.4: (a) Célula unitária do tubo livre (10,0). (b) Estrutura de bandas da célula unitária.

5.2.2 Redução do gap de um nanotubo de carbono semiconductor sob compressão radial

Nesta seção vamos estudar como a compressão radial do nanotubo de carbono (10,0) por superfícies de Au(111) ou C-diamante(111) passivado afeta a estrutura eletrônica do tubo. Conforme citamos acima, nossa motivação para realizar esse trabalho surgiu pelo fato de que pontas recobertas por ouro e diamante, empregadas em técnicas de AFM, EFM ou STM, são muito utilizadas nos laboratórios experimentais. Investigando as propriedades dos materiais, sabemos que o ouro é bastante maleável, enquanto o diamante é o material mais duro na natureza. Devido a essa diferença é interessante investigar como as superfícies de ouro e de diamante interagem com o nanotubo semiconductor.

Para caracterizar a compressão radial do tubo, nós usamos a quantidade adimensional s conhecida como parâmetro de achatamento que definimos como $s = 1 - d/D_0$, onde D_0 é o diâmetro do tubo livre (8,0 Å) e d é a altura aparente do tubo quando ele é comprimido pelas superfícies. Quanto maior o valor do parâmetro s , maior será a compressão radial do tubo, ou seja, menor a altura aparente d deste.

As propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas compostos Au(111)/tubo(10,0) e C-diamante(111)/tubo(10,0) foram estudadas e são mostradas abaixo. A Fig. 5.5 mostra a réplica da célula unitária usada em nossos cálculos para os sistemas compostos: (a) superfície (111) de ouro + nanotubo(10,0) e (b) superfície (111) de diamante + nanotubo(10,0), ao longo das direções $\hat{y}$ (eixo ao longo do tubo) e $\hat{z}$ (ao longo do eixo de compressão radial).

Nanotubo de carbono (10,0) comprimido entre superfícies de ouro

A célula unitária do nosso sistema composto Au(111)/tubo(10,0) contém 80 átomos de carbono (duas células unitárias do nanotubo) e 75 átomos de ouro seguindo a estrutura FCC (5 camadas da superfície de Au). O sistema estudado em nosso trabalho é uma repetição periódica, no limite infinito, da célula unitária nas três direções ($\hat{x}$, $\hat{y}$, $\hat{z}$). A célula unitária foi construída de tal forma que a superfície de ouro e o nanotubo fossem comensuráveis ao longo da direção do tubo. O parâmetro de rede da célula unitária do nosso sistema Au(111)/tubo(10,0) ao longo do tubo é igual a $a = 8,64$ Å. Nessa configuração os nanotubos estão separados um do outro por uma distância de aproximadamente 8,0 Å e isso garante que os nanotubos não interagem entre si. Dessa forma, o tubo (10,0) interage apenas com as superfícies de Au(111).

Em nossas simulações, o processo de achatamento é feito colocando o nanotubo livre entre duas superfícies de ouro e então a separação entre elas é reduzida. Experimentalmente, deposita-se o nanotubo sobre um substrato e então uma ponta de AFM, EFM ou STM comprime o tubo. Em nossas simulações, tanto o substrato quanto a ponta são recobertas

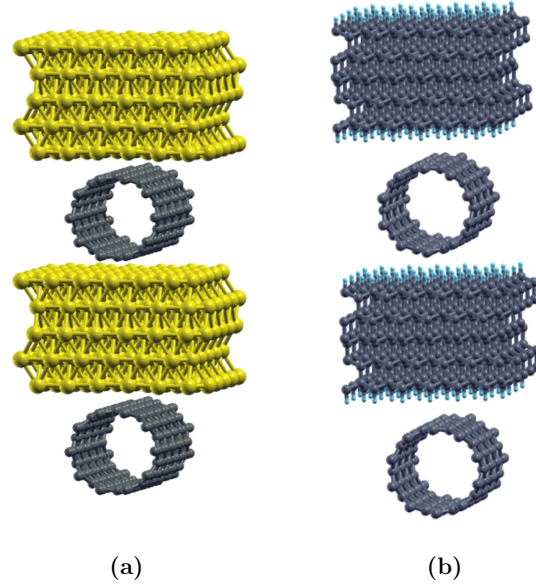


Figura 5.5: Repetição periódica, ao longo do tubo e ao longo do eixo da compressão, da célula unitária do nosso sistema composto: (a) Au(111)/tubo(10,0) e (b) C-diamante(111)/tubo(10,0).

de ouro, facilitando bastante os cálculos computacionais.

Três diferentes graus de achatamento do nanotubo (10,0) comprimido entre superfícies de ouro foram encontrados, correspondendo aos valores: $s = 0,11$, $s = 0,25$ e $s = 0,39$. A Fig. 5.6 mostra esses três graus de achatamento do nanotubo de carbono semiconductor (10,0). Conforme podemos ver, a maior compressão radial do tubo ocorre para $s = 0,39$. Também podemos notar que as camadas da superfície de Au mais próximas do nanotubo são deformadas na região central, onde está localizado o tubo, por causa da interação entre as superfícies de ouro e o nanotubo. Esse resultado está de acordo com as propriedades de maleabilidade do ouro. É importante ressaltar que a separação h (comprimento da célula unitária na direção $\hat{z}$) foi escolhida e mantida fixa no cálculo computacional, obtendo assim diferentes graus de achatamento. Os demais parâmetros como a separação h' , a altura aparente d e as posições dos átomos são variáveis no cálculo de otimização.

As distâncias h (separação entre as camadas medianas das superfícies de ouro), h' (separação entre as camadas da superfície de ouro mais próximas do tubo) e d (altura aparente do tubo comprimido), ilustradas na Fig. 5.6, são mostradas na Tabela 5.1 para os três parâmetros de achatamento s da Fig. 5.6. A distância entre o tubo e a camada da superfície de ouro mais próxima dele, $d_{Au-tubo}$, também é mostrada na Tabela 5.1.

Observamos que à medida que o valor do parâmetro s aumenta, menor é a altura aparente d do nanotubo. Além disso, notamos que quanto maior for o grau de achatamento do tubo, menor será a distância $d_{Au-tubo}$ entre a superfície e o tubo, indicando uma maior interação entre eles.

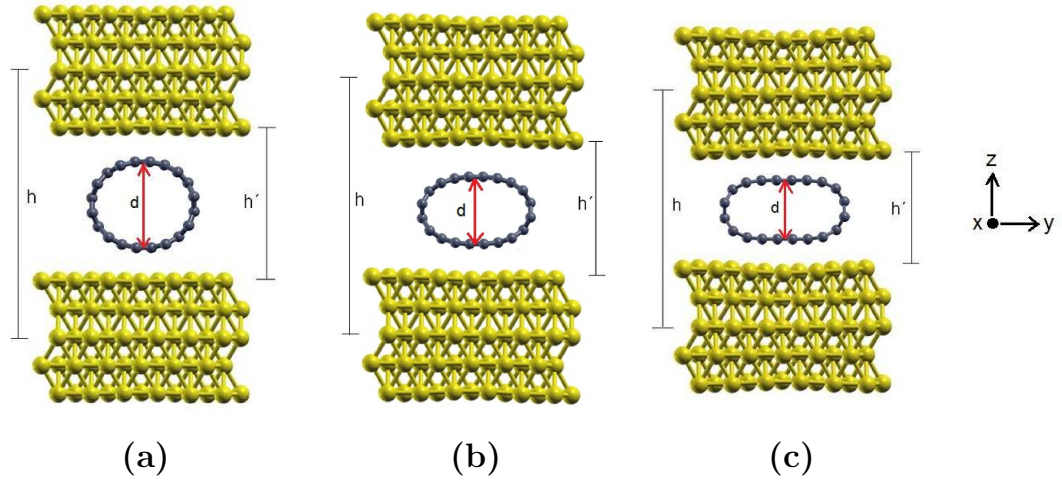


Figura 5.6: O sistema Au(111)/tubo(10,0) para os seguintes parâmetros de achatamento: (a) $s=0,11$; (b) $s=0,25$ e (c) $s=0,39$. Nessa ilustração, h é a separação entre as camadas medianas das superfícies de ouro, h' é a separação entre as camadas da superfície de ouro mais próximas do tubo e d é a altura aparente do nanotubo.

Tabela 5.1: Tabela das distâncias h , h' , d e $d_{Au-tubo}$ do sistema Au/tubo para cada grau de achatamento s do nanotubo (10,0).

s	$h(\text{\AA})$	$h'(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d_{Au-tubo}(\text{\AA})$
0,11	22,70	13,07	7,13	2,95
0,25	21,00	11,34	5,98	2,77
0,39	19,70	10,35	4,88	2,73

Para analisar as propriedades eletrônicas do sistema composto Au(111)/tubo(10,0), cálculos de estrutura de bandas ao longo do eixo do nanotubo foram realizados e os resultados são mostrados na Fig. 5.7.

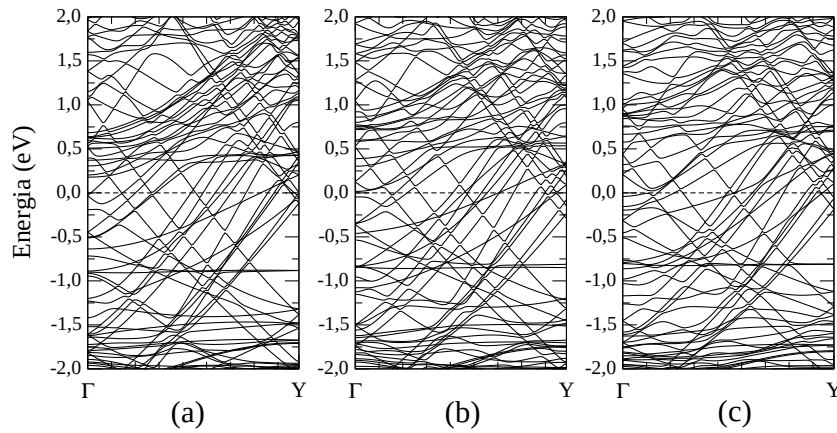


Figura 5.7: Estrutura de bandas do sistema Au/tubo para os graus de achatamento: (a) $s = 0,11$; (b) $s = 0,25$ e (c) $s = 0,39$. O nível de Fermi é fixado em zero.

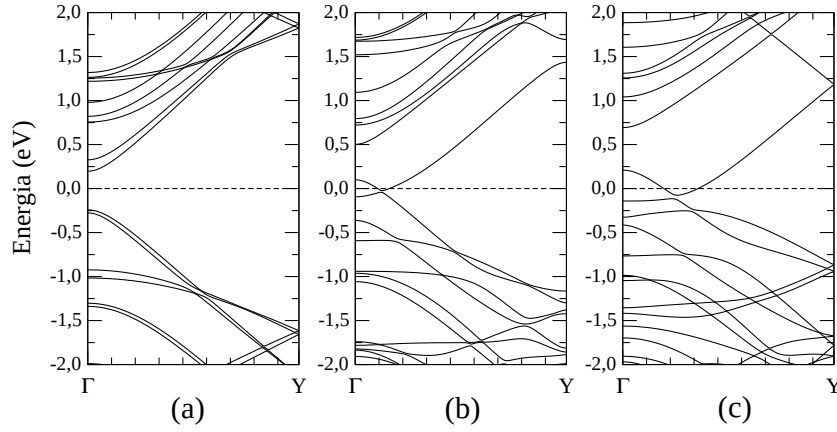


Figura 5.8: Estrutura de bandas dos nanotubos comprimidos isolados para os graus de achatamento: (a) $s = 0,11$; (b) $s = 0,25$ e (c) $s = 0,39$. O nível de Fermi é fixado em zero.

Devido à grande quantidade de bandas eletrônicas, referente ao ouro, próximo do nível de Fermi do sistema, é impossível identificar a dispersão dos estados do nanotubo no sistema Au(111)/tubo(10,0) simplesmente pelas estruturas de bandas do sistema e verificar se há alterações na estrutura eletrônica do tubo (10,0), como mostra a Fig. 5.7. Para resolver esse problema, nós realizamos cálculos para o nanotubo isolado com a mesma geometria obtida na otimização do sistema Au(111)/tubo(10,0). A estrutura de bandas dos tubos comprimidos isolados para cada grau de achatamento s é mostrado na Fig. 5.8.

Para um parâmetro de achatamento s igual a 0,11 vemos que o tubo sofre uma pequena compressão radial, como pode ser visto na Fig. 5.8(a). Nesse caso, o diâmetro do nanotubo é reduzido de 8,04 Å para 7,13 Å. Entretanto, esse grau de achatamento altera a estrutura eletrônica do tubo, causando uma redução significativa no valor do gap de energia de 0,77 eV (tubo livre) para 0,44 eV aproximadamente.

No caso de s igual a 0,25 o diâmetro do nanotubo é reduzido para 5,98 Å, causando uma redução no valor do gap de energia do tubo para zero. A Fig. 5.8(b) mostra que a banda da faixa de condução cruza o nível de Fermi, tocando levemente a banda da faixa de valência logo abaixo do nível de Fermi. Portanto, a partir desse grau de achatamento, o nanotubo semicondutor (10,0) passa a ser metálico e então uma transição semicondutor-metal ocorre a partir desse ponto.

Para s igual a 0,39 (correspondendo a um achatamento no tubo de quase 40%) o diâmetro do nanotubo (10,0) é reduzido para 4,88 Å. Conforme citamos acima, o nanotubo (10,0) torna-se metálico a partir de $s = 0,25$ e portanto, como era esperado, o tubo permanece metálico para $s = 0,39$. A Fig. 5.8(c) mostra que a banda da faixa de condução cruza o nível de Fermi, indicando que não há gap de energia no nanotubo (10,0) para esse grau de achatamento.

Cálculos de densidade de estados eletrônicos, convoluídos com gaussianas de largura 0,01, do sistema Au(111)/tubo(10,0) projetada nos átomos de carbono também foram realizados e os resultados encontrados são mostrados na Fig. 5.9 para cada grau de achatamento s .

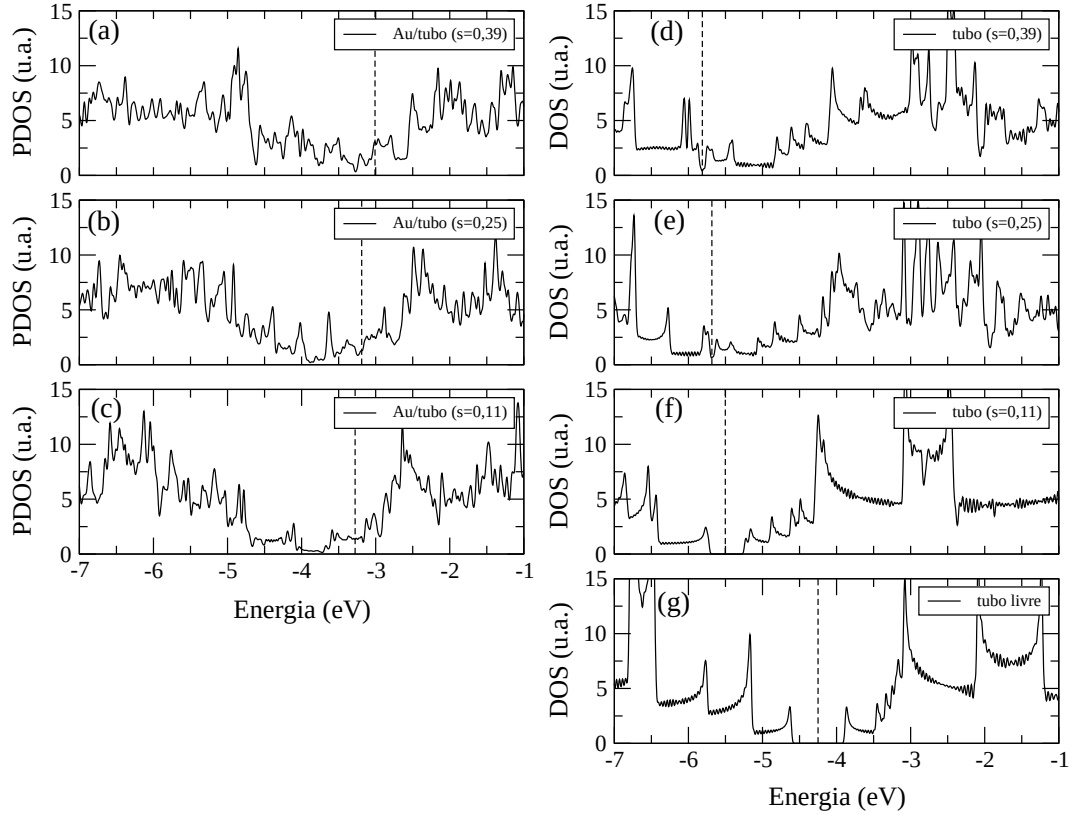


Figura 5.9: Densidade de estados do sistema Au(111)/tubo(10,0) projetada nos átomos de carbono para os parâmetros de achatamento: (a) $s = 0,39$; (b) $s = 0,25$ e (c) $s = 0,11$ (Å direita). Densidade de estados total do nanotubo isolado para os graus de achatamento: (d) $s = 0,39$; (e) $s = 0,25$ e (f) $s = 0,11$ (Å esquerda), em comparação com a densidade de estados total do tubo livre (g). A linha tracejada indica o nível de Fermi de cada sistema.

A Fig. 5.9(g) exibe a estrutura eletrônica do nanotubo semicondutor (10,0) livre com o seu respectivo gap de energia de aproximadamente 0,77 eV, consistente com a dispersão do tubo livre exibida na Fig. 5.4(b). Picos acentuados (*singularidades de van Hove*) podem ser claramente vistos na densidade de estados total do tubo, como era esperado por se tratar de um sistema unidimensional. Entretanto, quando o nanotubo é comprimido entre superfícies de ouro, a estrutura eletrônica deste é modificada, pois o sistema torna-se tridimensional e portanto as singularidades tornam-se picos ressonantes que aparecem na densidade de estados do sistema Au(111)/tubo(10,0), como mostra as Figs. 5.9(a), (b) e (c). Se observarmos os gráficos de densidade de estados projetada no tubo e a densidade de estados total do tubo, para qualquer valor de achatamento, vemos que a

superfície de ouro interage fortemente com o nanotubo, pois os estados eletrônicos do tubo são perturbados quando o nanotubo interage com a superfície de ouro. Entretanto, ainda é possível visualizar uma certa semelhança na densidade de estados projetada no tubo com a densidade total do nanotubo. Conforme podemos ver na Fig. 5.9(c), para um parâmetro de achatamento igual a 0,11 um gap de energia da ordem de 0,4 eV pode ser visualizado na densidade de estados do sistema Au(111)/tubo(10,0) projetada nos átomos de C em torno de 1 eV abaixo do nível de Fermi do sistema. Entretanto, se aumentarmos o grau de achatamento do nanotubo para um valor próximo ou acima de $s = 0,25$ vemos na Fig. 5.9(a) e Fig. 5.9(b) que o gap do tubo vai a zero, ocorrendo então uma transição semicondutor-metal no tubo (10,0). Devemos ressaltar que o sistema Au(111)/tubo(10,0) como um todo é sempre metálico, pois há estados eletrônicos localizados no nível de Fermi do sistema.

Nós estimamos os valores das forças F_x (direção $\hat{x}$) e F_z (direção $\hat{z}$) na célula unitária do sistema Au/tubo através dos tensores de tensão (“stress”), σ_{xx} (longitudinal) e σ_{zz} (transversal), obtido em nossos cálculos. Observe que o nanotubo está alinhado na direção $\hat{x}$. As expressões matemáticas utilizadas para estimar o valor das forças são:

$$F_x = \sigma_{xx}A_{yz} = \sigma_{xx}|b||c|, \quad (5.1)$$

$$F_z = \sigma_{zz}A_{xy} = \sigma_{zz}|a||b|\sin 60^\circ, \quad (5.2)$$

onde: $|a|$, $|b|$ e $|c|$ são os comprimentos da célula unitária do sistema Au(111)/tubo(10,0) nas direções $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$, respectivamente. A_{yz} e A_{xy} são as áreas da célula unitária nos planos yz e xy , respectivamente. Os valores encontrados para F_x e F_z são mostrados na Tabela 5.2. Além disso, nós estimamos o valor da força compressiva por unidade de comprimento F_z/l que deve ser aplicada ao nanotubo (10,0) (Vide Tabela 5.2).

Tabela 5.2: Tabela contendo os valores das forças no tubo F_x , F_z , F_z/l e gap de energia do nanotubo (10,0) para cada grau de achatamento s .

s	$F_x(\text{nN})$	$F_z(\text{nN})$	$F_z/l(\text{N/m})$	gap(eV)
0,11	-16,11	-1,99	-2,30	0,44
0,25	-19,74	-3,57	-4,13	0
0,39	-22,38	-7,33	-8,48	0

Da Tabela 5.2 vemos que quanto maior o achatamento do nanotubo s , maiores são os valores das forças F_x (ao longo da direção do tubo) e F_z (ao longo do eixo de compressão

radial), assim como a força compressiva por unidade de comprimento F_z/l . Além disso, vemos que a força compressiva por unidade de comprimento do tubo que deve ser aplicada ao nanotubo (10,0) para ocorrer uma transição semiconductor-metal é da ordem de 4 N/m. Este resultado está coerente com a previsão teórica descrita na referência [104], cuja estimativa para o valor da força compressiva por unidade de comprimento do tubo na transição semiconductor-metal é igual a 4,4 N/m.

Nanotubo de carbono (10,0) comprimido entre superfícies de diamante

A célula unitária do nosso sistema composto C-diamante(111)/tubo(10,0) contém 40 átomos de carbono (uma célula unitária do nanotubo), 120 átomos de carbono seguindo a estrutura FCC (5 camadas da superfície de diamante), e 24 átomos de hidrogênio adicionados às extremidades da superfície de diamante(111). O sistema estudado em nosso trabalho é uma repetição periódica, no limite infinito, da célula unitária nas três direções ($\hat{x}$, $\hat{y}$, $\hat{z}$). A célula unitária foi construída de tal forma que a superfície de diamante (111) e o nanotubo fossem comensuráveis ao longo da direção do tubo. O parâmetro de rede da célula unitária do nosso sistema C-diamante(111)/tubo (10,0) ao longo do tubo é igual a $a = 4,39 \text{ \AA}$. Nessa configuração os nanotubos estão separados um do outro por uma distância de aproximadamente $10,0 \text{ \AA}$, garantindo que os nanotubos não interagem entre si.

Nós encontramos três diferentes graus de achatamento do nanotubo (10,0) comprimido entre superfícies (111) de diamante, correspondendo aos valores de parâmetro: $s = 0,20$, $s = 0,31$ e $s = 0,46$. É importante ressaltar que a separação h (comprimento da célula unitária na direção $\hat{z}$) foi escolhida e mantida fixa no cálculo computacional, obtendo assim diferentes graus de achatamento. Os demais parâmetros como a separação h' , a altura aparente d e as posições dos átomos são variáveis no cálculo de otimização. A Fig. 5.10 mostra esses três graus de achatamento do nanotubo de carbono semiconductor (10,0). Conforme podemos ver, a maior compressão radial do tubo ocorre para $s = 0,46$. Diferentemente do caso das superfícies de ouro comprimindo o tubo (10,0), nesse caso a superfície de diamante não é deformada na região próxima ao tubo. Este resultado está em pleno acordo com o fato de que o diamante é o material mais duro existente na natureza.

As distâncias h , h' e d , ilustradas na Fig. 5.10, são mostradas na Tabela 5.3 para os três parâmetros de achatamento s encontrados em nossos cálculos. A distância entre a camada da superfície de diamante mais próxima do tubo e o tubo, $d_{diam-tubo}$, e a distância entre os átomos de H e o tubo, d_{H-tubo} , também são mostradas na Tabela 5.3.

Para analisar as propriedades eletrônicas do sistema composto C-diamante(111)/tubo (10,0), cálculos de estrutura de bandas ao longo do eixo do nanotubo foram realizados e

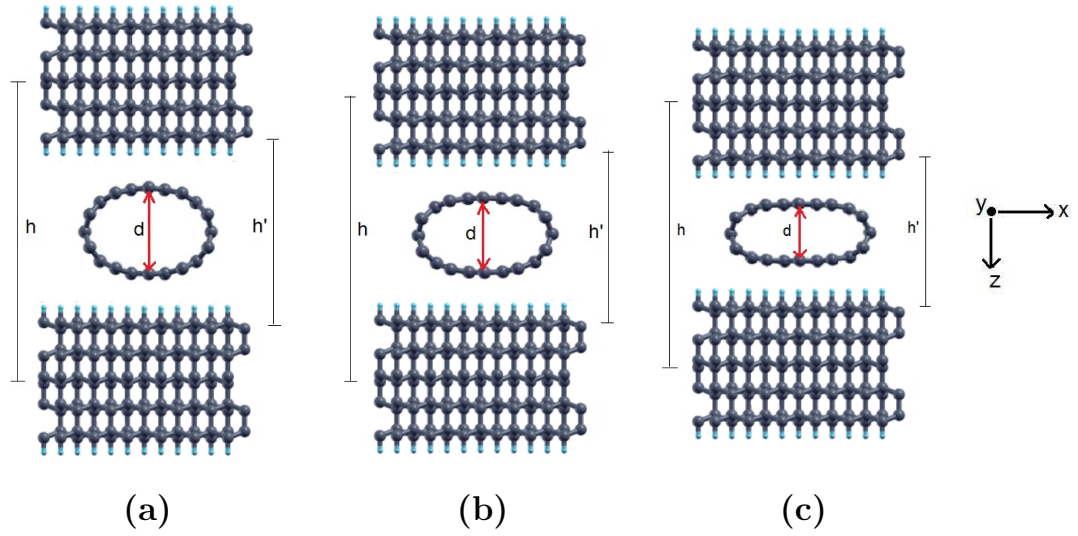


Figura 5.10: O sistema C-diamante(111)/tubo(10,0) para os seguintes parâmetros de achatamento: (a) $s=0,20$; (b) $s=0,31$ e (c) $s=0,46$. Nessa ilustração, h é a separação entre as camadas medianas das superfícies de diamante, h' é a separação entre as camadas da superfície de diamante mais próximas do tubo e d é a altura aparente do nanotubo.

Tabela 5.3: Tabela das distâncias h , h' , d , d_{H-tubo} e $d_{diam-tubo}$ do sistema C-diamante/tubo para cada grau de achatamento s do nanotubo (10,0).

s	$h(\text{\AA})$	$h'(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d_{H-tubo}(\text{\AA})$	$d_{diam-tubo}(\text{\AA})$
0,20	22,00	13,31	6,36	2,32	3,43
0,31	21,00	12,26	5,49	2,24	3,34
0,46	20,00	11,32	4,30	2,35	3,46

os resultados são mostrados na Fig. 5.11.

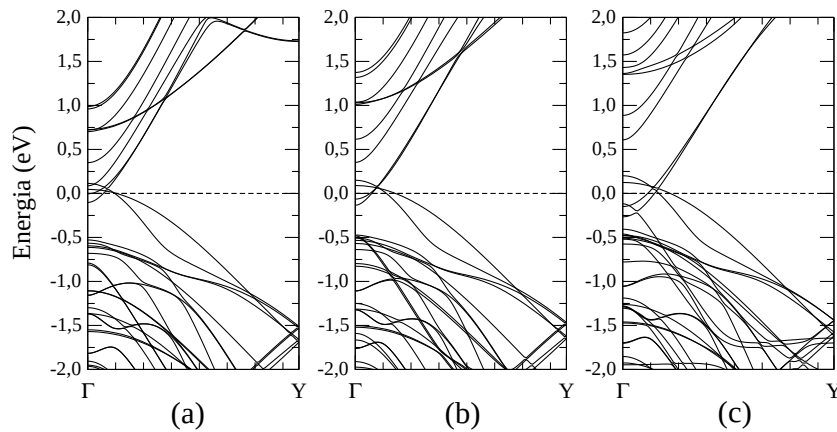


Figura 5.11: Estrutura de bandas do sistema C-diamante/tubo para os graus de achatamento: (a) $s = 0,20$; (b) $s = 0,31$ e (c) $s = 0,46$. O nível de Fermi é fixado em zero.

Como o diamante é um isolante de gap grande, nesse caso é possível identificar a dispersão do nanotubo dentro do sistema C-diamante(111)/tubo(10,0), como mostra a Fig. 5.11. É interessante notar que a estrutura eletrônica do sistema C-diamante(111)/tubo(10,0) é a de um metal. Também realizamos cálculos para o nanotubo isolado com a mesma geometria obtida na otimização do sistema C-diamante(111)/tubo(10,0). A estrutura de bandas dos tubos comprimidos isolados para cada grau de achatamento s é mostrado na Fig. 5.12.

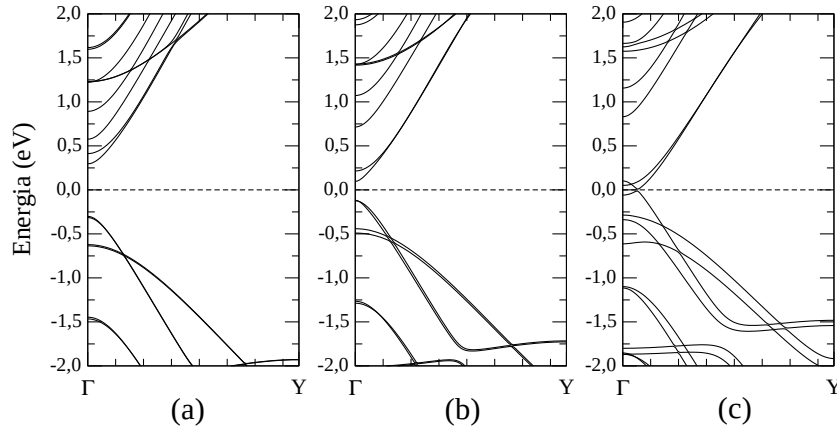


Figura 5.12: Estrutura de bandas dos nanotubos comprimidos isolados para os graus de achatamento: (a) $s = 0,20$; (b) $s = 0,31$ e (c) $s = 0,46$. O nível de Fermi é fixado em zero.

Para um parâmetro de achatamento s igual a 0,20 vemos que o tubo sofre uma pequena compressão radial, como pode ser visto na Fig. 5.10(a). Nesse caso, o diâmetro do nanotubo é reduzido de 8,04 Å para 6,36 Å. Entretanto, esse grau de achatamento altera a estrutura eletrônica do tubo, causando uma redução no valor do gap de energia de 0,77 eV (tubo livre) para 0,60 eV aproximadamente (Fig. 5.12(a)).

No caso de s igual a 0,31 o diâmetro do nanotubo é reduzido para 5,49 Å, causando uma redução no valor do gap de energia do tubo para 0,22 eV aproximadamente, como mostra a Fig. 5.12(b). Para s igual a 0,46 (correspondendo a um achatamento no tubo de 46%) o diâmetro do nanotubo (10,0) é reduzido para 4,30 Å, causando uma redução no valor de gap para zero. Portanto, próximo desse valor de achatamento, o nanotubo semicondutor (10,0) passa a ser metálico e então uma transição semicondutor-metal ocorre. A Fig. 5.12(c) mostra que a banda da faixa de condução do nanotubo cruza o nível de Fermi, tocando levemente a banda da faixa de valência do nanotubo no nível de Fermi.

Comparando a Fig. 5.11 e Fig. 5.12 notamos que a última banda de valência da superfície de diamante cruza a primeira banda de condução do nanotubo (10,0) para todos os graus

de achatamento s . Isso ocorre pois a faixa de valência da superfície de diamante está localizada acima da faixa de valência do nanotubo e próxima da faixa de condução do nanotubo. Portanto, a superfície de diamante transfere uma carga líquida negativa para o nanotubo (10,0).

Outro fato interessante que podemos observar é que as diferentes geometrias do nanotubo comprimido impostas pelas superfícies de ouro ou diamante conduzem a diferentes estados eletrônicos para o mesmo sistema (o nanotubo). É por esse motivo que observamos a transição semicondutor-metal no tubo ocorrendo em pontos distintos para os sistemas Au/tubo e C-diamante/tubo (Vide Fig. 5.8 e Fig. 5.12).

A densidade de estados do sistema C-diamante(111)/tubo(10,0) projetada nos átomos de carbono também foi calculada e os resultados encontrados são mostrados na Fig. 5.13 para cada grau de achatamento s .

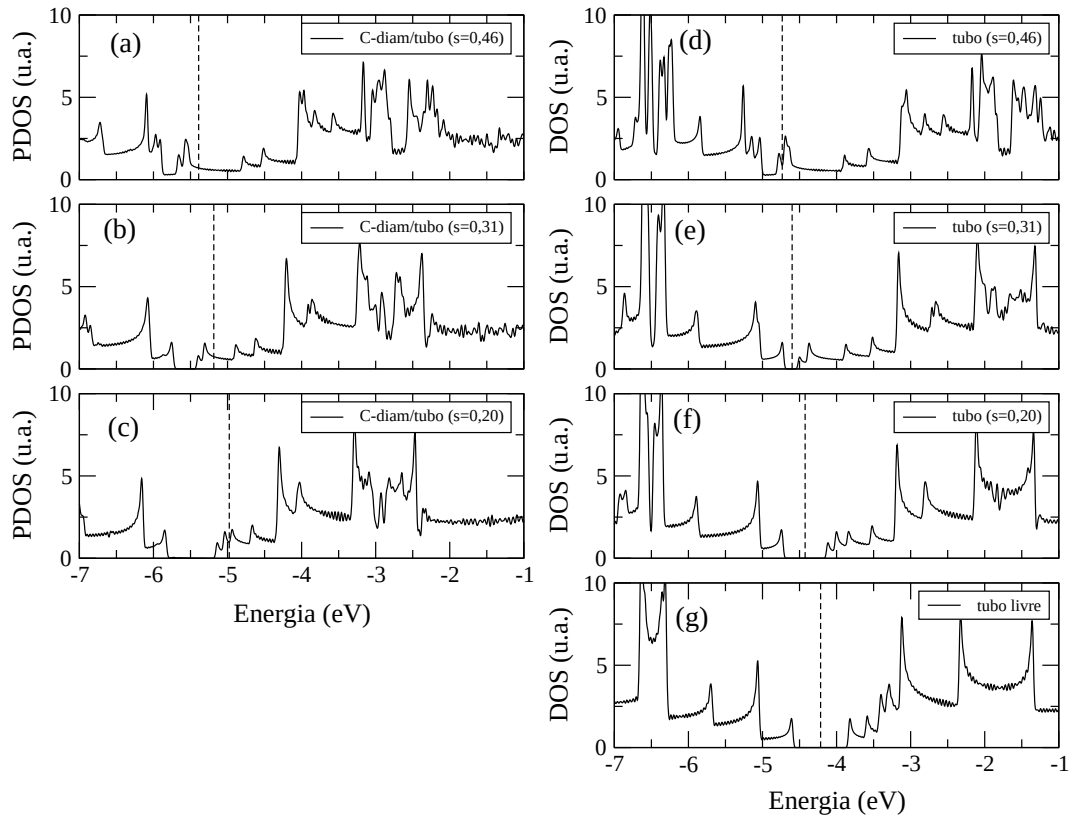


Figura 5.13: Densidade de estados do sistema C-diamante(111)/tubo(10,0) projetada nos átomos de carbono para os parâmetros de achatamento: (a) $s = 0,46$, (b) $s = 0,31$ e (c) $s = 0,20$ (À direita). Densidade de estados total do nanotubo isolado para os graus de achatamento: (d) $s = 0,46$, (e) $s = 0,31$ e (f) $s = 0,20$ (À esquerda), em comparação com a densidade de estados total do tubo livre (g). A linha tracejada indica o nível de Fermi de cada sistema.

Conforme podemos ver na Fig. 5.13(c), para um parâmetro de achatamento s igual a 0,20, o gap de energia referente aos estados eletrônicos do nanotubo na região do contínuo sofre uma redução de 0,77 eV (tubo livre) para 0,6 eV, aproximadamente. Esse gap pode ser visualizado na densidade de estados do sistema C-diamante(111)/tubo(10,0) projetada no tubo em torno de 1 eV abaixo do nível de Fermi do sistema. Se aumentarmos o grau de achatamento do nanotubo para um valor igual a $s = 0,31$ vemos na Fig. 5.13(b) que o gap referente ao tubo é reduzido para 0,22 eV (localizado em torno de 0,5 eV abaixo do nível de Fermi). Para uma compressão radial no diâmetro do tubo de aproximadamente 46%, uma transição semiconductor-metal ocorre no tubo, reduzindo o valor do gap do nanotubo para zero, como pode ser visto na Fig. 5.13(a). Observando os gráficos de densidade de estados projetada no tubo e a densidade de estados total do tubo, para qualquer valor de achatamento, vemos que a superfície de diamante hidrogenada não interage tão fortemente com o nanotubo, pois os estados eletrônicos do tubo são pouco perturbados quando o nanotubo interage com essa superfície. Nesse caso, há uma boa semelhança na densidade de estados projetada no tubo com a densidade total do nanotubo.

Os valores calculados das forças F_y (na direção $\hat{y}$), F_z (na direção $\hat{z}$) e F_z/l (força compressiva por unidade de comprimento) na célula unitária que devem ser aplicadas ao tubo (10,0) são mostrados na Tabela 5.4. Note que o nanotubo está alinhado na direção $\hat{y}$ nesse caso.

Tabela 5.4: Tabela contendo os valores das forças no tubo F_y , F_z , F_z/l e gap de energia do nanotubo (10,0) para cada grau de achatamento s .

s	$F_y(\text{nN})$	$F_z(\text{nN})$	$F_z/l(\text{N/m})$	gap(eV)
0,20	12,91	-0,42	-0,95	0,60
0,31	13,17	-0,55	-1,25	0,22
0,46	14,11	-2,47	-5,65	0

Da Tabela 5.4 vemos que quanto maior o achatamento do nanotubo s , maior é o valor da força F_z (ao longo do eixo de compressão radial), assim como o valor da força compressiva por unidade de comprimento F_z/l . Além disso, vemos que a força compressiva por unidade de comprimento do tubo que deve ser aplicada ao nanotubo (10,0) para ocorrer uma transição semiconductor-metal é da ordem de 5,65 N/m.

5.2.3 Obtenção da constante de força de um nanotubo de carbono semicondutor (10,0): estimativas teóricas e experimentais

A nossa motivação de usar superfícies de ouro ou diamante para comprimir um nanotubo de carbono semicondutor (10,0) teve origem numa possível aplicação experimental que pode ser facilmente realizada em laboratório. As superfícies de ouro (ou de diamante) simulariam o efeito de uma ponta recoberta por ouro (ou diamante), de um AFM, EFM ou STM, exercendo uma força compressiva no tubo depositado sobre um substrato (em nossas simulações, o substrato pode ser de ouro ou de diamante).

A constante de força de um tubo pode ser obtida graficamente através da inclinação da curva da força F_z , ao longo da direção de compressão radial, em função da altura aparente d do nanotubo (diâmetro comprimido). Baseado nisso, fizemos estimativas teóricas e experimentais para a constante de força por unidade de comprimento do tubo obtida graficamente a partir de F_z/l e d . Lembremos aqui, que os valores estimados para F_z/l já foram calculados na seção anterior, assim como a altura aparente do tubo obtida teoricamente. Entretanto, precisamos estimar os valores para a altura aparente d por meio de simulação do experimento. Para isso, nós criamos um modelo simples para estimar o valor do diâmetro comprimido do nanotubo que pode ser medido experimentalmente. A Fig. 5.14 mostra a representação esquemática da simulação do experimento.

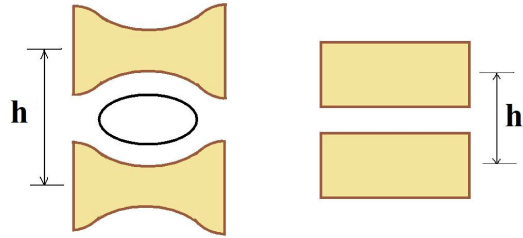


Figura 5.14: Representação esquemática da simulação do experimento.

Experimentalmente, aproxima-se a ponta de ouro de um AFM, EFM ou STM (representada pelas superfícies de ouro ou de diamante) do nanotubo sobre um substrato (de ouro ou diamante) e mede-se a distância da ponta até o substrato com o tubo depositado sobre ele (h) e depois mede-se a distância da ponta até o substrato sem o tubo (h_0). A diferença entre essas duas distâncias nos dá uma estimativa do diâmetro do tubo experimental (d'). As equações matemáticas abaixo mostram como foi calculado o diâmetro obtido por meio da simulação do experimento.

$$d' = h - h_0, \quad (5.3)$$

$$h_0 = c_{superf} + \frac{h' - d}{2}, \quad (5.4)$$

onde: h é a distância entre as camadas medianas das superfícies (de ouro ou diamante) com o tubo, h_0 é a distância entre as camadas medianas das superfícies (de ouro ou diamante) sem o tubo, c_{superf} é o tamanho da célula da superfície isolada (de ouro ou diamante), h' é a distância entre as camadas das superfícies (de ouro ou diamante) mais próximas do tubo e d é o diâmetro comprimido do tubo obtido teoricamente. O valor encontrado para c_{superf} em nossos cálculos foi de 9,86 Å para o ouro e 11,16 Å para o diamante, resultando nos valores estimados para h_0 e d' mostrados nas Tabelas 5.5 e 5.6.

Tabela 5.5: Tabela contendo os valores das distâncias h , h' e h_0 do sistema Au/tubo, diâmetro do tubo d (estimado teoricamente) e diâmetro do tubo d' (estimado via simulação do experimento) e força compressiva por unidade de comprimento do tubo (F_z/l) para cada grau de achatamento s .

s	F_z/l (nN/m)	h (Å)	h' (Å)	h_0 (Å)	d (Å)	d' (Å)
0,11	2,30	22,70	13,07	12,83	7,13	9,87
0,25	4,13	21,00	11,34	12,54	5,98	8,46
0,39	8,48	19,70	10,35	12,60	4,88	7,10

Tabela 5.6: Tabela contendo os valores das distâncias h , h' e h_0 do sistema C-diamante/tubo, diâmetro do tubo d (estimado teoricamente) e diâmetro do tubo d' (estimado via simulação do experimento) e força compressiva por unidade de comprimento do tubo (F_z/l) para cada grau de achatamento s .

s	F_z/l (nN/m)	h (Å)	h' (Å)	h_0 (Å)	d (Å)	d' (Å)
0,20	0,95	22,00	11,11	13,53	6,36	8,47
0,31	1,25	21,00	10,04	13,43	5,49	7,57
0,46	5,65	20,00	9,12	13,57	4,30	6,41

Usando os valores obtidos para a força compressiva por unidade de comprimento do tubo F_z/l em função dos diâmetros estimados d (teórico) e d' (simulação do experimento), obtivemos as curvas $F_z/l \times d$ (linha tracejada) e $F_z/l \times d'$ (linha pontilhada) mostradas na Fig. 5.15 para os sistemas: (a) Au(111)/tubo(10,0) e (b) C-diamante(111)/tubo(10,0).

Fazendo uma extrapolação das curvas por meio de um ajuste linear, obtemos uma estimativa para os valores dos diâmetros do nanotubo livre (10,0) $D_0 = 7,82$ Å (teórico) e $D_0' = 10,71$ Å (experimental) para o sistema Au(111)/tubo(10,0), Fig. 5.15(a). A nossa previsão teórica está em bom acordo com o valor real do diâmetro do tubo (10,0) livre

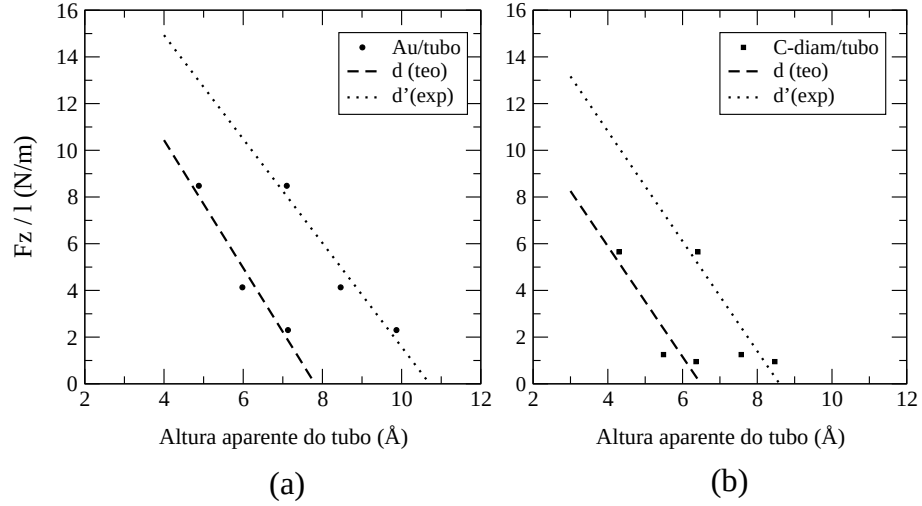


Figura 5.15: Gráfico das curvas $F_z/l \times d$ (teórico) e $F_z/l \times d'$ (simulação do experimento) dos sistemas: (a) Au(111)/tubo(10,0) e (b) C-diamante(111)/tubo(10,0). As linhas tracejadas (representando os dados teóricos) e as linhas pontilhadas (representando os dados via simulação do experimento) exibem o melhor ajuste linear para os pontos encontrados.

(8 Å). Entretanto, a simulação do experimento resulta num diâmetro do nanotubo muito maior do que o valor real por causa da distância ponta-tubo que é levada em conta na estimativa de D_0' . A partir dos nossos cálculos teóricos, a estimativa para o valor da separação ponta-tubo é da ordem de 2,7 Å, resultando em um valor de diâmetro do tubo “experimental” (obtido por meio de simulação do experimento) da ordem de 8,01 Å. Para o sistema C-diamante(111)/tubo(10,0), Fig. 5.15(b), encontramos os valores $D_0 = 6,50$ Å (teórico) e $D_0' = 8,60$ Å (experimental) um pouco abaixo dos valores esperados, mas ainda assim razoáveis.

Além disso, observamos que a curva $F_z/l \times d'$ (simulação do experimento) possui uma inclinação menor que a curva $F_z/l \times d$ (teórico) para o sistema Au(111)/tubo(10,0). O significado físico dessa inclinação é o que nós chamamos de *constante de força* por unidade de comprimento do nanotubo. Portanto, por causa da interação ponta(ouro)-tubo, que é levada em conta, a simulação do experimento resulta em uma constante de força efetiva do tubo menor do que o valor ideal. Isso ocorre porque a superfície de ouro é muito maleável e portanto sua constante de força é pequena. Se pensarmos que a ponta-ouro e o tubo se comportam como dois sistemas massa-mola em série, então a constante de força efetiva do sistema ponta-tubo terá um valor menor do que os valores das constantes de força do tubo isolado e da superfície de ouro isolada. Portanto, a inclinação da curva $F_z/l \times d'$ (simulação do experimento), que representa o valor da constante de força efetiva por unidade de comprimento do tubo, será menor do que a inclinação da curva $F_z/l \times d$ (teórico). Os valores encontrados para a constante de força por unidade de comprimento do tubo do sistema Au(111)/tubo(10,0) são:

$$k_{teo}/l = 2,74 \times 10^{10} Pa, \quad k_{exp}/l = 2,23 \times 10^{10} Pa, \quad (5.5)$$

onde k_{teo}/l é a estimativa da constante de força por unidade de comprimento do tubo obtida teoricamente e k_{exp}/l é a estimativa da constante de força por unidade de comprimento do tubo obtida via simulação do experimento.

Para o sistema C-diamante(111)/tubo(10,0), observamos que as curvas $F_z/l \times d'$ e $F_z/l \times d$ possuem praticamente a mesma inclinação, ou seja, possuem constantes de força aproximadamente iguais. Isso pode ser entendido mais claramente se associarmos o sistema C-diamante(111)/tubo como o sistema resultante da associação de dois sistemas massa-mola acoplados em série (tubo e ponta-diamante) tal que o inverso da constante de força efetiva (ou resultante) será igual ao inverso da constante de força do tubo somado ao inverso da constante da superfície de diamante. Nesse caso, como a superfície de diamante é muito dura, logo sua constante de força possui um valor muito grande e portanto quase não contribui para o valor da constante de força efetiva do sistema. Portanto, a constante de força efetiva (via simulação do experimento) é praticamente igual à constante de força do tubo isolado, resultando em inclinações muito similares, como mostra a Fig. 5.15(b). Os valores encontrados para a constante de força por unidade de comprimento do tubo do sistema C-diamante(111)/tubo(10,0) são:

$$k_{teo}/l = 2,37 \times 10^{10} Pa, \quad k_{exp}/l = 2,35 \times 10^{10} Pa. \quad (5.6)$$

5.3 Conclusões

Nós realizamos cálculos, por primeiros princípios, para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas do nanotubo de carbono semicondutor (10,0) sob compressão radial aplicada por superfícies (111) de ouro ou de diamante hidrogenado. Nós observamos que o achatamento do tubo causa uma redução progressiva do gap de energia de 0,77 eV para zero. No caso do sistema Au(111)/tubo(10,0), para um parâmetro de achatamento s da ordem de 0,25 ou maior, o gap de energia do tubo fecha, mudando as propriedades eletrônicas do nanotubo de semicondutor para metálico. Essa transição semicondutor-metal ocorre para um diâmetro comprimido (ou altura aparente) em torno de 5,98 Å, correspondendo a um valor de força compressiva por unidade de comprimento do nanotubo de aproximadamente 4,13 N/m. Esse resultado está em pleno acordo com o trabalho experimental de Barboza *et al.* [104]. No caso do sistema C-diamante(111)/tubo(10,0), observamos uma transição semicondutor-metal ocorrendo para um parâmetro de achatamento s próximo a 0,46 e diâmetro comprimido de aproximadamente 4,30 Å. A força compressiva por unidade de comprimento do nanotubo necessária para ocorrer essa transição é de aproximadamente 5,65 N/m, nesse caso.

Nós também criamos um modelo simples para simular o experimento e estimar o valor do diâmetro do tubo livre (10,0) experimental e comparamos com o valor teórico encontrado

em nossos cálculos. Com base no valor ideal ($8 \text{ \AA}$) do diâmetro do tubo livre, nós encontramos uma estimativa teórica igual a $7,82 \text{ \AA}$ e via simulação do experimento igual a $10,71 \text{ \AA}$, no caso do sistema Au/tubo. Para o sistema C-diamante/tubo nós encontramos os valores $6,50 \text{ \AA}$ (teórico) e $8,60 \text{ \AA}$ (simulação do experimento). Estimativas também foram feitas para os valores da constante de força efetiva por unidade de comprimento dos sistemas Au(111)/tubo(10,0) e C-diamante(111)/tubo(10,0). Nós encontramos os valores de constante de força por unidade de comprimento do tubo iguais a $2,74 \times 10^{10} \text{ Pa}$ (teórico) e $2,23 \times 10^{10} \text{ Pa}$ (simulação do experimento) no caso do sistema Au(111)/tubo(10,0), enquanto no caso do sistema C-diamante(111)/tubo(10,0) encontramos os valores $2,37 \times 10^{10} \text{ Pa}$ (teórico) e $2,35 \times 10^{10} \text{ Pa}$ (simulação do experimento). Como conclusão final, nossos resultados mostram que a interação entre o nanotubo (10,0) e as superfícies de diamante (material duro) é fraca, de tal forma que a constante de força efetiva por unidade de comprimento do tubo do sistema C-diamante(111)/tubo(10,0) é praticamente igual ao valor da constante de força, por unidade de comprimento do tubo, do tubo isolado prevista teoricamente. Por outro lado, a interação entre o tubo e as superfícies de ouro (material mole) é forte, resultando em um valor de constante de força efetiva por unidade de comprimento do tubo do sistema Au(111)/tubo(10,0) menor do que o valor da constante de força, por unidade de comprimento do tubo, do tubo isolado.

Capítulo 6

Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas da hetero-estrutura Ni/Fe/grafeno

6.1 Introdução

A existência de diversas fases estruturais em metais de transição $3d$ é de particular interesse porque essas fases estão intimamente conectadas com a ocorrência do ferromagnetismo. No caso da fase cristalina (“*bulk*”) de Fe, a fase BCC ferromagnética (α -Fe) persiste desde baixas temperaturas até 900°C , aproximadamente. Acima desse valor, uma transformação de fase de BCC para FCC (γ -Fe) ocorre. Essa fase persiste até 1390°C , onde ocorre uma transformação para a fase BCC não-magnética (δ -Fe). Portanto, a habilidade de se estabilizar e caracterizar várias fases de Fe oferece possibilidades interessantes para estudos de propriedades magnéticas. O Fe FCC pode ser estável para menores temperaturas se for crescido epitaxialmente sobre um substrato de Ni FCC [111]. Experimentos mostram que há uma boa comensurabilidade de uma única camada de Fe(111) na fase FCC crescida sobre um substrato de Ni FCC por meio de espectroscopia Mössbauer [106]. O sistema de multi-camadas Ni/Fe é particularmente interessante porque o Ni é usualmente ferromagnético, enquanto o Fe pode ser ferromagnético, anti-ferromagnético ou até mesmo paramagnético [112].

Desde o começo dos anos 90, monocamadas de grafite (hoje conhecido como grafeno) têm sido crescidas sobre superfícies metálicas tais como Ni(111), Ni(110), Ni(100), Pt(111), etc. Estudos teóricos recentes têm explorado a interação entre o grafeno e alguns metais [113]. Interessantes características desses materiais bidimensionais têm sido observadas experimentalmente via LEED (Difração de elétrons de baixa energia) [110, 114]. No caso da superfície de Ni(111), o parâmetro de rede da monocamada de grafeno é aproximadamente igual a do substrato de Ni [115]. Medidas de STM de grafeno sob o substrato de Ni(111) foram feitas recentemente por A. Varykhalov *et al.* [116], incluindo ou não uma monocamada de Au intermediando a folha de grafeno e o substrato de Ni, indicando que os sistemas Ni(111)/grafeno e Ni(111)/Au/grafeno são comensuráveis.

Recentemente, Y. S. Dekdov *et al.* [117] reportaram a intercalação de camadas atômicas de Fe entre grafeno e uma superfície de Ni (Vide Fig. 6.1). Intercalação de Fe foi produzida por meio de evaporações repetidas de monocamadas de ^{57}Fe sobre Ni(111)/grafeno preparado anteriormente, e aquecendo o sistema a uma temperatura de aproximadamente 320°C . Este procedimento causa a segregação da monocamada de grafeno da interface Ni(111)/grafeno, resultando na hetero-estrutura Ni(111)/ ^{57}Fe /grafeno. Uma vantagem adicional, neste caso, é que a monocamada de grafeno age como uma proteção contra corrosão. O mais interessante dessa liga é que o parâmetro de rede de Fe-fcc possui uma diferença de apenas 2% em relação ao substrato de Ni, assegurando um bom crescimento epitaxial da liga como um todo. Imagens LEED, exibidas na Fig. 6.1, mostram o perfeito casamento de parâmetros de rede para vários sistemas. No caso mostrado foram usados dois substratos: W(110) e Ni(111) [117].

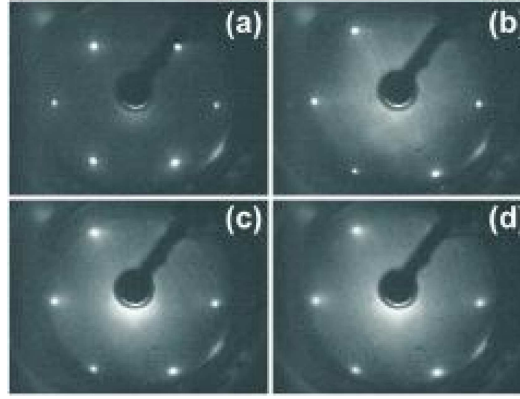


Figura 6.1: Imagens LEED de (a) W(110), (b) W(110)/ Ni(111), (c) W(110)/ Ni(111)/ grafeno e (d) do sistema obtido depois da intercalação de 2 monocamadas de Fe sob a monocamada de grafeno sobre Ni(111).

Nesse presente trabalho, motivado por recentes resultados experimentais dos grupos dos Profs. Edmar Soares e Roberto Paniago do Departamento de Física da UFMG, investigamos as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas da hetero-estrutura Ni(111)/Fe/grafeno, explorando fases tipo FCC e BCC de Fe, através de cálculos de primeiros princípios. Um estudo detalhado das propriedades das fases cristalinas e superfícies isoladas de Ni e Fe também será feito nesse trabalho. Para descrever a interface Ni(111)/grafeno consideraremos duas estruturas atômicas possíveis para a localização dos dois átomos de C não-equivalentes da célula unitária do grafeno: *hcp-fcc* (modelo A) e *top-fcc* (modelo C) [109]. Uma atenção particular será dada ao estudo da hetero-estrutura Ni(111)/Fe(111)/ grafeno, no qual os átomos de Fe seguem o arranjo FCC do substrato para $n_{Fe} = 1, 2, 3, 4$ camadas. Também investigamos o sistema Ni(111)/Fe(110)/grafeno, no qual os átomos de Fe seguem um arranjo do tipo BCC, para um parâmetro de rede

alongado por um fator de 20% em uma das direções em relação ao parâmetro de rede da superfície de Fe(110) perfeita, para $n_{Fe} = 2, 3, 4$ camadas. Dados como a energia de formação, distâncias interplanares entre os átomos de Ni, Fe e C, momentos magnéticos de spin dos átomos de Ni, Fe e C, estruturas de bandas e densidade de estados projetadas nos átomos em questão foram calculados e serão mostrados nesse Capítulo.

6.2 Resultados e Discussões

6.2.1 Fases cristalinas de Níquel e de Ferro

Estudamos inicialmente as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas das fases cristalinas de Ni e Fe, encontrando assim os melhores parâmetros para a nossa simulação computacional que reproduziam os parâmetros de rede e momentos magnéticos dos cristais perfeitos. O momento magnético de spin de um dado átomo é obtido através da diferença das cargas de valência up e down em nossos cálculos.

O níquel cristalino (Fig. 6.2(b)) possui a estrutura cristalina FCC (“*Face-Centered Cubic*”) com parâmetro de rede medido experimentalmente igual a $a_{Ni}=3,52 \text{ \AA}$ [118]. Nós encontramos um valor de $3,524 \text{ \AA}$ para o parâmetro de rede da fase cristalina de Ni em nossos cálculos. Além disso, o níquel é um metal ferromagnético cujo momento magnético experimental é aproximadamente $0,61 \mu_B$ [118, 119]. Nossa previsão teórica para o momento magnético da fase cristalina de Ni resultou em um valor igual a $0,635 \mu_B$, estando em pleno acordo com os dados experimentais.

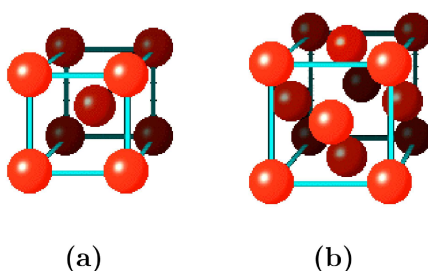


Figura 6.2: Estruturas dos cristais de (a) ferro BCC e (b) níquel FCC.

O ferro cristalino (Fig. 6.2(a)), no estado fundamental em condições normais de temperatura e pressão, é BCC (“*Body-Centered Cubic*”) ferromagnética (α -Fe), persistindo desde baixas temperaturas até 900°C , aproximadamente. Em altíssimas temperaturas, uma fase FCC é estabilizada, mas numa configuração não-magnética [106, 120]; embora não

seja uma regra geral. O cristal de Fe também pode ser encontrado em uma fase FCC (γ -Fe), entretanto vários trabalhos [120, 121] mostram que a configuração mais estável energeticamente corresponde a um estado anti-ferromagnético.

Os valores encontrados em nossa simulação para os parâmetros de rede e momentos magnéticos do ferro na fase cristalina BCC são $2,866 \text{ \AA}$ e $2,361 \mu_B$, consistente com os valores experimentais $2,87 \text{ \AA}$ e $2,22 \mu_B$, respectivamente [118, 122, 123]. Para a fase cristalina FCC de Fe, encontramos um mínimo meta-estável ferromagnético com o parâmetro de rede igual a $3,748 \text{ \AA}$ e momento magnético do Fe FCC igual a $2,699 \mu_B$, de acordo com os valores experimentais $3,58 \text{ \AA}$ [124] e $2,5 \mu_B$ [120, 125, 126]. De acordo com a referência [120] a configuração de mínima energia para a fase cristalina FCC de Fe corresponde a um estado anti-ferromagnético (momento magnético $\sim 0,7 \mu_B$), entretanto é possível encontrar outros dois mínimos meta-estáveis de energia: um correspondendo a um estado ferromagnético (momento magnético $\sim 2,5 \mu_B$) e outro a um estado não-magnético (momento magnético nulo). As estruturas de bandas das fases cristalinas FCC de Ni e BCC de Fe são exibidas na Fig. 6.3(c) e Fig. 6.3(d), respectivamente, para os correspondentes pontos-k da 1ª Zona de Brillouin das estruturas FCC (Fig. 6.3(a)) e BCC (Fig. 6.3(b)).

6.2.2 Superfícies de Níquel e de Ferro

Antes de estudarmos a liga Ni/Fe/grafeno, nós investigamos as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas das superfícies isoladas de níquel e ferro. A superfície FCC de Ni(111) é particularmente interessante, pois a distância característica $a_{Ni}/\sqrt{6} = 1,44 \text{ \AA}$, onde $a_{Ni} = 3,52 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede medido para o cristal de Ni, é muito similar à distância entre primeiros vizinhos C-C ($1,42 \text{ \AA}$) na folha de grafeno. Com isso, é possível crescer uma única camada de grafeno sobre a superfície de Ni(111) em quase perfeita comensurabilidade na interface.

A célula unitária da superfície de Ni(111) utilizada em nossos cálculos computacionais contém 11 átomos de Ni, um por camada (11 camadas de Ni), arranjados segundo a estrutura FCC. A superfície de Ni(111) é periódica nas direções $\hat{x}$ e $\hat{y}$, mas não na direção $\hat{z}$, onde há uma separação igual a $35 \text{ \AA}$ (camada de vácuo). Uma visão frontal e em perspectiva da réplica 5x5 da superfície de Ni(111) pode ser vista na Fig. 6.4.

Nós usamos condições periódicas de contorno em nossa simulação e todas as geometrias foram totalmente otimizadas até que as forças remanescentes fossem menor do que $0,06 \text{ eV/\AA}$. O parâmetro de rede encontrado em nossos cálculos foi de $2,489 \text{ \AA}$, correspondendo a uma distância $a_{Ni}/\sqrt{6} = 1,437 \text{ \AA}$. A distância interplanar média da superfície de Ni(111) encontrada em nosso trabalho foi igual a $2,03 \text{ \AA}$. A superfície metálica de níquel é ferromagnética, exibindo um momento magnético médio calculado (igual ao valor do

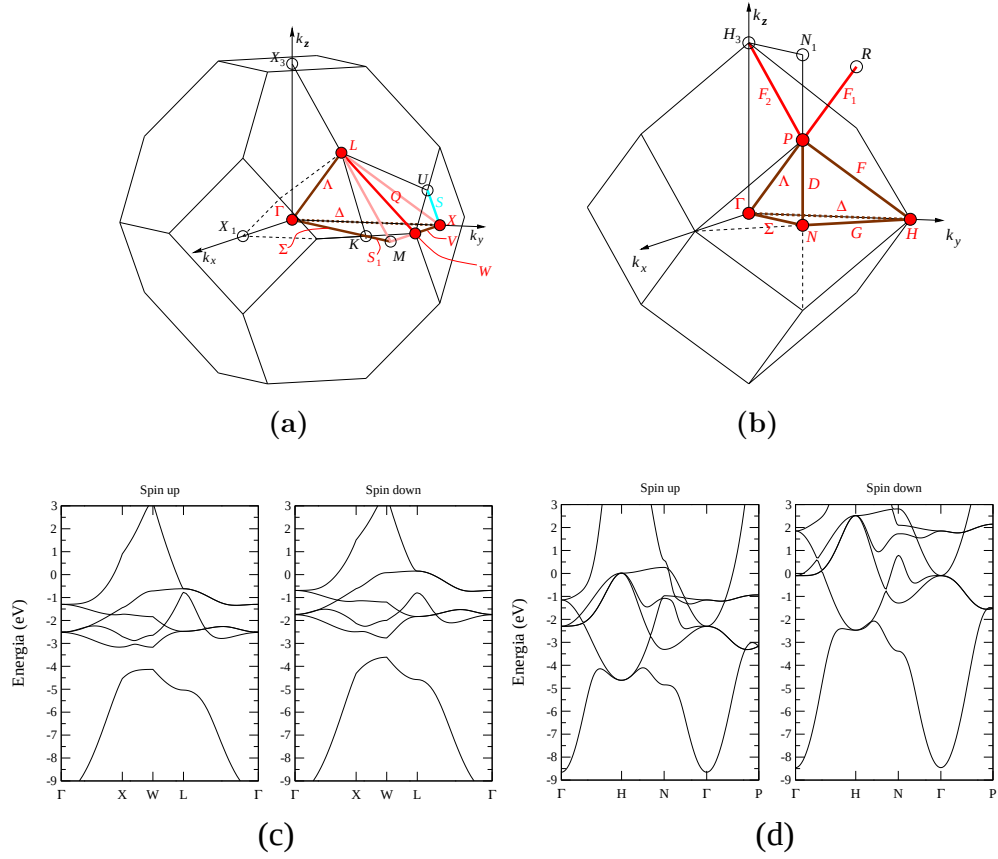


Figura 6.3: Zonas de Brillouin do (a) Ni FCC e (b) Fe BCC. Bandas de energia dos cristais (c) FCC do níquel e (d) BCC do ferro, para os pontos-k correspondentes da zona de cada um. A energia de Fermi de cada sistema é fixada em zero.

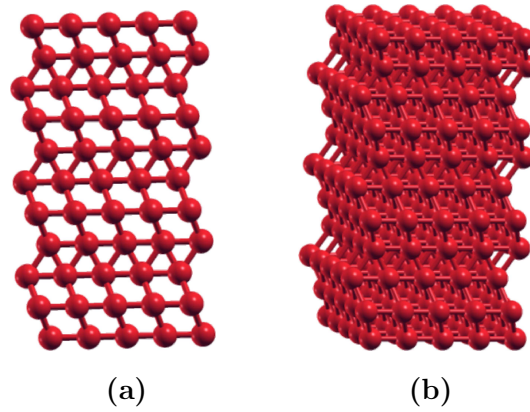


Figura 6.4: Réplica 5x5 da superfície de Ni(111), vista (a) frontalmente e (b) em perspectiva.

momento na região central da superfície) igual a $0,657 \mu_B/\text{átomo}$, consistente com outras estimativas ($0,67 \mu_B/\text{átomo}$) [109].

A estrutura de bandas, para spin up (majoritário) e spin down (minoritário), da superfície de Ni(111), com 11 camadas, é mostrada na Fig. 6.5. O nível de Fermi é fixado em zero e as bandas de energia foram calculadas ao longo das direções Γ -M-K- Γ (pontos de alta simetria da 1ª zona de Brillouin da rede triangular bidimensional). Conforme podemos ver

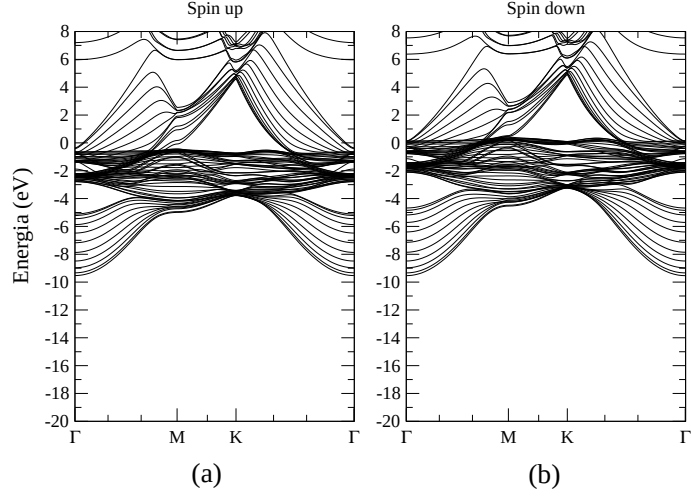


Figura 6.5: Estrutura de bandas da superfície de Ni(111), com 11 camadas: (a) spin up e (b) spin down. A energia de Fermi é fixada em zero.

na Fig. 6.5, a superfície de Ni(111) possui uma grande quantidade de bandas de energia cruzando o nível de Fermi e portanto ela é metálica.

Uma quantidade física mensurável muito utilizada para caracterizar superfícies é a energia de superfície E_{superf} . Essa energia pode ser definida como o excesso de energia na superfície de um material comparado ao valor do cristal perfeito “*bulk*”. Para o caso do níquel, a energia de superfície E_{superf} da superfície de Ni(111) pode ser calculada usando a fórmula:

$$E_{superf} = \frac{1}{2A}(E_{Ni111} - nE_{bulk}), \quad (6.1)$$

onde E_{Ni111} é a energia total da superfície de Ni(111), E_{bulk} é a energia total do cristal perfeito de Ni, n é o número de células unitárias FCC na superfície e A é a área de seção reta da superfície. Em nosso caso, os valores usados foram: $E_{Ni111} = -13809,717$ eV, $E_{bulk} = -1255,599$ eV, $n = 11$ e $A = ab = 6,195 \times 10^{-20}$ m², onde a e b são os comprimentos da célula unitária da superfície de Ni(111) nas direções $\hat{x}$ e $\hat{y}$, respectivamente. A energia de superfície encontrada em nossos cálculos para Ni(111) foi de 2,434 J/m².

Para o ferro, nós escolhemos as superfícies de Fe(111), tipo FCC, e Fe(110) alongada, tipo BCC, de forma a ser comensurável com o parâmetro de rede ($a_{Ni111} = 2,489$ Å) da superfície de Ni(111). Na seção anterior, nós vimos que o Fe na fase FCC (γ -Fe) possui um parâmetro de rede muito próximo do parâmetro de rede do cristal perfeito de Ni. De acordo com a referência experimental [106], poucas camadas de γ -Fe(111) crescidas sobre Ni(111) encaixam em perfeita ordem com a estrutura FCC do substrato de Ni. Nós investigamos as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de superfícies isoladas de Fe(111), variando o número de camadas, para comparação futura com os resultados obtidos para a hetero-estrutura Ni/Fe/grafeno. A distância interplanar média para a

superfície de Fe(111) encontrada foi igual a 2,212 Å. A Fig. 6.6 ilustra as superfícies de Fe(111) calculadas. Conforme pode ser visto na Fig. 6.6(f) e Fig. 6.6(g), as superfícies de Fe(111) exibem um empilhamento tipo ABC, sendo a quarta camada igual à primeira.

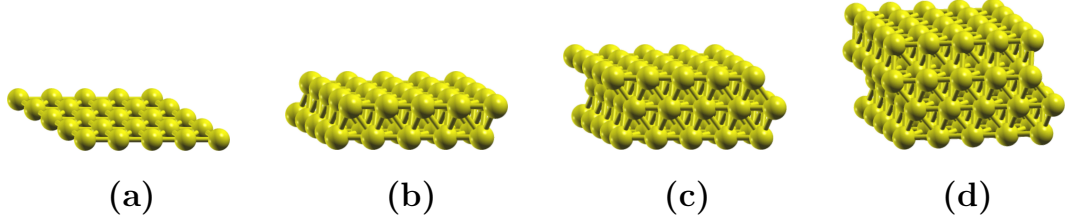


Figura 6.6: Superfícies de Fe(111) composta de: (a) uma, (b) duas, (c) três e (d) quatro camadas.

A estrutura eletrônica para a superfície de Fe(111), variando de uma a quatro camadas, é mostrada na Fig. 6.7, para spin up (majoritário), e na Fig. 6.8, para spin down (minoritário). Conforme era esperado, à medida que o número de camadas atômicas de Fe(111) aumentam, maior é o número de bandas eletrônicas.

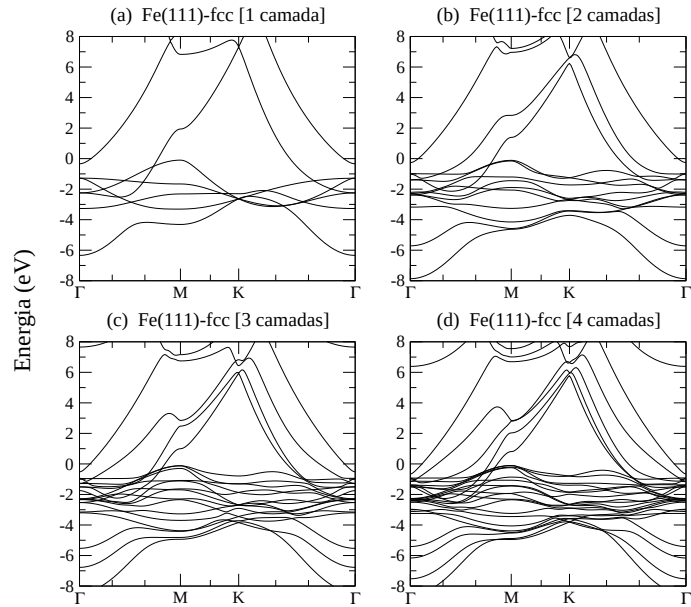


Figura 6.7: Estrutura de bandas (spin up) para: (a) uma, (b) duas, (c) três e (d) quatro camadas da superfície de Fe(111). O nível de Fermi é fixado em zero.

A energia de superfície E_{superf} da superfície de Fe(111) foi calculada de maneira similar à fórmula 6.1. A energia de superfície encontrada em nossos cálculos para Fe(111), variando de uma a quatro camadas é mostrada na Tabela 6.1. Os momentos magnéticos de spin

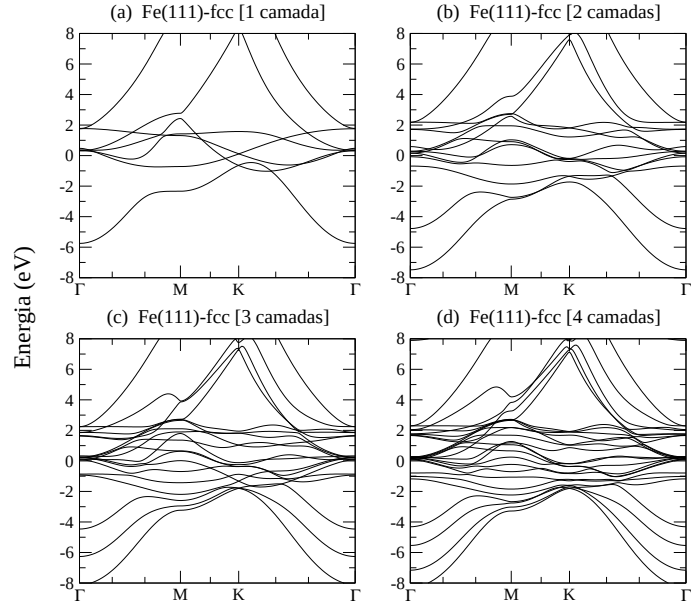


Figura 6.8: Estrutura de bandas (spin down) para: (a) uma, (b) duas, (c) três e (d) quatro camadas da superfície de Fe(111). O nível de Fermi é fixado em zero.

médios do átomo de Fe foram calculados para as superfícies isoladas de Fe(111) e são mostrados na Tabela 6.1 também.

Tabela 6.1: Tabela dos momentos magnéticos médios m e energias de superfície E_{superf} da superfície de Fe(111) para $n_{Fe} = 1, 2, 3, 4$ camadas.

n_{Fe}	$m(\mu_B/\text{átomo})$	$E_{superf}(\text{eV})$
1	2,924	2,443
2	2,756	2,610
3	2,708	2,677
4	2,667	2,113

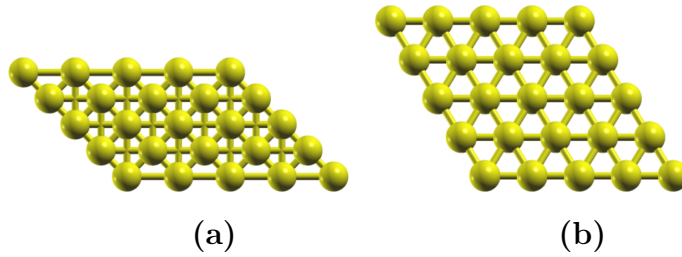


Figura 6.9: (a) Superfície de Fe(110) alongada contendo uma camada. (b) Superfície de Fe(110) perfeita.

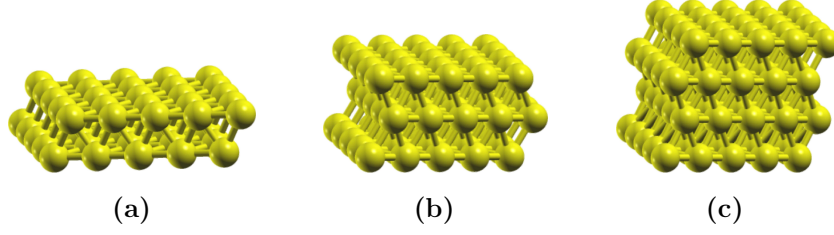


Figura 6.10: Superfícies de Fe(110) alongadas contendo: (a) duas, (b) três e (c) quatro camadas.

Para o caso de α -Fe, nenhuma superfície perfeita de Fe-BCC é totalmente comensurável com a superfície FCC de Ni(111). Nossa melhor escolha foi a superfície de Fe(110) alongada por um fator da ordem de 20% em uma das direções planares ($\hat{x}$ ou $\hat{y}$). A superfície de Fe(110) perfeita possui parâmetro de rede aproximadamente igual a 2,86 Å [127]. A Fig. 6.9 ilustra a superfície de Fe(110) alongada, tipo BCC, contendo uma camada (Fig. 6.9(a)), em comparação com a superfície de Fe(110) perfeita (Fig. 6.9(b)). A Fig. 6.10 mostra as superfícies de Fe(110) alongadas usadas nas nossas simulações computacionais. O empilhamento de superfícies BCC é do tipo AB, de tal forma que a terceira camada é igual à primeira.

Nós investigamos as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de duas a quatro camadas de Fe(110) alongadas isoladas seguindo a orientação BCC para comparação futura com os resultados obtidos para a hetero-estrutura Ni/Fe/grafeno. A distância interplanar média para a superfície de Fe(110) alongada encontrada foi igual a 2,163 Å.

A estrutura de bandas das superfícies de Fe(110) alongadas contendo 2, 3 e 4 camadas é mostrada na Fig. 6.11 para spin up (majoritário) e spin down (minoritário).

Os momentos magnéticos de spin médios foram calculados para as superfícies isoladas de Fe(110) alongadas, assim como as energias de superfície E_{superf} dessas superfícies metálicas (Tabela 6.2).

Tabela 6.2: Tabela dos momentos magnéticos médios m e energias de superfície E_{superf} da superfície de Fe(110) para $n_{Fe} = 2, 3, 4$ camadas.

n_{Fe}	$m(\mu_B/\text{átomo})$	$E_{superf}(\text{eV})$
2	2,725	2,922
3	2,665	3,160
4	2,651	3,381

Nossos resultados encontrados para as energias de superfície da superfície de Fe(111) estão em pleno acordo com outros trabalhos teóricos [127, 128]. A energia de superfície do Fe

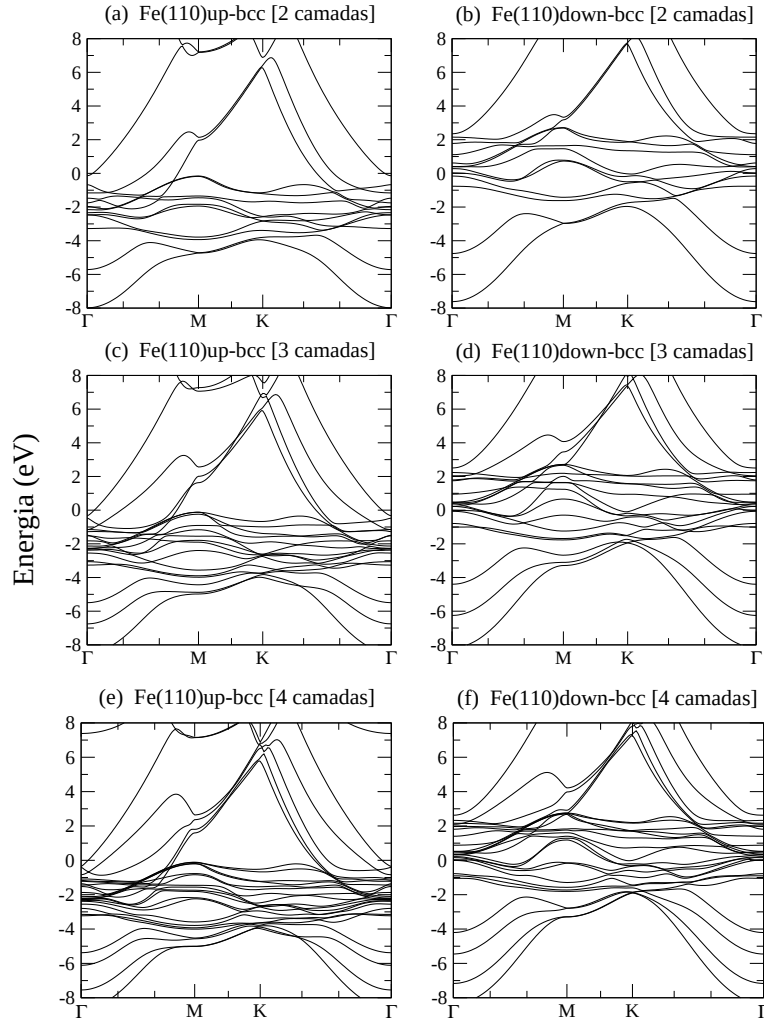


Figura 6.11: Estrutura de bandas (a) up e (b) down da superfície de Fe(110) alongada para duas camadas. Estrutura de bandas (c) up e (d) down para três camadas. Estrutura de bandas (e) up e (f) down para quatro camadas de Fe(110) alongada. A energia de Fermi é fixada em zero.

determinada experimentalmente é $2,41 \text{ J/m}^2$ [129], concordando com nossas estimativas teóricas. Para a superfície de Fe(110) não podemos comparar nossos valores com outros trabalhos, pois usamos uma superfície alongada hipotética que fosse comensurável com o substrato de Ni(111), enquanto na literatura existem trabalhos apenas para a superfície de Fe(110) perfeita [127].

Podemos observar que, para poucas camadas, a superfície de Fe(111), tipo FCC, possui o menor custo energético de formação de superfícies em relação à superfície de Fe(110) alongada, tipo BCC, conforme é mostrado nas Tabelas 6.1 e 6.2. Esse fato é o oposto do que ocorre para as fases FCC e BCC do cristal de ferro, no qual a estrutura BCC é mais estável energeticamente do que a a estrutura FCC.

6.2.3 Interface Ni(111)/grafeno

Antes de investigar a hetero-estrutura Ni/Fe/grafeno, nós estudamos uma interface de interesse que é a interação entre a superfície de Ni(111) e a folha de grafeno, já que esse é o ponto de partida dos físicos experimentais para a obtenção da hetero-estrutura Ni/Fe/grafeno. O interessante da interface Ni/grafeno é a comensurabilidade do parâmetro de rede da superfície de Ni(111) ($a_{Ni111} = 2,489 \text{ \AA}$) com o parâmetro do grafeno ($a_{graf} = 2,490 \text{ \AA}$) obtido em nossos cálculos.

Experimentos de difração de elétrons de baixa energia (LEED) confirmaram que os átomos de carbono na folha de grafeno são bem ordenados e possuem a simetria $3m$ do substrato de Ni(111) [107, 108]. Três possíveis estruturas têm sido consideradas [109] para a localização dos dois átomos da célula unitária do grafeno que seguem a simetria $3m$ do Ni(111). Estas estruturas são usualmente conhecidas como *hcp-fcc* (modelo A), *top-hcp* (modelo B) e *top-fcc* (modelo C), e elas são mostradas na Fig. 6.12.

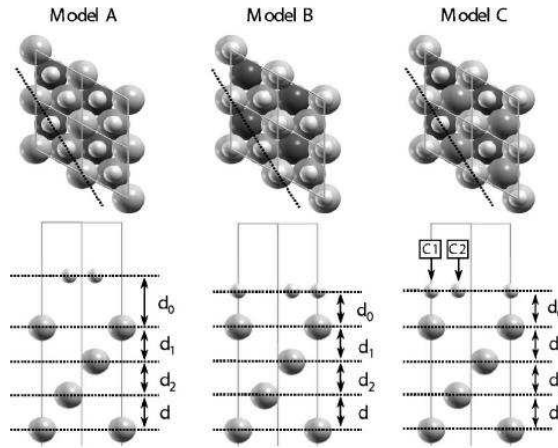


Figura 6.12: Três possíveis modelos com simetria $3m$ para a interface Ni(111)/grafeno: *hcp-fcc* (modelo A), *top-hcp* (modelo B) e *top-fcc* (modelo C).

No modelo A (*hcp-fcc*) [110], os átomos de C estão localizados sobre os sítios hcp (segunda camada) e fcc (terceira camada). No modelo B (*top-hcp*) [108], um dos átomos de C está localizado diretamente acima de um átomo de Ni da primeira camada (sítio *top*) e o outro átomo de C se localiza acima de um átomo de Ni da segunda camada (sítio *hcp*). No modelo C (*top-fcc*) [108], os átomos de C estão situados acima dos átomos de Ni da primeira (sítio *top*) e terceira (sítio *fcc*) camada da superfície de Ni(111).

A célula unitária usada em nossa simulação contém 11 átomos de Ni (um átomo por camada), seguindo a estrutura FCC, e mais dois átomos de C (da célula unitária do

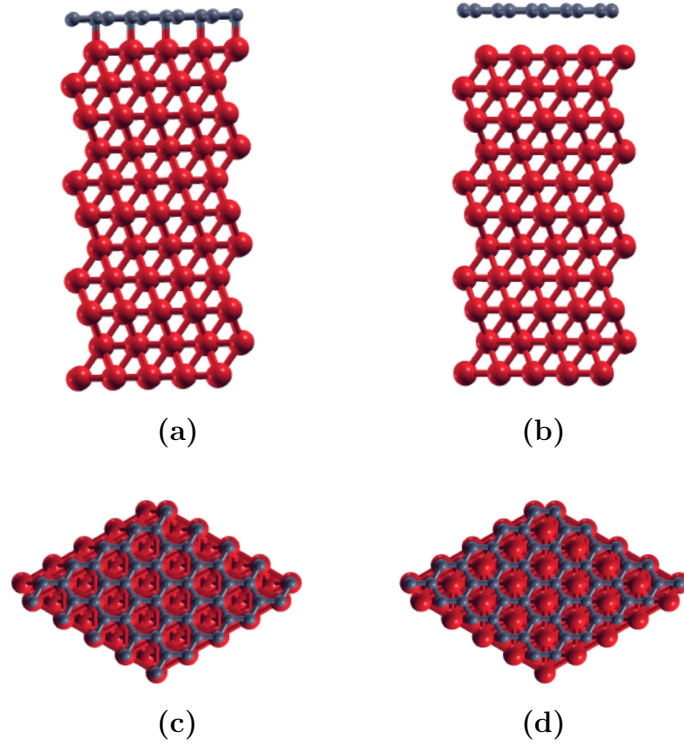


Figura 6.13: Estrutura otimizada da interface Ni(111)/grafeno para o (a) modelo C (*top-fcc*) e (b) modelo A (*hcp-fcc*). Uma visão superior da folha de grafeno sobre o substrato de Ni(111) para os modelos C (c) e A (d).

grafeno), seguindo a estrutura *top-fcc* (modelo C) ou *hcp-fcc* (modelo A). A Fig. 6.13 ilustra a réplica 5x5 da célula unitária da interface Ni(111)/grafeno. O nosso sistema é periódico nas direções $\hat{x}$ e $\hat{y}$, mas não na direção $\hat{z}$, onde há uma distância de vácuo igual a 35 Å.

Conforme já conhecido na literatura [109], o modelo B (*top-hcp*) é muito similar ao modelo C (*top-fcc*) com propriedades estruturais e eletrônicas muito parecidas, e portanto não será mostrado no nosso trabalho. Todos os nossos resultados são mostrados apenas para os modelos A e C, Fig. 6.13, que diferem bastante estruturalmente. Para os modelos A e C, as distâncias d_0 (os dois valores para os átomos de C não-equivalentes são indicados), d_1 , d_2 e d foram calculadas (de acordo com a Fig. 6.12 acima), assim como a diferença de energia total ΔE da interface Ni(111)/grafeno em relação ao modelo C e os momentos magnéticos m_1 da primeira camada de níquel (que faz interface com o grafeno), m_2 da segunda camada de Ni e m_3 da terceira camada de Ni. Esses dados são mostrados na Tabela 6.3, em comparação com os resultados encontrados para a superfície de Ni(111) isolada.

Uma rápida inspeção desses resultados (Tab. 6.3) mostra que o modelo C é a configuração mais favorável energeticamente, de acordo com conclusões experimentais via LEED [108]. Nós encontramos que a energia total é 162 meV maior para o modelo A em comparação

Tabela 6.3: Tabela das distâncias interplanares d_0 , d_1 , d_2 e d , diferença de energia ΔE da interface Ni(111)/grafeno em relação ao modelo C e os momentos magnéticos m_1 da primeira camada de Ni, m_2 da segunda camada de Ni e m_3 da terceira camada de Ni.

	Ni(111)	Modelo A	Modelo C
d_0 (Å)	-	2,959/2,962	2,087/2,091
d_1 (Å)	2,010	1,989	2,032
d_2 (Å)	2,032	1,992	2,028
d (Å)	2,039	2,002	2,024
ΔE (eV)	-	0,162	0,000
m_1 (μ_B)	0,718	0,662	0,497
m_2 (μ_B)	0,678	0,669	0,568
m_3 (μ_B)	0,643	0,635	0,635

ao modelo C. Além disso, notamos uma pequena diferença nos valores de d_0 para os dois átomos de C não-equivalentes do grafeno, prevista experimentalmente e a distância calculada entre a monocamada de grafeno e o substrato de Ni para o modelo C (em torno de 2,09 Å) está muito próximo do valor medido [108]. A grande distância de equilíbrio entre a folha de grafeno e o substrato encontrado para o modelo A (em torno de 3,0 Å) indica que a estrutura eletrônica do grafeno não será fortemente modificada pela superfície de níquel nessa configuração.

O momento magnético de spin é calculado a partir da diferença entre a carga eletrônica de valência up e down. Uma informação importante é a variação relativa do momento magnético da 1ª camada de níquel quando comparado ao valor calculado do cristal de Ni (0,635 μ_B). Para o modelo A, o momento magnético m_1 é levemente maior (da ordem de 3 %) do valor do cristal perfeito, enquanto para o modelo C, o momento m_1 sofre uma redução significativa, de aproximadamente 14 %.

A Fig. 6.14 exibe a estrutura de bandas para spin up (majoritário) e a Fig. 6.15 para spin down (minoritário) dos seguintes sistemas: (a) a superfície de Ni(111) isolada, (b) a monocamada de grafeno, (c) a interface Ni(111)/grafeno com a estrutura atômica do modelo C e (d) a interface Ni(111)/grafeno com a estrutura do modelo A.

De acordo com a Fig. 6.14(c), notamos que a estrutura eletrônica do grafeno é modificada na interface, próxima ao ponto K da 1ª zona de Brillouin, quando os átomos de C do grafeno seguem a estrutura atômica *top-fcc* (modelo C), abrindo-se um “pseudo-gap” da ordem de 0,35 eV dentro da região do contínuo. Nota-se que a interface Ni(111)/grafeno é metálica, pois há estados eletrônicos no nível de Fermi. Entretanto, se os átomos de C seguem a estrutura *hcp-fcc* (modelo A), nenhuma modificação significativa ocorre na dispersão do grafeno, como mostra a Fig. 6.14(d).

Para spin down, a Fig. 6.15(c) mostra algumas alterações na dispersão do grafeno, na

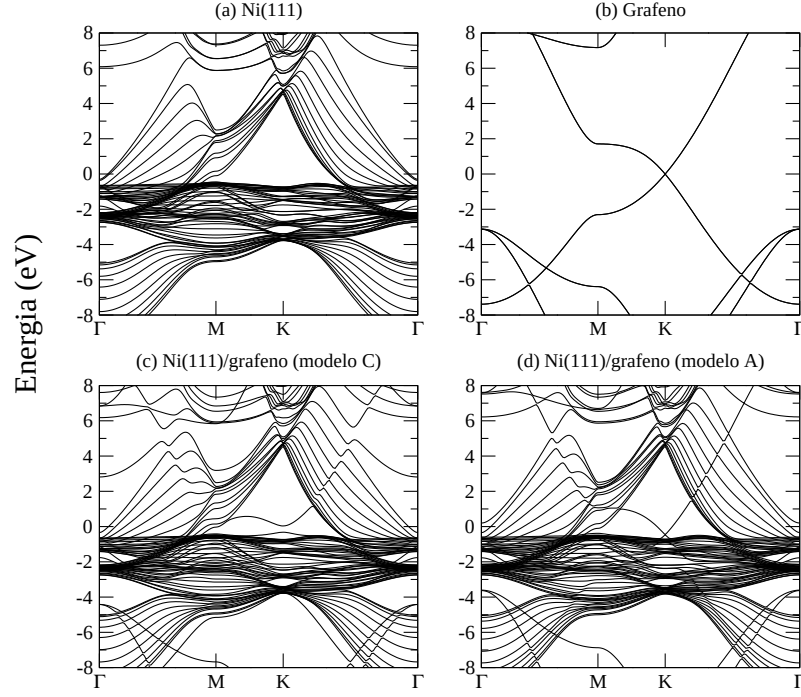


Figura 6.14: Bandas de energia (spin up) da interface Ni(111)/grafeno para o (c) modelo C (top-fcc) e (d) modelo A (hcp-fcc), em comparação com as bandas de energia dos sistemas isolados: (a) Ni(111) e (b) grafeno. A energia de Fermi de cada sistema é fixada em zero.

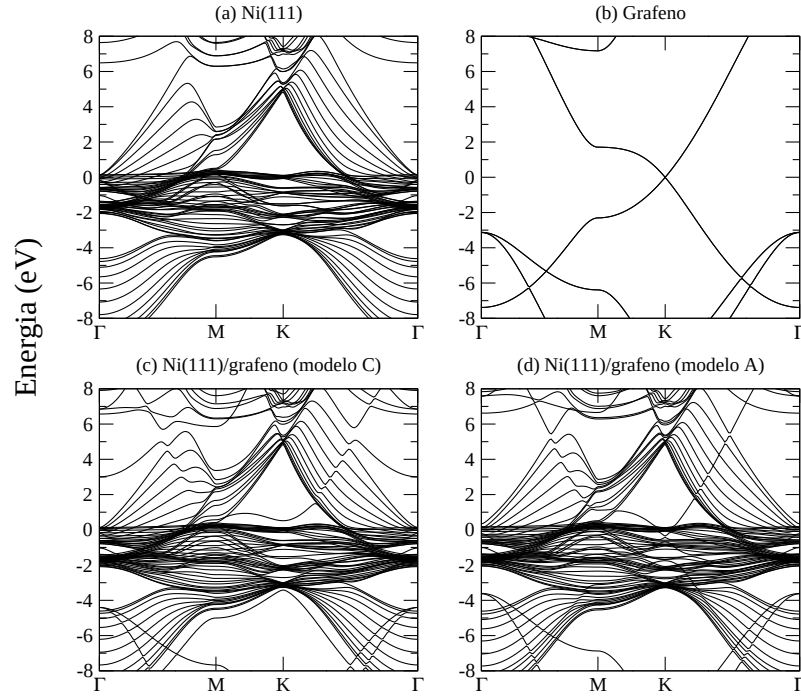


Figura 6.15: Bandas de energia (spin down) da interface Ni(111)/grafeno para o (c) modelo C (top-fcc) e (d) modelo A (hcp-fcc), em comparação com as bandas de energia dos sistemas isolados: (a) Ni(111) e (b) grafeno. A energia de Fermi de cada sistema é fixada em zero.

região do ponto K , entretanto não podemos dizer ao certo se há uma abertura de gap ou não devido à superposição das bandas da superfície de Ni(111) e as bandas do grafeno

(modelo C). Para o modelo A encontramos o mesmo problema, como mostra a Fig. 6.15(d). Aparentemente não há abertura de gap nas bandas de energia referentes ao grafeno, próximo ao ponto K , como era esperado para esse modelo, já que a interação entre a superfície de Ni(111) e a monocamada de grafeno é muito fraca ($d_0 \approx 3 \text{ \AA}$). Devido a dificuldade de visualizar os estados eletrônicos referentes ao grafeno na interface Ni(111)/grafeno no caso de spin down, realizamos cálculos da densidade de estados eletrônicos projetada nos átomos de carbono do grafeno (PDOS), afim de estimar aberturas ou não de minigaps de energia na dispersão do grafeno, próximo ao ponto K , para os dois modelos (A e C) citados acima. As Figs. 6.16(a) e (b) exibem os gráficos de PDOS nos átomos de carbono para os modelos A e C da interface Ni(111)/grafeno, respectivamente, comparados com a densidade de estados total (DOS) do grafeno (Fig. 6.16(c)).

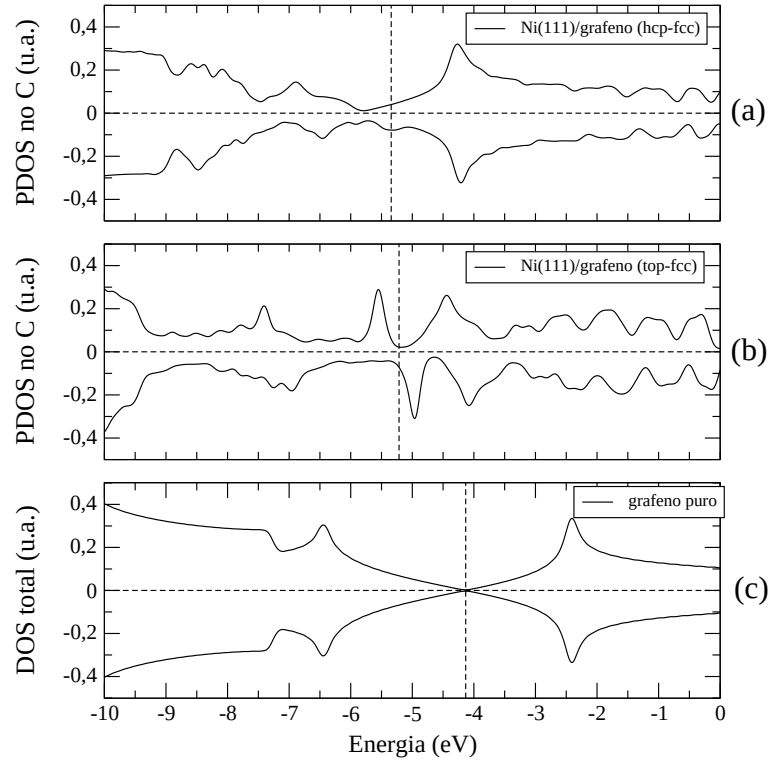


Figura 6.16: Densidade de estados projetada nos átomos de C da interface Ni(111)/grafeno para: (a) o modelo A (hcp-fcc) e (b) o modelo C (top-fcc), em comparação com a densidade de estados total do grafeno (c). A linha tracejada horizontal indica a separação dos estados eletrônicos up (curva acima da linha) e down (curva abaixo da linha) e a linha tracejada vertical indica o nível de Fermi de cada sistema.

De acordo com a Fig. 6.16(a) vemos que os estados eletrônicos do grafeno não exibem um gap aparente, próximo ao nível de Fermi, quando uma folha de grafeno é depositada sobre o substrato de Ni(111) seguindo a estrutura do modelo A (*hcp-fcc*) - nem para o spin majoritário (up), nem para o minoritário (down). Entretanto, se a folha de

grafeno depositada sobre Ni(111) seguir a estrutura do modelo C (*top-fcc*) vemos uma forte redução na PDOS próximo ao nível de Fermi, semelhante a um “pseudo-gap” de $\sim 0,30$ eV nos estados eletrônicos do grafeno no caso de spin up, mas não no caso de spin down (Fig. 6.16(b)). Portanto, a interface Ni(111)/grafeno, seguindo a estrutura do modelo C, atua como um filtro de spin, no sentido que o grafeno apresenta uma forte assimetria de spin na densidade de estados próximo ao nível de Fermi. Nota-se que as estimativas do valor calculado do pseudo-gap na dispersão do grafeno via análise de estruturas de bandas e via PDOS são muito similares.

6.2.4 As hetero-estruturas Ni(111)/Fe/grafeno

Finalmente, vamos explorar agora o sistema de maior interesse que é a hetero-estrutura Ni/Fe/grafeno. Esse trabalho está sendo realizado em colaboração com o grupo experimental de Física de Superfícies da UFMG. Até então, eles depositaram duas camadas de ferro, na fase FCC, sobre a hetero-estrutura Ni(111)/grafeno e depois aqueceram até elevadas temperaturas (cerca de 320°C). O resultado final é que as camadas de Fe se ligam ao substrato de Ni(111), intermediando a superfície de Ni e a monocamada de grafeno. A idéia desse trabalho experimental é estender para um número maior de camadas de Fe (nas fases FCC e BCC) depositadas sobre a interface Ni(111)/grafeno e investigar as propriedades estruturais e magnéticas da hetero-estrutura Ni/Fe/grafeno. Em paralelo, decidimos investigar por meio de cálculos de primeiros princípios as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dessa hetero-estrutura para poucas camadas de Fe nas fases FCC e BCC.

Nosso ponto de partida foi substituir algumas camadas de Ni(111) (as mais próximas da folha de grafeno) da interface Ni(111)/grafeno (modelo C, mais estável energeticamente) por camadas de Fe nas fases FCC, Fe(111), e BCC, Fe(110) alongada. A Fig. 6.17 ilustra a réplica 5x5 da célula unitária da hetero-estrutura Ni(111)/Fe(111)/grafeno usada em nossas simulações para $n_{Fe} = 1, 2, 3$ e 4 camadas de Fe(111) intermediando a superfície de Ni(111) e a monocamada de grafeno. O parâmetro de rede usado para simular a hetero-estrutura Ni(111)/Fe(111)/grafeno em todos os nossos cálculos foi igual ao valor do parâmetro do substrato de Ni(111) ($a_{Ni111}=2,489 \text{ \AA}$).

Algumas distâncias interplanares foram calculadas para a hetero-estrutura Ni(111)/Fe(111)/grafeno, assim como os momentos magnéticos de spin dos átomos de Ni, Fe e C mais próximos da interface com o grafeno. Estes valores são mostrados na Tabela 6.4 para $n_{Fe} = 1, 2, 3, 4$ camadas.

Na Tabela 6.4, d_{Fe-C} é a distância entre o átomo de Fe da 1ª camada de Fe(111) (mais externa) e os átomos de C (nos sítios *top* e *fcc*) da folha de grafeno; $d_{Fe1-Fe2}$ é a distância entre os átomos de Fe da 1ª e 2ª camada de Fe(111); $d_{Fe2-Fe3}$ é a distância entre os átomos

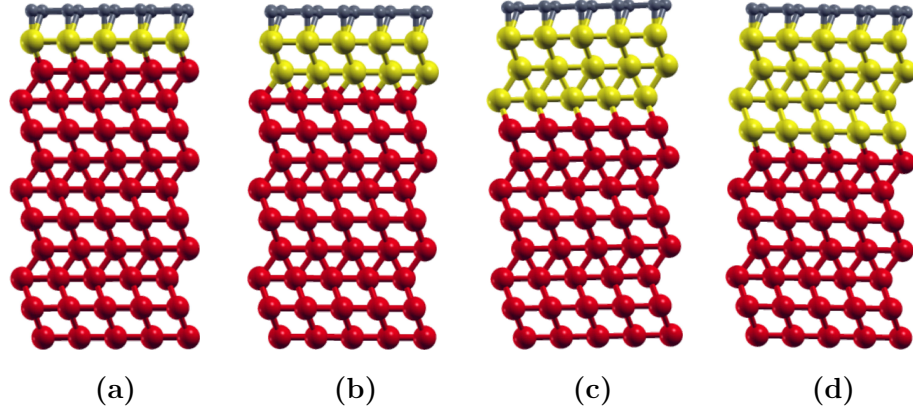


Figura 6.17: Réplica 5x5 da célula unitária da hetero-estrutura Ni(111)/Fe(111)/grafeno para (a) $n_{Fe} = 1$, (b) $n_{Fe} = 2$, (c) $n_{Fe} = 3$ e (d) $n_{Fe} = 4$ camadas de Fe(111) intermediando a superfície de Ni(111) e a monocamada de grafeno. Nessa ilustração os átomos de Ni são representados pela cor vermelha, os átomos de Fe pela cor amarela e os átomos de C pela cor cinza.

Tabela 6.4: Tabela contendo algumas distâncias interplanares da hetero-estrutura Ni(111)/ Fe(111)/ grafeno e momentos magnéticos de spin dos átomos de Ni, Fe e C para $n_{Fe} = 1, 2, 3, 4$ camadas.

Fe-FCC	$n_{Fe} = 1$	$n_{Fe} = 2$	$n_{Fe} = 3$	$n_{Fe} = 4$
d_{Fe-C} (Å)	2,105/2,077	2,090/2,061	2,083/2,049	2,091/2,060
$d_{Fe1-Fe2}$ (Å)	-	2,095	2,097	2,061
$d_{Fe2-Fe3}$ (Å)	-	-	2,152	2,166
$d_{Fe3-Fe4}$ (Å)	-	-	-	2,151
d_{Ni-Fe} (Å)	2,040	2,042	2,067	2,069
$d_{Ni1-Ni2}$ (Å)	2,049	2,050	2,051	2,065
$d_{Ni2-Ni3}$ (Å)	2,041	2,030	2,031	2,041
m_{Fe1} (μ_B)	2,537	2,378	2,352	2,430
m_{Fe2} (μ_B)	-	-2,242	-1,861	-1,762
m_{Fe3} (μ_B)	-	-	2,458	-2,022
m_{Fe4} (μ_B)	-	-	-	2,482
m_{Ni1} (μ_B)	0,592	0,581	0,598	0,597
m_{Ni2} (μ_B)	0,580	0,607	0,612	0,611
m_{Ni3} (μ_B)	0,636	0,636	0,639	0,637
m_{C1} (μ_B)	-0,090	-0,044	-0,051	-0,047
m_{C2} (μ_B)	0,028	0,023	0,024	0,024
$\bar{m}_{Ni}$ (μ_B)	0,639	0,644	0,646	0,650
$\bar{m}_{Fe}$ (μ_B)	2,537	0,068	0,983	0,282
$\bar{m}_C$ (μ_B)	-0,031	-0,011	-0,014	-0,012

de Fe da 2ª e 3ª camada de Fe(111); $d_{Fe3-Fe4}$ é a distância entre os átomos de Fe da 3ª e 4ª camada de Fe(111); d_{Ni-Fe} é a distância entre o átomo de Fe da última camada de Fe(111) (mais interna) e o átomo de Ni da 1ª camada de Ni(111) (mais externa); $d_{Ni1-Ni2}$ é a distância entre os átomos de Ni da 1ª e 2ª camada de Ni(111); $d_{Ni2-Ni3}$ é a distância entre os átomos de Ni da 2ª e 3ª camada de Ni(111); m_{Fe1} é o momento magnético do

átomo de Fe da 1ª camada de Fe(111); m_{Fe2} é o momento magnético do átomo de Fe da 2ª camada de Fe(111); m_{Fe3} é o momento magnético do átomo de Fe da 3ª camada de Fe(111); m_{Fe4} é o momento magnético do átomo de Fe da 4ª camada de Fe(111); m_{Ni1} é o momento magnético do átomo de Ni da 1ª camada de Ni(111); m_{Ni2} é o momento magnético do átomo de Ni da 2ª camada de Ni(111); m_{Ni3} é o momento magnético do átomo de Ni da 3ª camada de Ni(111); m_{C1} é o momento magnético do átomo de C do grafeno (no sítio *top*); m_{C2} é o momento magnético do átomo de C do grafeno (no sítio *fcc*); $\bar{m}_{Ni}$ é o momento magnético médio do átomo de Ni; $\bar{m}_{Fe}$ é o momento magnético médio do átomo de Fe e $\bar{m}_C$ é o momento magnético do átomo de C.

De acordo com nossos resultados, vemos que há uma pequena diferença na distância interplanar entre o átomo de Fe da 1ª camada de Fe(111), mais externa, e os dois átomos de C não-equivalentes da célula unitária do grafeno localizados nos sítios *top* e *fcc*.

Analisando as propriedades magnéticas do Fe na hetero-estrutura Ni(111)/Fe(111)/grafeno, observamos que o momento magnético do Fe da 1ª camada de Fe(111) é sempre menor do que o valor do cristal FCC de Fe ($2,699 \mu_B$). Se adicionarmos mais uma camada de Fe(111) sobre a superfície de Ni(111), vemos que o momento magnético do átomo de Fe da 2ª camada de Fe(111) possui um valor menor e negativo do que o valor do cristal, indicando uma interação anti-ferromagnética. Para $n_{Fe} = 3$ camadas de Fe(111), encontramos que a 1ª e 2ª camadas de Fe interagem anti-ferromagneticamente (momentos magnéticos de sinais opostos) e a 2ª camada de Fe também interage anti-ferromagneticamente com a 3ª camada de Fe. Aumentando o número de camadas para quatro, encontramos que a 1ª e 2ª camada de Fe interagem anti-ferromagneticamente, a 2ª e 3ª camada interagem ferromagneticamente e a 3ª e 4ª camada interagem anti-ferromagneticamente.

Analisando as propriedades magnéticas do Ni na hetero-estrutura Ni(111)/Fe(111)/grafeno, observamos que o momento magnético do Ni da camada mais próxima da camada de Fe(111) possui um valor sempre menor do que o valor do cristal ($0,635 \mu_B$). A partir da 3ª camada de Ni(111), o momento magnético se aproxima do valor do cristal, o que era esperado.

Os átomos de C da folha de grafeno também apresentam um momento magnético, embora pequeno, que talvez possa ser detectado experimentalmente por meio de ressonância nuclear magnética (NMR). Da Tabela 6.4 vemos que o carbono no sítio *top* possui um momento magnético negativo e maior, em módulo, do que o carbono ocupando o sítio *fcc* que possui um momento magnético positivo e menor em valor absoluto. Além disso, notamos que o sinal do momento magnético do átomo de C (no sítio *top*) é oposto ao sinal do momento magnético do átomo de Fe da camada de Fe(111) mais externa. Consequentemente, encontramos que o átomo de C (no sítio *fcc*) exibe um momento magnético de sinal oposto ao do outro átomo de C.

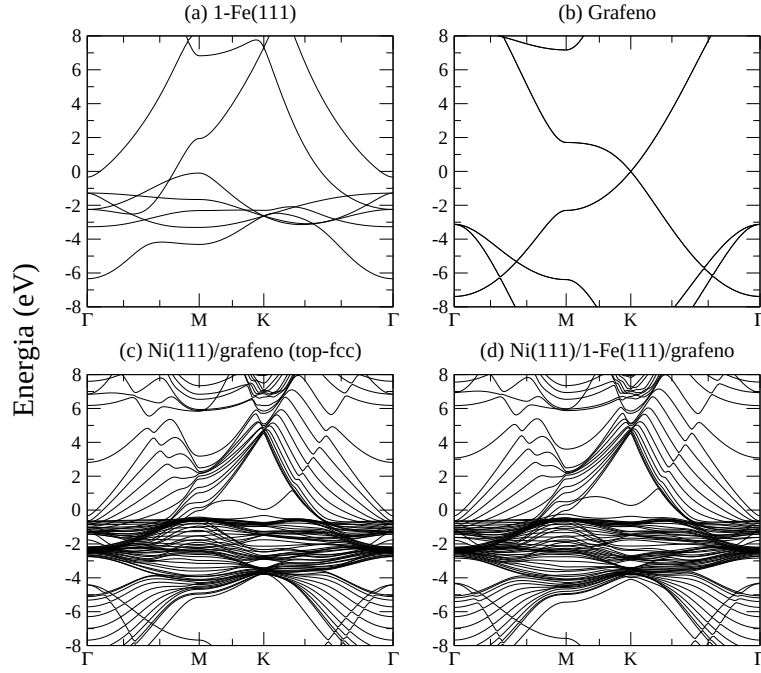


Figura 6.18: Estrutura de bandas (spin up): (a) de uma camada isolada de Fe(111), (b) da célula unitária do grafeno, (c) da interface Ni(111)/grafeno (modelo C) e (d) da hetero-estrutura Ni(111)/1-Fe(111)/grafeno para uma camada de Fe(111). A energia de Fermi de cada sistema é fixada em zero.

A Fig. 6.18(d) mostra a estrutura de bandas up (spin majoritário) e a Fig. 6.19(d) mostra a estrutura de bandas down (spin minoritário) da hetero-estrutura Ni(111)/Fe(111)/grafeno para $n_{Fe} = 1$ camada, em comparação com a estrutura de bandas da camada isolada de Fe(111), da célula unitária do grafeno e da interface Ni(111)/grafeno (modelo C).

Para spin up, podemos ver que ao depositar uma camada de Fe(111) entre o substrato de Ni(111) e a monocamada de grafeno (Fig. 6.18(d)) há um aumento significativo no valor do pseudo-gap de energia ($\approx 0,63$ eV), próximo ao ponto K , na dispersão do grafeno em relação ao pseudo-gap da interface Ni(111)/grafeno ($\approx 0,35$ eV) como mostra a Fig. 6.18(c). Note que esse pseudo-gap não é um gap real, já que a hetero-estrutura Ni(111)/1-Fe(111)/grafeno é metálica. Para spin down, a estrutura de bandas da hetero-estrutura Ni(111)/1-Fe(111)/grafeno exibe uma superposição de bandas das superfícies metálicas de Ni(111) e Fe(111), próximas ao ponto K , de tal forma que não é possível visualizar as bandas referentes ao grafeno e identificar se há abertura de gap ou não (Vide Fig. 6.19(d)).

Devido a dificuldade de se visualizar os estados eletrônicos referentes ao grafeno na hetero-estrutura Ni(111)/1-Fe(111)/grafeno no caso de spin down, realizamos cálculos de densidade de estados eletrônicos projetada nos átomos de carbono do grafeno (PDOS) e nos átomos de ferro para comparação, afim de estimar se há aberturas ou não de pseudo-gaps de energia na dispersão do grafeno próximo ao nível de Fermi da liga. A Fig. 6.20 abaixo mostra esses resultados.

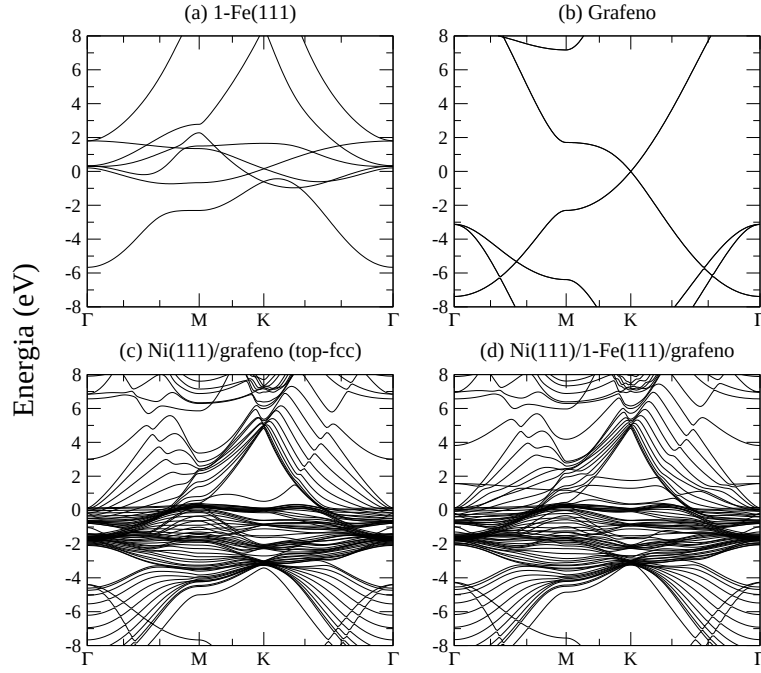


Figura 6.19: Estrutura de bandas (spin down): (a) de uma camada isolada de Fe(111), (b) da célula unitária do grafeno, (c) da interface Ni(111)/grafeno (modelo C) e (d) da hetero-estrutura Ni(111)/1-Fe(111)/grafeno para uma camada de Fe(111). A energia de Fermi de cada sistema é fixada em zero.

De acordo com a Fig. 6.20(b), notamos que o grafeno interage fortemente com uma camada de Fe(111) depositada sobre ele, resultando em uma forte depleção da densidade de estados (majoritários e minoritários) em uma faixa de energia de $\sim 0,6$ eV próximo ao nível de Fermi da hetero-estrutura Ni(111)/1-Fe(111)/grafeno. Além disso, nós vemos que os estados eletrônicos do grafeno se assemelham bastante com os estados eletrônicos da monocamada de Fe(111) devido à forte interação entre eles. Esse resultado está em pleno acordo com a análise de estrutura de bandas (spin up) mostrada na Fig. 6.18(d), no qual um pseudo-gap (na região do contínuo) de aproximadamente 0,63 eV foi encontrado na dispersão do grafeno na hetero-estrutura Ni(111)/1-Fe(111)/grafeno. As duas bandas de energia que originam esse valor de gap no gráfico de estrutura de bandas da Fig. 6.18(d) são indicadas pelas duas linhas pontilhadas verticais no gráfico de PDOS da Fig. 6.20(b). Também podemos notar que, no caso de spin minoritário (spin down), indicado pela curva PDOS abaixo da linha tracejada horizontal (DOS nula), a densidade de estados da hetero-estrutura projetada nos átomos de carbono não resulta em uma abertura de gap próximo ao nível de Fermi da hetero-estrutura; ocorrendo apenas no caso de spin majoritário (spin up), conforme indica a curva PDOS acima da linha tracejada horizontal (DOS nula) na Fig. 6.20(b).

Para $n_{Fe} = 2, 3$ e 4 camadas de Fe(111), a estrutura eletrônica da hetero-estrutura Ni(111)/Fe(111)/grafeno é mostrada abaixo nos gráficos de estrutura de bandas e densidade de estados projetada nos átomos de carbono.

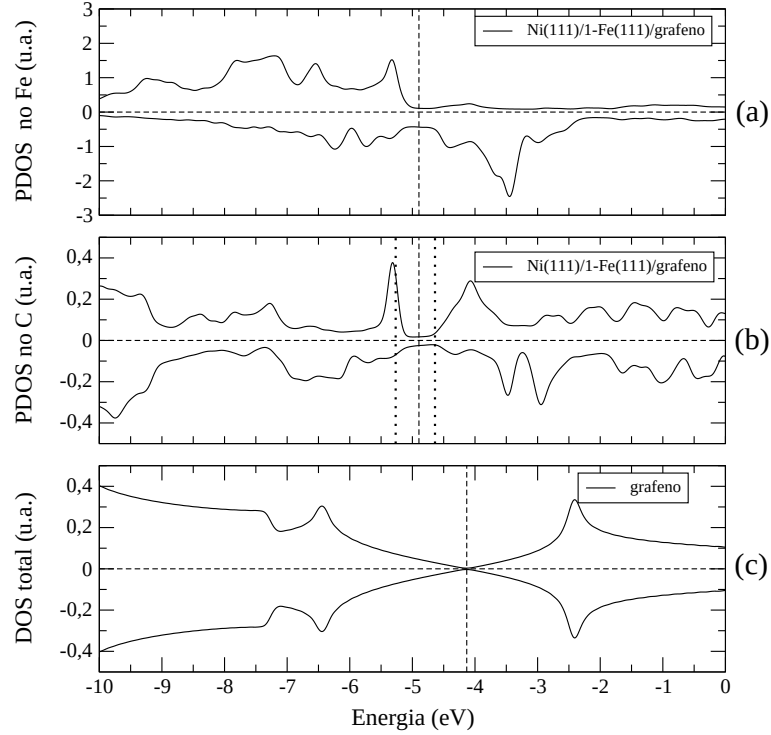


Figura 6.20: Densidade de estados projetada nos átomos de: (a) ferro e (b) carbono da hetero-estrutura Ni(111)/1-Fe(111)/grafeno. (c) Densidade de estados total do grafeno. A linha tracejada horizontal indica a separação dos estados eletrônicos up (curva acima da linha) e down (curva abaixo da linha); a linha tracejada vertical indica o nível de Fermi de cada sistema e as linhas pontilhadas verticais indicam a localização das duas bandas de energia que originam o pseudo-gap na dispersão do grafeno na hetero-estrutura Ni(111)/1-Fe(111)/grafeno.

Conforme vemos na Fig. 6.21(b), Fig. 6.21(d) e Fig. 6.21(f) para spin up, o acúmulo de bandas eletrônicas próximo ao nível de Fermi e ao ponto K impossibilita identificar pseudo-gaps na dispersão do grafeno nas hetero-estruturas Ni(111)/Fe(111)/grafeno para $n_{Fe} = 2, 3$ e 4 camadas de Fe(111); o mesmo problema ocorrendo para spin down. Entretanto, notamos que os estados eletrônicos do grafeno são perturbados de maneira significativa pela interação com as camadas de Fe(111) quando comparamos com a Fig. 6.18 (b) do grafeno puro. As superfícies de Fe(111) também são perturbadas ao interagir com o substrato de Ni(111) e a monocamada de grafeno para todos os casos. Comparando a Fig. 6.21(a) com a Fig. 6.21(b), vemos que as bandas de Fe(111) quase sem dispersão, localizadas abaixo do nível de Fermi, são deslocadas para cima do nível de Fermi para 2 camadas de Fe(111). Em particular, no caso de spin up, vemos a presença de uma banda eletrônica isolada, quase sem dispersão, similar às bandas “flat” de Fe(111), em torno de 1,5 eV acima do nível de Fermi da hetero-estrutura na Fig. 6.21(b) para duas camadas de Fe(111). Para três camadas de Fe(111) depositadas essa banda “flat” de Fe(111) isolada ocorre em torno de 1,0 eV acima do nível de Fermi da hetero-estrutura (Fig. 6.21(d)) para spin up. Para quatro camadas de Fe(111), vemos a presença de duas bandas “flat” de Fe(111) isoladas, em torno de 1,0 eV e 1,5 eV acima do nível de Fermi da hetero-estrutura, na Fig. 6.21(f). Por meio da Fig. 6.23, vemos que apesar dos

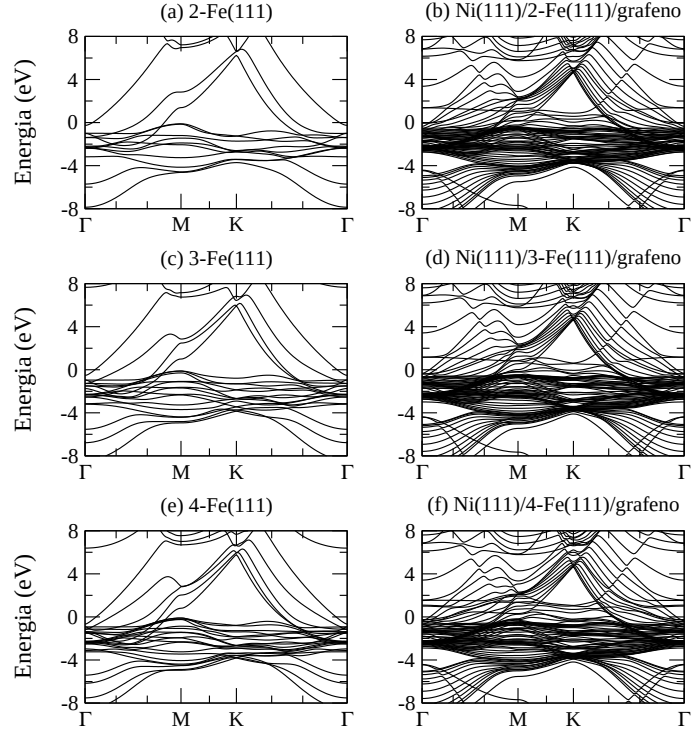


Figura 6.21: Estrutura de bandas (spin up): (a) de duas camadas isoladas de Fe(111), (b) da hetero-estrutura Ni(111)/2-Fe(111)/grafeno, (c) de três camadas isoladas de Fe(111), (d) da hetero-estrutura Ni(111)/3-Fe(111)/grafeno, (e) de quatro camadas isoladas de Fe(111) e (f) da hetero-estrutura Ni(111)/4-Fe(111)/grafeno. A energia de Fermi de cada sistema é fixada em zero.

estados eletrônicos do grafeno se modificarem de forma significativa na região do nível de Fermi, não há abertura de pseudo-gaps na estrutura eletrônica do grafeno nas hetero-estruturas Ni(111)/Fe(111)/grafeno para $n_{Fe} = 2, 3$ e 4 camadas de Fe(111). Além disso, é importante ressaltar que o grafeno dentro das hetero-estruturas Ni(111)/Fe(111)/grafeno para $n_{Fe} = 2, 3$ e 4 camadas de Fe(111), comporta-se como um metal (sem gap), pois há uma densidade de estados não-nula próximo ao nível de Fermi.

Nós também utilizamos uma superfície de Fe na fase BCC em nossa simulação para investigar as propriedades da hetero-estrutura Ni/Fe/grafeno com outro empilhamento. A superfície escolhida foi uma superfície hipotética de Fe(110) alongada em uma das direções que possui parâmetro de rede igual ao do substrato de Ni(111) e ao do grafeno ($a_{Ni}=2,489 \text{ \AA}$). A Fig. 6.24 ilustra a réplica 5x5 da célula unitária da hetero-estrutura Ni(111)/Fe(110)/grafeno usada em nossas simulações para $n_{Fe} = 2, 3$ e 4 camadas de Fe(110) alongada intermediando a superfície de Ni(111) e a monocamada de grafeno. Ressaltamos aqui que não mostraremos dados para $n_{Fe} = 1$, pois a 1ª camada de Fe(110) segue a sequência FCC da 1ª camada de Ni(111) e então só a partir da 2ª camada podemos caracterizar uma superfície BCC de Fe (empilhamento AB).

Algumas distâncias interplanares foram calculadas para a hetero-estrutura Ni(111)/Fe(110)/grafeno, assim como os momentos magnéticos de spin dos átomos de Ni, Fe e C mais

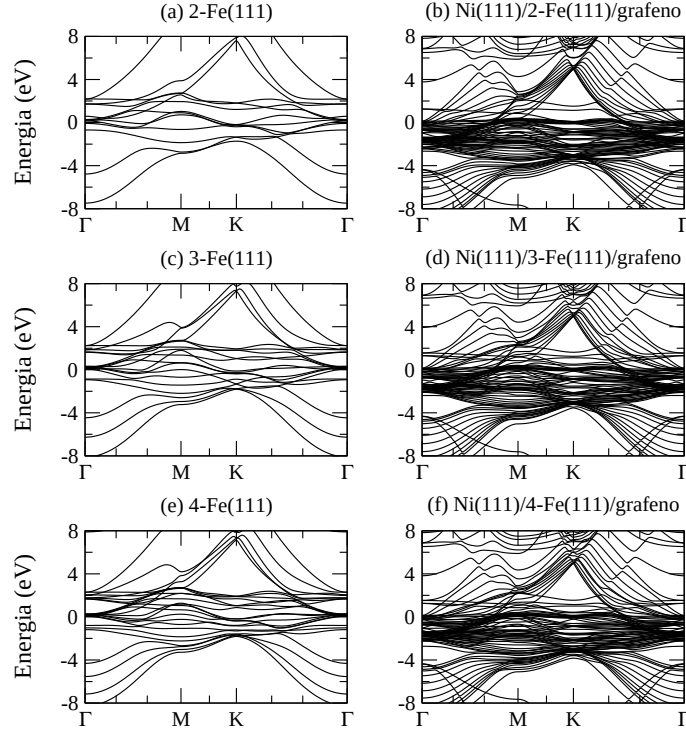


Figura 6.22: Estrutura de bandas (spin down): (a) de duas camadas isoladas de Fe(111), (b) da hetero-estrutura Ni(111)/2-Fe(111)/grafeno, (c) de três camadas isoladas de Fe(111), (d) da hetero-estrutura Ni(111)/3-Fe(111)/grafeno, (e) de quatro camadas isoladas de Fe(111) e (f) da hetero-estrutura Ni(111)/4-Fe(111)/grafeno. A energia de Fermi de cada sistema é fixada em zero.

próximos da interface com o grafeno. Estes valores são mostrados na Tabela 6.5 para $n_{Fe} = 2, 3$ e 4 camadas.

De acordo com nossos resultados, vemos que há uma pequena diferença no valor da distância interplanar entre o átomo de Fe da 1ª camada de Fe(110), mais externa, e os dois átomos de C não-equivalentes da célula unitária do grafeno localizados nos sítios *top* e *fcc*.

Analisando as propriedades magnéticas do Fe na hetero-estrutura Ni(111)/Fe(110)/grafeno, observamos que o momento magnético do Fe da 1ª camada de Fe(110), mais externa, é positivo para $n_{Fe} = 2, 4$ camadas e negativo para $n_{Fe} = 3$ camadas. Já o momento magnético do Fe da 2ª camada de Fe(110) é negativo para $n_{Fe} = 2, 3$ e 4 camadas, possuindo um valor bem menor em magnitude do que o valor do momento magnético do cristal BCC de Fe ($2,361 \mu_B$) para $n_{Fe} = 3$ e 4 camadas. Da Tabela 6.5 vemos que para $n_{Fe} = 2$ camadas, encontramos que a 1ª e a 2ª camada de Fe interagem anti-ferromagneticamente; para $n_{Fe} = 3$ camadas, a 1ª e 2ª camada de Fe interagem ferromagneticamente e a 2ª e 3ª camada de Fe exibem uma interação anti-ferromagnética; para $n_{Fe} = 4$ camadas, a 1ª e 2ª camada de Fe interagem anti-ferromagneticamente, a 2ª e 3ª camada de Fe exibem uma interação ferromagnética e a 3ª e 4ª camada de Fe interagem anti-ferromagneticamente.

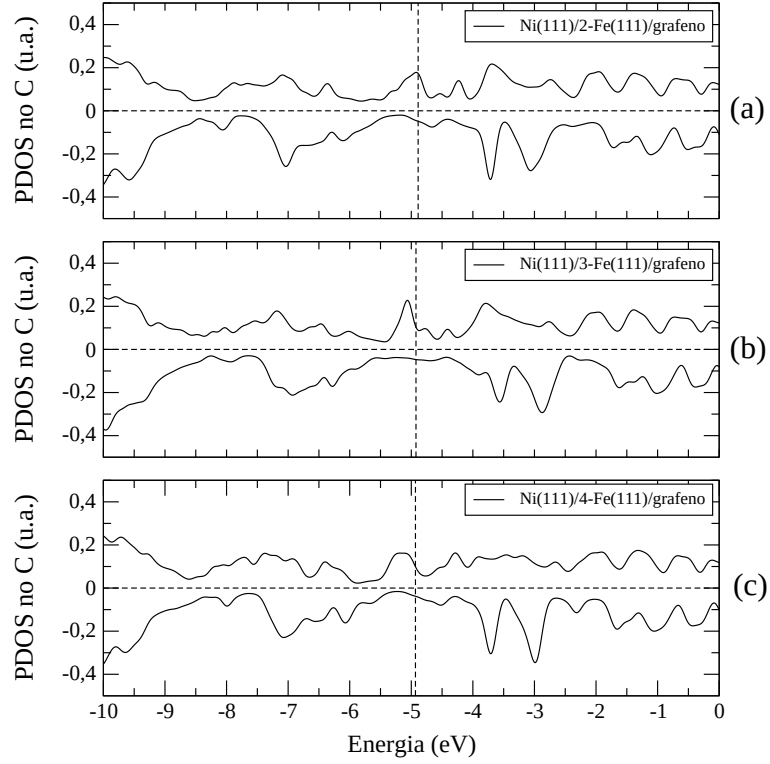


Figura 6.23: Densidade de estados projetada nos átomos de carbono das hetero-estruturas: (a) Ni(111)/2-Fe(111)/grafeno, (c) Ni(111)/3-Fe(111)/grafeno e (d) Ni(111)/4-Fe(111)/grafeno. A linha tracejada horizontal indica a separação dos estados eletrônicos up (curva acima da linha) e down (curva abaixo da linha) e a linha tracejada vertical indica o nível de Fermi de cada sistema.

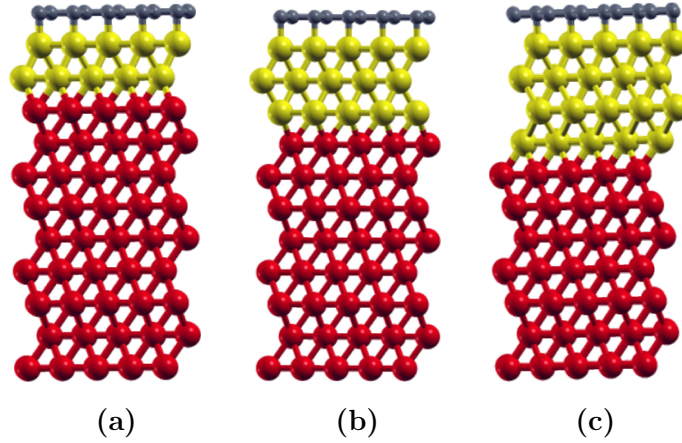


Figura 6.24: Réplica 5x5 da célula unitária da hetero-estrutura Ni(111)/Fe(110)/grafeno para (a) $n_{Fe} = 2$, (b) $n_{Fe} = 3$ e (c) $n_{Fe} = 4$ camadas de Fe(110) alongada intermediando a superfície de Ni(111) e a monocamada de grafeno.

Analisando as propriedades magnéticas do Ni na hetero-estrutura Ni(111)/Fe(110)/grafeno, observamos que o momento magnético do Ni da camada mais próxima da camada de Fe(110) possui um valor menor do que o valor do momento do cristal de Ni ($0,635 \mu_B$) para $n_{Fe} = 2$ camadas e aproximadamente igual ao valor do cristal de Ni para $n_{Fe} = 3$ e 4 camadas. A partir da 3ª camada de Ni(111), o momento magnético do Ni se aproxima

Tabela 6.5: Tabela contendo algumas distâncias interplanares da hetero-estrutura Ni(111)/ Fe(110)/ grafeno e os momentos magnéticos de spin dos átomos de Ni, Fe e C para $n_{Fe} = 2, 3$ e 4 camadas.

Fe-BCC	$n_{Fe} = 2$	$n_{Fe} = 3$	$n_{Fe} = 4$
d_{Fe-C} (Å)	2,080/2,057	2,065/2,011	2,079/2,045
$d_{Fe1-Fe2}$ (Å)	2,112	1,963	2,007
$d_{Fe2-Fe3}$ (Å)	-	2,064	1,962
$d_{Fe3-Fe4}$ (Å)	-	-	2,111
d_{Ni-Fe} (Å)	2,065	2,077	2,095
$d_{Ni1-Ni2}$ (Å)	2,067	2,040	2,070
$d_{Ni2-Ni3}$ (Å)	2,042	2,030	2,053
m_{Fe1} (μ_B)	2,499	-1,657	2,202
m_{Fe2} (μ_B)	-2,202	-0,196	-0,754
m_{Fe3} (μ_B)	-	2,373	-1,086
m_{Fe4} (μ_B)	-	-	2,458
m_{Ni1} (μ_B)	0,556	0,627	0,621
m_{Ni2} (μ_B)	0,596	0,614	0,609
m_{Ni3} (μ_B)	0,640	0,639	0,639
m_{C1} (μ_B)	-0,040	0,048	-0,061
m_{C2} (μ_B)	0,039	-0,021	0,017
$\bar{m}_{Ni}$ (μ_B)	0,642	0,652	0,652
$\bar{m}_{Fe}$ (μ_B)	0,149	0,173	0,705
$\bar{m}_C$ (μ_B)	-0,0005	0,014	-0,022

do valor do cristal, o que era esperado.

Os átomos de C da folha de grafeno também apresentam um momento magnético que, embora seja pequeno, talvez possa ser detectado experimentalmente por meio de ressonância nuclear magnética (NMR). Da Tabela 6.5 vemos que o carbono no sítio *top* possui um momento magnético negativo para $n_{Fe} = 2$ e 4 camadas, mas possui um valor positivo para $n_{Fe} = 3$ camadas. Além disso, notamos que o sinal do momento magnético do átomo de C (*top*) é sempre oposto ao sinal do momento magnético do átomo de Fe da 1ª camada de Fe(110).

Para $n_{Fe} = 2, 3$ e 4 camadas de Fe(110) alongada, a estrutura eletrônica da hetero-estrutura Ni(111)/Fe(110)/grafeno é mostrada abaixo nos gráficos de estrutura de bandas e densidade de estados projetada nos átomos de carbono.

Conforme vemos na Fig. 6.25(b), Fig. 6.25(d) e Fig. 6.25(f), o acúmulo de bandas eletrônicas próximo ao nível de Fermi e ao ponto *K* impossibilita identificar gaps na dispersão do grafeno nas hetero-estruturas Ni(111)/Fe(110)/grafeno para $n_{Fe} = 2, 3$ e 4 camadas de Fe(110) alongada para spin up; o mesmo acontece com spin down. Entretanto, notamos que os estados eletrônicos do grafeno são perturbados de maneira significativa pela interação com as camadas de Fe(110) alongada. A superfície de Fe(110) alongada

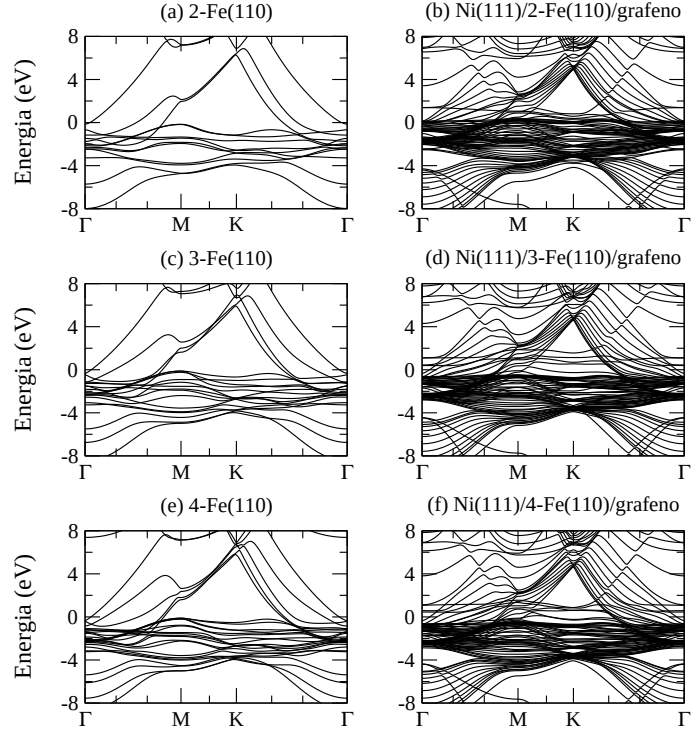


Figura 6.25: Estrutura de bandas (spin up): (a) de duas camadas isoladas de Fe(110) alongada, (b) da hetero-estrutura Ni(111)/2-Fe(110)/grafeno, (c) de três camadas isoladas de Fe(110) alongada, (d) da hetero-estrutura Ni(111)/3-Fe(110)/grafeno, (e) de quatro camadas isoladas de Fe(110) alongada e (f) da hetero-estrutura Ni(111)/4-Fe(110)/grafeno. A energia de Fermi de cada sistema é fixada em zero.

também é perturbada ao interagir com o substrato de Ni(111) e a monocamada de grafeno em todos os casos. Comparando a Fig. 6.25(a) com a Fig. 6.25(b), vemos que as bandas de Fe(110) quase sem dispersão, localizadas abaixo do nível de Fermi, são deslocadas para cima do nível de Fermi. Em particular, no caso de spin up, vemos a presença de uma banda eletrônica isolada, quase sem dispersão, similar às bandas “flat” de Fe(110), em torno de 1,5 eV acima do nível de Fermi da hetero-estrutura na Fig. 6.25(b) para duas camadas de Fe(110). Para três camadas de Fe(110) alongada depositadas entre o substrato de Ni(111) e a monocamada de grafeno vemos a presença de duas bandas “flat” de Fe(110) alongada isoladas, em torno de 0,5 eV e 1,0 eV acima do nível de Fermi da hetero-estrutura (Fig. 6.25(d)) para spin up. Para quatro camadas de Fe(110), vemos a presença de duas bandas “flat” de Fe(110) alongada isoladas, em torno de 0,5 eV e 1,0 eV acima do nível de Fermi da hetero-estrutura (Fig. 6.25(f)) para spin up.

Por meio da Fig. 6.27, vemos que apesar dos estados eletrônicos do grafeno se modificarem de forma significativa na região do nível de Fermi, não há abertura de pseudo-gaps na estrutura eletrônica do grafeno nas hetero-estruturas Ni(111)/Fe(110)/grafeno para $n_{Fe} = 2, 3$ e 4 camadas de Fe(110) alongada. Além disso, claramente vemos na Fig. 6.27 que o grafeno assume um caráter metálico (condutor) dentro da hetero-estrutura Ni(111)/Fe(110)/grafeno em todos os casos estudados, pois há uma densidade de estados pronunciada no nível de Fermi. Um fato interessante pode ser visto na Fig. 6.27(b): a densidade de

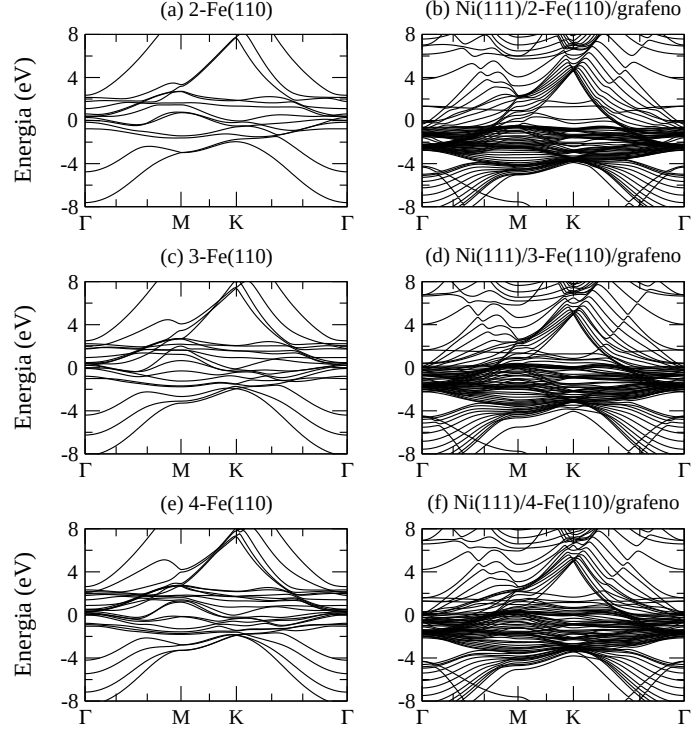


Figura 6.26: Estrutura de bandas (spin down): (a) de duas camadas isoladas de Fe(110) alongada, (b) da hetero-estrutura Ni(111)/2-Fe(110)/grafeno, (c) de três camadas isoladas de Fe(110) alongada, (d) da hetero-estrutura Ni(111)/3-Fe(110)/grafeno, (e) de quatro camadas isoladas de Fe(110) alongada e (f) da hetero-estrutura Ni(111)/4-Fe(110)/grafeno. A energia de Fermi de cada sistema é fixada em zero.

estados da hetero-estrutura Ni(111)/3-Fe(110)/grafeno projetada nos átomos de carbono exibe um pico negativo (spin down) pronunciado no nível de Fermi. O valor negativo desse pico no gráfico de PDOS no grafeno está de acordo com o fato da 1ª camada de Fe(110) alongada, a mais próxima da monocamada de grafeno, dentro da hetero-estrutura Ni(111)/3-Fe(110)/ grafeno, apresentar um valor de momento magnético negativo (anti-ferromagnético). Esse fato não é observado para $n_{Fe} = 2$ e 4 camadas de Fe(110) alongada depositadas entre o substrato de Ni(111) e a folha de grafeno.

Por último, analisamos quais superfícies de Fe eram mais favoráveis, Fe(111) ou Fe(110) alongada, dependendo do número de camadas depositadas entre o substrato de Ni(111) e a folha de grafeno. A Fig. 6.28 abaixo mostra a energia de formação E_f das hetero-estruturas Ni(111)/Fe(111)/grafeno e Ni(111)/Fe(110)/grafeno em função do números de camadas de Fe.

A energia de formação E_f foi calculada por meio da seguinte expressão:

$$E_f(N) = E_{hetero}(N) - \Delta\mu N - E_{Ni/graf}, \quad (6.2)$$

onde $E_{hetero}(N)$ é a energia total da hetero-estrutura em questão, $\Delta\mu = [E_{hetero}(4) - E_{hetero}(0)]/4$ é a variação do potencial químico na hetero-estrutura definido termodinami-

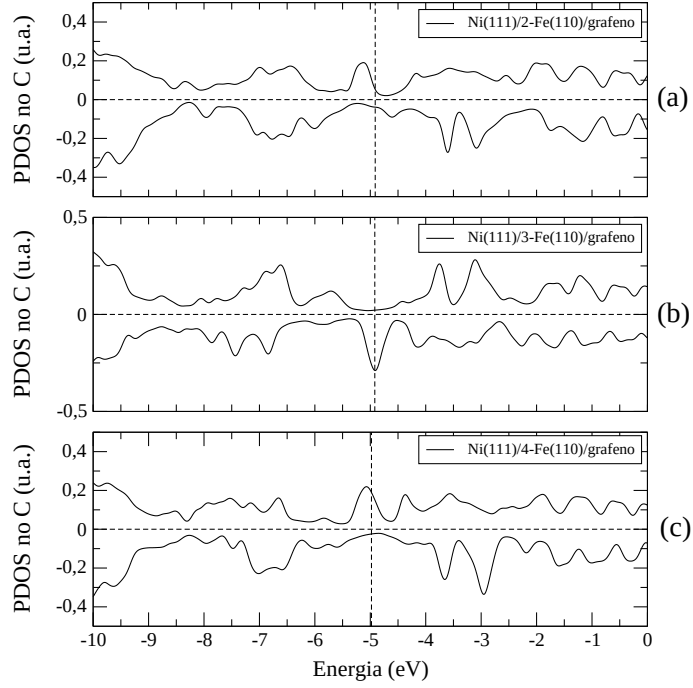


Figura 6.27: Densidade de estados projetada nos átomos de carbono das hetero-estruturas: (a) Ni(111)/2-Fe(110)/grafeno, (c) Ni(111)/3-Fe(110)/grafeno e (d) Ni(111)/4-Fe(110)/grafeno. A linha tracejada horizontal indica a separação dos estados eletrônicos up (curva acima da linha) e down (curva abaixo da linha) e a linha tracejada vertical indica o nível de Fermi de cada sistema.

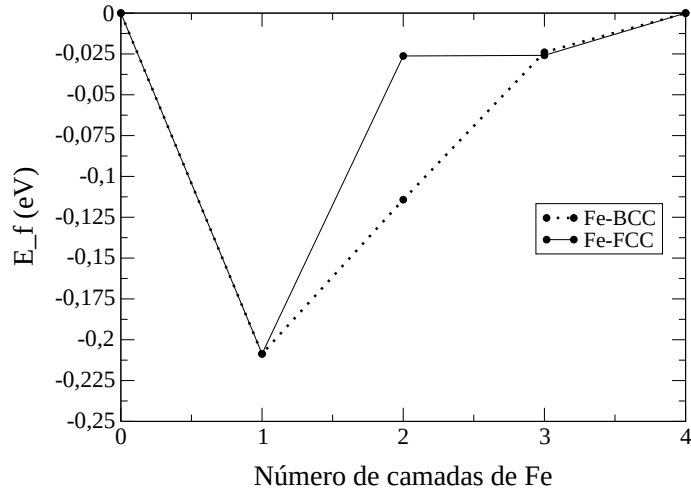


Figura 6.28: Variação da energia de formação E_f das hetero-estruturas Ni(111)/ Fe(111)/ grafeno e Ni(111)/ Fe(110)/ grafeno em função do números de camadas de Fe depositadas.

camente, N é o número de camadas de Fe depositadas e $E_{Ni/graf}$ é a energia total da interface Ni(111)/grafeno (modelo C). Da maneira como foi definido as grandezas em nosso trabalho $E_{Ni/graf} = E_{hetero}(0)$. Lembramos que todos os cálculos realizados em nosso trabalho para a interface Ni(111)/grafeno e para as hetero-estruturas Ni(111)/Fe(111)/grafeno e Ni(111)/Fe(110)/grafeno foram feitos com um total de 12 camadas para fins de comparação.

Conforme podemos ver na Fig. 6.28, as diferenças de energia são muito pequenas para as superfícies FCC de Fe, Fe(111), e BCC de Fe, Fe(110) alongada. Além disso, notamos que a formação das hetero-estruturas Ni(111)/Fe(111)/grafeno e Ni(111)/Fe(110)/grafeno é sempre mais estável energeticamente do que a formação da interface Ni(111)/grafeno (modelo C). Os nossos cálculos prevêm que para $N = 2$, a hetero-estrutura Ni(111)/Fe(110)/grafeno é mais favorável energeticamente do que a hetero-estrutura Ni(111)/Fe(111)/grafeno e que para $N = 3$, a hetero-estrutura Ni(111)/Fe(111)/grafeno é levemente mais favorável do que a hetero-estrutura Ni(111)/Fe(110)/grafeno, sendo praticamente degeneradas. Para $N = 0$ e $N = 4$ temos que $E_f(N) = 0$ por definição e para $N = 1$ as hetero-estruturas Ni(111)/Fe(111)/grafeno e Ni(111)/Fe(110)/grafeno são iguais já que a 1ª camada de Fe(110) alongada definida em nossos cálculos para a hetero-estrutura Ni(111)/Fe(110)/ grafeno segue a estrutura FCC e só a partir de $N = 2$ temos um empilhamento tipo AB (similar à fase BCC).

6.3 Conclusões

Nós realizamos um estudo, por primeiros princípios, das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas das hetero-estruturas Ni(111)/Fe(111)/grafeno e Ni(111)/Fe(110)/grafeno. Também realizamos um estudo detalhado das propriedades das fases cristalinas de níquel (FCC) e de ferro (BCC e FCC), encontrando valores de parâmetros de rede e momentos magnéticos calculados em excelente acordo com resultados experimentais. As superfícies isoladas de Ni e Fe também foram investigadas.

As propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas da interface Ni(111)/grafeno foram exploradas para dois modelos possíveis para a localização dos átomos de carbono sobre o substrato de níquel: o modelo A (*hcp-fcc*) e o modelo C (*top-fcc*). Encontramos que o modelo C possui o arranjo atômico de menor energia, exibindo um pseudo-gap de energia ($\approx 0,35$ eV) na dispersão do grafeno, próximo ao ponto K . O modelo A não exibiu gap na dispersão do grafeno, próximo ao ponto K , como era esperado devido à fraca interação entre o substrato de Ni(111) e a monocamada de grafeno ($d \approx 3$ Å).

Distâncias interplanares entre as camadas de Fe, Ni e C, assim como os momentos magnéticos dos átomos de Fe, Ni e C foram calculados para as hetero-estruturas Ni(111)/Fe(111)/grafeno e Ni(111)/Fe(110)/grafeno. Observamos que uma camada de Fe(111) depositada entre o substrato de Ni(111) e a folha de grafeno, resulta em um aumento significativo no valor do pseudo-gap de 0,35 eV para 0,63 eV na dispersão do grafeno, próximo ao ponto K , quando comparado com a interface Ni(111)/grafeno. Para um número maior de camadas de Fe, seja Fe(111) ou Fe(110) alongada, a superposição de bandas metálicas das superfícies de Ni e Fe dificultam a visualização das bandas

referentes ao grafeno na hetero-estrutura, impossibilitando identificar possíveis pseudo-gaps na estrutura eletrônica do grafeno. Cálculos de densidade de estados das hetero-estruturas Ni(111)/Fe(111)/grafeno e Ni(111)/Fe(110)/grafeno projetadas nos átomos de carbono foram feitos e assim a estrutura eletrônica do grafeno nas hetero-estruturas pôde ser analisada completamente. Em todos os casos, observamos que a folha de grafeno e as camadas de Fe interagem fortemente, modificando de maneira significativa os estados eletrônicos do grafeno nas hetero-estruturas Ni(111)/Fe(111)/ grafeno e Ni(111)/Fe(110)/ grafeno. Entretanto, apenas para o caso de uma monocamada de Fe(111) intercalando o substrato de Ni(111) e a folha de grafeno há uma abertura de um pseudo-gap ($\approx 0,63$ eV), na região do contínuo, na dispersão do grafeno, próximo ao nível de Fermi da hetero-estrutura Ni(111)/Fe(111)/grafeno. Em todos os outros casos encontramos que o grafeno se comporta como um condutor (metal) dentro das hetero-estruturas estudadas.

Por último, nossos cálculos sugerem que a hetero-estrutura Ni(111)/Fe(110)/grafeno é mais favorável energeticamente do que a hetero-estrutura Ni(111)/Fe(111)/grafeno no caso de duas camadas de Fe depositadas. Para três camadas de Fe a fase FCC parece ser mais favorável do que a fase BCC, entretanto a diferença energética entre os dois casos é muito pequena para afirmarmos isso de maneira absoluta.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

Em resumo geral, nós realizamos um estudo, por primeiros princípios, das propriedades estruturais e eletrônicas de algumas nanoestruturas de carbono interagindo com metais: nanopartículas de ouro depositadas sobre monocamadas e bicamadas de grafeno, nanotubo zig-zag comprimido por superfícies de ouro ou diamante, e heteroestruturas metálicas interagindo com grafeno.

Para o caso de nanopartículas de Au_{38} , funcionalizadas ou não por moléculas metiltioladas, em contato com uma camada de grafeno, nós encontramos que a interação de nanopartículas funcionalizadas com uma camada de grafeno causa modificações da estrutura eletrônica no grafeno tais como minigaps, transferência de carga e novos pontos de Dirac. Entretanto, esta interação não conduz à abertura de um gap de energia no ponto de Dirac, mesmo no caso de nanopartículas carregadas ou sob a ação de um campo elétrico aplicado. Nós também encontramos que a interação de nanopartículas não cobertas com grafeno pode causar a abertura de um pequeno gap de energia no ponto de Dirac, para um cobrimento moderado (aproximadamente $0,2 \text{ nm}^{-2}$) de nanopartículas.

Nós também investigamos o efeito de nanopartículas de Au_{38} funcionalizadas por moléculas de metiltiol depositadas sobre bicamadas de grafeno para quatro arranjos possíveis de empilhamento. A configuração de menor energia é a do tipo I (Bernal), similar ao empilhamento do grafite. As bandas obedecem uma dispersão quadrática conhecida, sem gap, próximo ao nível de Fermi. Entretanto, ao adicionarmos uma rede triangular bidimensional de nanopartículas de Au_{38} sobre uma supercélula 9×9 da bicamada de grafeno (Bernal), encontramos um novo material semiconductor com um gap pequeno da ordem de 45 meV. Isto ocorre pois a rede de nanopartículas transfere uma carga líquida negativa para a bicamada de grafeno de tal forma que esse excesso de carga na bicamada se distribui diferentemente entre os planos superior e inferior dela, gerando assim uma diferença de potencial elétrico entre os planos. Além disso, vimos que é possível gerar gaps com valores consideráveis (da ordem de 0,2 eV) na estrutura eletrônica do sistema nanopartículas + bicamada de grafeno (tipo I), aumentando a quantidade de carga líquida do sistema. A configuração mais desfavorável energeticamente é a do tipo II, cujas bandas obedecem uma dispersão linear em dois pontos-k (similar ao do grafeno mas em dois pontos levemente deslocados do ponto de maior simetria da zona de Brillouin). Devido à natureza peculiar dessa configuração, não é possível abrir um gap nas bandas de energia do sistema

nanopartículas + bicamada mesmo sob influência de carga adicional no sistema. Para o arranjo do tipo III é possível gerar pequenos gaps na estrutura de bandas eletrônica adicionando grandes quantidades de carga ao sistema. Já para o arranjo do tipo IV, a bicamada de grafeno isolada exibe um gap significativo na sua estrutura eletrônica (da ordem de 0,11 eV). Quando depositamos uma rede de nanopartículas sobre a bicamada, as bandas de energia exibem um gap maior ainda (da ordem de 0,16 eV). Além disso, observamos que o valor do gap aumenta à medida que aumentamos a quantidade de carga positiva no sistema. Entretanto, aumentando a quantidade de carga negativa no sistema nanopartículas + bicamada há uma redução do valor do gap de energia.

Para o caso de um nanotubo de carbono semicondutor (10,0) sob compressão radial aplicada por superfícies de Au(111) ou C-diamante(111), nós vimos que o achatamento do tubo causa uma redução progressiva do gap de energia de 0,77 eV para zero. No caso do sistema Au(111)/tubo(10,0), para um parâmetro de achatamento s próximo de 0,25 ou maior, o gap de energia do tubo fecha, mudando as propriedades eletrônicas do nanotubo de semicondutor para metálico. Essa transição semicondutor-metal ocorre para um diâmetro comprimido (ou altura aparente) aproximadamente igual a 5,98 Å, correspondendo a um valor de força compressiva por unidade de comprimento do nanotubo da ordem de 4 N/m. No caso do sistema C-diamante(111)/tubo(10,0), observamos uma transição semicondutor-metal ocorrendo para um parâmetro de achatamento s próximo de 0,46 e diâmetro comprimido de aproximadamente 4,30 Å. A força compressiva por unidade de comprimento do nanotubo necessária para ocorrer essa transição é de aproximadamente 5,65 N/m, nesse caso. Estimativas também foram feitas para os valores da constante de força efetiva por unidade de comprimento dos sistemas Au(111)/tubo(10,0) e C-diamante(111)/tubo(10,0). Nós encontramos os valores de constante de força por unidade de comprimento do tubo iguais a $2,74 \times 10^{10}$ Pa (teórico) e $2,23 \times 10^{10}$ Pa (simulação do experimento) no caso do sistema Au(111)/tubo (10,0), enquanto no caso do sistema C-diamante(111)/tubo(10,0) encontramos os valores $2,37 \times 10^{10}$ Pa (teórico) e $2,35 \times 10^{10}$ Pa (simulação do experimento).

Por último, nós também realizamos um estudo, por primeiros princípios, das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas das hetero-estruturas Ni(111)/Fe(111)/grafeno e Ni(111)/Fe(110)/grafeno. Também fizemos um estudo detalhado das propriedades dos cristais de níquel (FCC) e de ferro (BCC e FCC), encontrando valores de parâmetros de rede e momentos magnéticos calculados em excelente acordo com resultados experimentais. As superfícies isoladas de Ni e Fe também foram investigadas. As propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas da interface Ni(111)/grafeno foram exploradas para dois modelos possíveis para a localização dos átomos de carbono sobre o substrato de Ni: o modelo A (*hcp-fcc*) e o modelo C (*top-fcc*). Encontramos que o modelo C possui o arranjo atômico de menor energia, exibindo um pseudo-gap de energia ($\approx 0,35$ eV) na dispersão do grafeno, próximo ao ponto K . O modelo A não exibiu gap, próximo ao ponto K , como era

esperado devido à fraca interação entre o substrato de Ni e a monocamada de grafeno ($d \approx 3 \text{ \AA}$). Distâncias interplanares entre os átomos de Fe, Ni e C, assim como os momentos magnéticos dos átomos de Fe, Ni e C foram calculados. Também estimamos a energia de formação das hetero-estruturas Ni(111)/Fe(111)/grafeno e Ni(111)/Fe(110)/grafeno. Observamos que uma camada de Fe(111) depositada entre o substrato de Ni(111) e a folha de grafeno, resulta em um aumento significativo no valor do pseudo-gap de 0,35 eV para 0,63 eV na dispersão do grafeno próximo ao ponto K quando comparado com a interface Ni(111)/grafeno. Para um número maior de camadas de Fe, seja Fe(111) ou Fe(110) alongada, encontramos que o grafeno se comporta como um metal dentro das hetero-estruturas estudadas.

Como perspectivas futuras, primeiramente pretendemos investigar o efeito de nanopartículas de Ni depositadas sobre grafeno, motivado por um trabalho experimental recente mostrando que nanopartículas de Ni podem ser utilizadas para cortar folhas de grafeno [130]. Além disso, como uma possível extensão do estudo das hetero-estruturas de Ni/Fe/grafeno pretendemos calcular por primeiros-princípios os campos magnéticos hiperfinos dos átomos de Fe na hetero-estrutura. Um outro trabalho interessante (em andamento) é o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de fulerenos C_{60} e C_{180} encapsulando nanopartículas de ouro.

Referências

- [1] W. Andreoni, *The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials* (Springer, Berlim, 2000).
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, Londres, 1998).
- [3] J. C. Charlier, X. Blase and S. Roche, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 677 (2007).
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [5] A. K. Geim and A. H. MacDonald, *Phys. Today* **60**, 35 (2007).
- [6] D. S. L. Abergel, A. Russell, and V. I. Fal'ko, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 063125 (2007).
- [7] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth and A. K. Geim, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 063124 (2007).
- [8] C. Casiraghi, A. Hartschuh, E. Lidorikis, H. Qian, H. Harutyunyan, T. Gokus, K. S. Novoselov and A. C. Ferrari, *Nano Lett.* **7**, 2711 (2007).
- [9] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [10] B. Uchoa and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146801 (2007).
- [11] E. Schrödinger, *Ann. Physik* **79**, 489 (1926).
- [12] J. M. Vianna, A. Fazzio and Sylvio Canuto, *Teoria Quântica de Sólidos* (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004).
- [13] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Macmillan Publishing CO, 1982.
- [14] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys. Leipzig* **84**, 457 (1927).
- [15] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999);
- [16] J. A. Pople, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1267 (1999);

- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [18] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [19] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (John Wiley & Sons, New York, 2001).
- [20] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [21] E. Fermi, *Z. Physik* **48**, 73 (1928).
- [22] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [23] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Harcourt Brace College Publishers, 1976).
- [24] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [25] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [26] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [27] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [28] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988) and A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
- [29] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 88001 (1986).
- [30] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [31] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [32] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **107**, 8554 (1997) and A. D. Becke, *J. Comp. Chem.* **20**, 63 (1999).
- [33] O. Gunnarsson, M. Johnson and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **20**, 3136 (1979).
- [34] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [35] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **109**, 3760 (1998).
- [36] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999).
- [37] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).

- [38] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. B* **69**, 075102 (2004).
- [39] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [40] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [41] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [42] A. Zunger and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **18**, 5449 (1978).
- [43] G. P. Kerker, *J. Phys. C* **13**, L189(1980).
- [44] D. R. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [45] S. G. Louie, S. Froyen and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1982).
- [46] L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982); X. Gonze, R. Stumpf e M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **44**, 8503 (1991).
- [47] P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996); D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, *Int. J. of Quantum Chem.* **65**, 453 (1997); J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002). A metodologia dessas referências está implementada no programa SIESTA, utilizado em nossos estudos.
- [48] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal and E. Artacho, *Phys. Rev. B* **64**, 235111 (2001).
- [49] O. F. Sankey and D. J. Niklewski, *Phys. Rev. B* **40**, 3979 (1989).
- [50] L. C. Balbás, J. L. Martins and J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **64**, 165110 (2001).
- [51] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [52] Y. Zhang, Y-W. Tan, H. L. Stormer and P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).
- [53] K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Fal'ko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin and A. K. Geim, *Nature Phys.* **2**, 177 (2006).
- [54] X. Li, X. Wang, Li Zhang, S. Lee and H. Dai, *Science* **319**, 1229 (2008).
- [55] S. Y. Zhou, G-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto and A. Lanzara, *Nature Materials* **6**, 770 (2007).
- [56] S. Kim, J. Ihm, H. J. Choi, and Y. H. Son, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 176802 (2008).

- [57] J. B. Oostinga, H. B. Heersche, X. Liu, A. F. Morpurgo and L. M. K. Vandersypen, *Nature Materials* **7**, 151 (2008).
- [58] T. G. Pedersen, C. Flindt, J. Pedersen, N. A. Mortensen, A-P. Jauho and K. Pedersen, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136804 (2008).
- [59] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, P. J. Kelly and J. van den Brink, *Phys. Rev. B* **76**, 073103 (2007).
- [60] A. Ulman, *Chem. Rev.* **96**, 1533 (1996).
- [61] R. Muszynski, B. Seger and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* **112**, 5263 (2008).
- [62] I. L. Garzón, C. Rovira, K. Michaelian, M. R. Beltrán, P. Ordejón, J. Junquera, D. Sánchez-Portal, E. Artacho and J. M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5250 (2000).
- [63] I. L. Garzón, K. Michaelian, M. R. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejón, E. Artacho, D. Sánchez-Portal and J. M. Soler, *Eur. Phys. J. D* **9**, 211 (1999).
- [64] K. Michaelian, N. Rendón and I.L. Garzón, *Phys. Rev. B* **60**, 2000 (1999).
- [65] R. J. C. Batista, M. S. C. Mazzoni, L. O. Ladeira and H. Chacham, *Phys. Rev. B* **72**, 085447 (2005).
- [66] R. J. C. Batista, M. S. C. Mazzoni, I. L. Garzón, M. R. Beltrán and H. Chacham, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 116802 (2006).
- [67] J. Moreno and J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **45**, 13891 (1992).
- [68] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell and R. D. Kornberg, *Science* **318**, 430 (2007).
- [69] C. H. Park, Li Yang, Y-W. Son, M. L. Cohen and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 126804 (2008).
- [70] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1841 (1955).
- [71] D. Grumelli, C. Vericat, G. Benitez, M. E. Vela, and R. C. Salvarezza, *J. Phys. Chem. C* **111**, 7179 (2007).
- [72] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg, *Science* **313**, 951 (2006).
- [73] S. Latil and L. Henrard, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 036803 (2006).
- [74] J. W. McClure, *Phys. Rev.* **104**, 666 (1956).
- [75] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, *Phys. Rev.* **109**, 272 (1958).

- [76] E. MacCann and V. I. Fal'ko, Phys. Rev. Lett. **96**, 086805 (2006).
- [77] E. V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. M. B. Lopes dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim and A. H. Castro Neto, Phys. Rev. Lett. **99**, 216802 (2007).
- [78] E. McCann, Phys. Rev. B **74**, 161403(R) (2006).
- [79] S. Latil, V. Meunier and L. Henrard, Phys. Rev. B **76**, 201402(R) (2007).
- [80] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa and P. C. Eklund, Nano Lett. **6**, 2667 (2006).
- [81] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth and A. K. Geim, Phys. Rev. Lett. **97**, 187401 (2006).
- [82] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1994).
- [83] K. Tanaka, H. Aoki, H. Ago, T. Yamabe and K. Okahara, Carbon **35**, 121 (1997).
- [84] R. C. Tatar and S. Rabii, Phys. Rev. B **25**, 4126 (1982).
- [85] S. B. Trickey, F. Müller-Plath and G. H. F. Dierckse, Phys. Rev. B **45**, 4460 (1992).
- [86] K. Yoshizawa, T. Kato and T. Yamabe, J. Chem. Phys. **105**, 2099 (1996).
- [87] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1841 (1955).
- [88] H. Min, B. Sahu, S. K. Banerjee and A. H. MacDonald, Phys. Rev. B **75**, 155115 (2007).
- [89] S. Iijima, Nature (London) **354**, 56 (1991).
- [90] N. Hamada, Shin-ichi Sawada and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **68**, 1579 (1992).
- [91] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti and J. Bernholc, J. Chem. Phys. **104**, 2089 (1996).
- [92] O. Lourie, D. M. Cox and H. D. Wagner, Phys. Rev. Lett. **81**, 1638 (1998).
- [93] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, F. P. Brooks, Jr, S. Washburn and R. Superfine, Nature (London) **389**, 582 (1997).
- [94] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier and A. Rubio, Phys. Rev. Lett. **80**, 4502 (1998).
- [95] E. W. Wong, P. E. Sheehan and C. M. Lieber, Science **277**, 1971 (1997).

- [96] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson, *Nature (London)* **381**, 678 (1996).
- [97] S. A. Chesnokov, V. A. Nalimova, A. G. Rinzler, R. E. Smalley and J. E. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 343 (1999).
- [98] R. Heyd, A. Charlier and E. McRae, *Phys. Rev. B* **55**, 6820 (1997).
- [99] M. S. C. Mazzoni and H. Chacham, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1561 (2000).
- [100] T. W. Tombler, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C. S. Jayanthi, M. Tang and Shi-Yu Wu, *Nature* **405**, 769 (2000).
- [101] E. D. Minot, Y. Yaish, V. Sazonova, Ji-Yong Park, M. Brink and P. L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 156401 (2003).
- [102] J. Cao, Q. Wang and H. Dai, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 157601 (2003).
- [103] C. Gómez-Navarro, J. J. Sáenz and J. Gómez-Herrero, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 076803 (2006).
- [104] A. P. M. Barboza, A. P. Gomes, B. S. Archanjo, P. T. Araujo, A. Jorio, A. S. Ferlauto, M. S. C. Mazzoni, H. Chacham and B. R. A. Neves, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 256804 (2008).
- [105] A. P. M. Barboza, H. Chacham and B. R. A. Neves, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 025501 (2009).
- [106] G. B. Fratucllo and A. M. Prandini, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **76**, 665 (1995).
- [107] A. M. Shikin, D. Farias, V. K. Adamchuk and K-H. Rieder, *Surf. Sci.* **424**, 155 (1999).
- [108] Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi, M. Terai and C. Oshima, *Surf. Sci.* **374**, 61 (1997).
- [109] G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli and V. Serin, *Phys. Rev. B* **71**, 075402 (2004).
- [110] R. Rosei, M. De Crescenzi, F. Sette, C. Quaresima, A. Savoia and P. Perfetti, *Phys. Rev. B* **28**, 1161 (1983).
- [111] J. W. Mathews and W. A. Jesser, *Phil. Mag.* **20**, 999 (1969).
- [112] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus and J. Küble, *Phys. Rev. B* **39**, 6957 (1989).
- [113] P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink and P. J. Kelly, *Phys. Rev. B* **79**, 195425 (2009).

- [114] E. Eizenberg and J. M. Blakely, *Surf. Sci.* **82**, 228 (1979).
- [115] D. Usachov, A. M. Dobrotvorskii, A. Varykhalov, O. Rader, W. Gudat, A. M. Shikin and V. K. Adamchuk, *Phys. Rev. B* **78**, 085403 (2008).
- [116] A. Varykhalov, J. Sánchez-Barrig, A. M. Shiki, C. Biswa, E. Vescov, A. Rybki, D. Marchenko and O. Rader, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157601 (2008).
- [117] Y. S. Dekdov, M. Fonin, U. Rdige and C. Laubschat, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 022509 (2008)
- [118] H. C. Hsueh, J. Crain, G. Y. Guo, H. Y. Chen, C. C. Lee, K. P. Chang and H. L. Shih, *Phys. Rev. B* **66**, 052420 (2002).
- [119] G. Parette and F. Kajzar, *J. Phys. F: Metal Phys.* **9**, 1867 (1979).
- [120] J. Kübler, *Phys. Lett. A* **81**, 81 (1981).
- [121] V. L. Moruzzi, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2211 (1986).
- [122] G. Autès, C. Barreteau, D. Spanjaard and M-C. Desjonquères, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 6785 (2006).
- [123] I. M. L. Billas, *Science* **265**, 1682 (1994).
- [124] S. C. Abrahams, L. Guttman and J. S. Kasper, *Physical Review* **127**, 2052 (1962).
- [125] H. C. Herper, E. Hoffmann and P. Entel, *Phys. Rev. B* **60**, 3839 (1999).
- [126] C. S. Wang, B. M. Klein and H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1852 (1985).
- [127] P. Bloński and A. Kiejna, *Vacuum* **74**, 179 (2004).
- [128] M. J. S. Spencer, A. Hung, I. K. Snook and I. Yarovsky, *Surface Science* **513**, 389 (2002).
- [129] W. R. Tyson and W. A. Miller, *Surface Science* **62**, 267 (1977).
- [130] L. C. Campos, V. R. Manfrinato, J. D. Sanchez-Yamagishi, J. Kong and P. Jarillo-Herrero, *Nano Lett.* **9**, 2600 (2009).