

**Estudo das Propriedades Eletrônicas e Estruturais de  
Defeitos Topológicos e Fronteiras  
de Grão em Grafeno por Primeiros Princípios**

*Joice da Silva Araújo*

Joice da Silva Araújo

**Estudo das Propriedades Eletrônicas e Estruturais de  
Defeitos Topológicos e Fronteiras  
de Grão em Grafeno por Primeiros Princípios**

TESE DE DOUTORADO

Belo Horizonte, MG, BRASIL  
Julho de 2011

**Estudo das Propriedades Eletrônicas e Estruturais de  
Defeitos Topológicos e Fronteiras  
de Grão em Grafeno por Primeiros Princípios**

Joice da Silva Araújo

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Wagner Nunes

Tese de Doutorado apresentada  
ao departamento de Física da Universidade  
Federal de Minas Gerais.

Belo Horizonte, MG, Brasil  
Julho de 2011

*Dedico esta tese  
à minha família.*

# AGRADECIMENTOS

A Deus,

Ao Professor Ricardo Wagner Nunes, pela orientação, incentivo e paciência.

Ao Professor Hélio Chacham pela colaboração.

A todos os professores que contribuíram para minha formação.

Ao grupo de estrutura eletrônica, pelas diversas contribuições dadas a este trabalho, principalmente na solução de problemas computacionais.

Aos meus pais Mário e Maurina, pelo exemplo de vida, incentivo e amor imprescindíveis na minha formação.

À minha família e aos meus amigos que me apoiaram nesta grande jornada de estudos e entenderam a minha ausência em diversos momentos.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

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

# Resumo

Nesta tese, realizamos cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade de Kohn-Sham, com a aproximação do pseudopotencial, para investigar a energética e as propriedades eletrônicas e estruturais de grafeno policristalino e de grafeno contendo defeitos topológicos. A motivação para esse trabalho decorre de serem fronteiras de grão e defeitos topológicos temas de destaque atual na física do grafeno sintetizado através da redução química do óxido de grafeno ou pela técnica de *chemical vapor deposition*.

A tese consiste de quatro trabalhos interrelacionados. No primeiro trabalho, consideramos três fronteiras de grão do tipo *tilt* em grafeno, com diferentes ângulos de desalinhamento entre grãos adjacentes, formadas por uma repetição periódica de pares de pentágonos e heptágonos. Esse foi o modelo proposto para uma fronteira de grão observada, via *scanning tunneling microscopy*, sobre uma superfície de *Highly Oriented Pyrolytic Graphite* (HOPG), em 2002. Nossos cálculos revelam um comportamento não monotônico da energia de formação com o ângulo *tilt* e a ocorrência de um novo cone de Dirac anisotrópico no nível de Fermi, em um ponto  $k$  situado ao longo da direção da fronteira, na zona de *Brillouin*.

No segundo trabalho, investigamos a possibilidade de que o magnetismo observado experimentalmente em fronteiras de grão em HOPG, possa ser devido à vacâncias que se formam nesse defeito. Nossos cálculos indicam que vacâncias na fronteira de grão em grafeno introduzem estados localizados no nível de Fermi, com instabilidades que levam a estados magnéticos, e que a energia de formação de vacâncias é mais baixa no caroço das fronteiras de grão, principalmente nas regiões de compressão do defeito.

No terceiro trabalho, consideramos folhas planas e corrugadas de grafeno, com diferentes concentrações de pentágonos e heptágonos, para estudar os efeitos da corrugação na estabilidade e nas propriedades eletrônicas de folhas de grafeno defeituosas. Nossos resultados revelam que redes de defeitos topológicos exibem toda a gama de comportamentos eletrônicos, incluindo metais, semicondutores de *gap* nulo e semicondutores de *gap* finito, dependendo da concentração de defeitos. De modo geral, a corrugação tende a reduzir a densidade de estados no nível de Fermi, a aumentar o *gap* ou a abrir *gap* em alguns casos, nos quais a respectiva estrutura planar é metálica. Nossos cálculos indicam também a ocorrência de uma instabilidade de estruturas planares quando a concentração de defeitos é menor que um certo valor crítico, pois, anéis de carbono com cinco e sete lados introduzem campos locais de curvatura positiva e negativa, respectivamente, para manter a coordenação tripla de cada átomo da folha.

No último trabalho, estudamos os efeitos de deformações compressivas não homogêneas e buracos em folhas de grafeno, grafano e grafenol, que possuem inicialmente altas concentrações de pares de pentágonos e heptágonos separados. Permitindo-se a relaxação da deformação, encontramos que os defeitos topológicos tendem a se aglomerarem em uma rica variedade de padrões morfológicos com características estruturais dependentes da natureza da deformação inicial imposta sobre o sistema. Muitos destes aglomerados de defeitos topológicos tem baixas energias de formação. Os resultados estão em excelente acordo com os padrões observados experimentalmente em amostras de óxido de grafeno reduzido, que apresentam áreas com aglomerados de defeitos topológicos.

# Abstract

In this thesis, we perform first-principles calculations, based on the Kohn-Sham formulation of density functional theory, within the pseudopotential approximation, to investigate the energetics and the electronic and structural properties of polycrystalline graphene and graphene containing topological defects. The work is motivated by the fact that, presently, grain boundaries and topological defects are topics of prominence in the physics of graphene obtained via chemical reduction of graphene oxide or via chemical vapor deposition technique.

The thesis is comprised of four interrelated studies. In the first work, we consider tilt grain boundaries in graphene for three different values of the tilt angle between adjacent grains. The geometry of the boundary is formed by a periodic succession of pentagon-heptagon pairs, which is the structural model proposed for a grain boundary observed via scanning tunneling microscopy, on the surface of Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) in 2002. Our calculations indicate that the formation energy behaves nonmonotonically with the tilt angle and also the generation of an anisotropic Dirac cone at the Fermi level at a  $k$ -point that lies along the boundary direction in the Brillouin zone.

In the second work, we investigate the possibility that the magnetism observed experimentally in a grain boundary on the surface of HOPG sample can be due to vacancies in the grain boundary core. Our calculations show that vacancies in grain boundaries in graphene introduce localized states at the Fermi level, with instabilities leading to magnetic states, and also that vacancies are more favorably formed in the grain boundary core, mostly in compression regions of the defect.

In the third work, we consider planar and corrugated graphene sheets with different concentrations of pentagonal and heptagonal carbon rings to study the corrugation effects in the stability and electronic properties of defective graphene sheets. Our results indicate the full variety of single-particle electronic including genuine metals, “graphenelike” null-gap semiconductors, and also finite-gap semiconductors. Generally, corrugation tends to reduce the DOS at Fermi level, to widen the gap, or even lead to gap opening in some cases where the parent planar geometry is metallic. Our calculations also indicate an instability of planar geometries when the topological defect concentration is smaller than a critical value, because five and seven-membered carbon rings develop positive and negative local curvature fields, respectively, in order to preserve the tri-coordination of each carbon atom in the sheet.

In the last work, we study the effect of compressive deformations and holes in graphene, graphane, and graphenol sheets with a high initial concentration of dissociated pentagon-heptagon pairs. We find that, upon relaxation, topological defects tend to cluster in a rich



variety of morphological patterns, with morphological features that depend of the nature of the initial strain imposed on the system. Many of these topological-defect clusters have low formation energies, upon strain relaxation. The results are in excellent agreement with the patterns observed recently in samples of reduced graphene oxide that have large areas with topological defect clusters.

# Índice

---

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>O Grafeno</b>	<b>6</b>
2.1	Propriedades Estruturais . . . . .	6
2.2	Propriedades Eletrônicas . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>12</b>
3.1	Introdução . . . . .	12
3.2	Sistema de Muitas Partículas . . . . .	13
3.2.1	Hamiltoniano . . . . .	13
3.2.2	Aproximação de <i>Born-Oppenheimer</i> . . . . .	14
3.3	O Formalismo de Partícula Independente . . . . .	16
3.4	Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	19
3.5	O Formalismo de Kohn-Sham . . . . .	21
3.5.1	Funcional Energia . . . . .	21
3.5.2	Equações de Kohn-Sham . . . . .	23
3.6	Aproximações LDA e GGA para o funcional de troca e correlação . . . . .	25
3.7	Método LCAO para funções de base . . . . .	26
3.8	Teoria do Pseudopotencial . . . . .	28
3.9	Implementação do método <i>ab-initio</i> . . . . .	34
3.9.1	Teorema de Força de Hellman-Feynman . . . . .	36

<b>4</b>	<b>Defeitos Topológicos e Fronteiras de Grão em Grafeno</b>	<b>38</b>
4.1	Introdução . . . . .	38
4.2	Metodologia . . . . .	39
4.3	Motivação . . . . .	39
4.4	Propriedades Estruturais e a Energética . . . . .	40
4.5	Modelo de <i>Keating</i> Harmônico . . . . .	44
4.6	Propriedades Eletrônicas . . . . .	47
4.7	Conclusões . . . . .	49
<b>5</b>	<b>Vacâncias na Fronteira de Grão em Grafeno</b>	<b>51</b>
5.1	Introdução . . . . .	51
5.2	Monovacância em uma Supercélula de Grafeno . . . . .	53
5.3	Monovacância na Fronteira de Grão . . . . .	57
5.3.1	Características Estruturais . . . . .	57
5.3.2	Energética . . . . .	60
5.3.3	Momento Magnético . . . . .	63
5.4	Estrutura Eletrônica . . . . .	66
5.5	Múltiplas Vacâncias . . . . .	71
5.6	Conclusões . . . . .	73
<b>6</b>	<b>Abertura de <i>Gap</i> em Folhas de Grafeno Topologicamente Modificadas</b>	<b>74</b>
6.1	Introdução . . . . .	74
6.2	Motivação . . . . .	75
6.3	Propriedades Estruturais de Defeitos Topológicos em Grafeno . . . . .	76
6.3.1	Estruturas sementes . . . . .	76
6.3.2	Algoritmo de geração de famílias de estruturas . . . . .	77
6.3.3	Famílias de estruturas e terminologia . . . . .	78
6.4	A Energética . . . . .	82

6.5	Estrutura Eletrônica . . . . .	84
6.6	Conclusões . . . . .	92
<b>7</b>	<b>Aglomerados de Defeitos Topológicos em Grafeno Funcionalizado</b>	<b>93</b>
7.1	Introdução . . . . .	93
7.2	Motivação . . . . .	95
7.3	Mecanismos de Deformação em Grafeno Funcionalizado . . . . .	97
7.4	Energia de Formação dos Aglomerados de Defeitos Topológicos . . . . .	103
7.5	Estrutura Eletrônica dos Aglomerados de Defeitos Topológicos . . . . .	106
7.6	Conclusões . . . . .	108
<b>8</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>109</b>
<b>A</b>	<b>Teoremas de Hohenberg-Kohn</b>	<b>112</b>
<b>B</b>	<b>Definição de Derivada Funcional</b>	<b>114</b>
<b>C</b>	<b>SIESTA</b>	<b>115</b>
<b>D</b>	<b>Definição de Ressonância Eletrônica</b>	<b>118</b>
<b>E</b>	<b>Artigos Publicados</b>	<b>119</b>

# Lista de Figuras

---

1.1	Alotrópicos de carbono: grafite, fulereno, nanotubo e grafeno . . . . .	2
2.1	Célula unitária do grafeno no espaço real e a primeira zona de <i>Brillouin</i> . . . . .	6
2.2	Bandas $\pi$ e $\pi^*$ de energia do grafeno, calculadas na primeira zona de <i>Brillouin</i> por <i>Tight-Binding</i> . . . . .	9
3.1	Ciclo auto-consistente da solução da equação de Kohn-Sham . . . . .	24
4.1	Imagem STM e modelo atômico da fronteira de grão em grafite . . . . .	40
4.2	Fronteiras de Grão em Grafeno: Estruturas FG1, FG2 e FG3. . . . .	41
4.3	Distribuição espacial da energia elástica devido às deformações angulares e de comprimento de fronteiras de grão em grafeno. . . . .	43
4.4	Estrutura de faixas de energia e densidade de estados para grafeno policristalino. . . . .	48
4.5	Faixas de energia para o grafeno policristalino. . . . .	49
5.1	Modelo de uma FG <i>tilt</i> com defeitos estruturais. . . . .	52
5.2	Monovacância em uma supercélula de grafeno 10x6. Estruturas com simetria $D_{3h}$ e $C_s$ . . . . .	54
5.3	DOS de uma vacância em grafeno. . . . .	55
5.4	Faixas de energia de uma supercélula de grafeno 10x6. . . . .	56
5.5	Faixas de energia de uma monovacância em uma supercélula de grafeno 10x6. . . . .	56
5.6	Sítios onde o átomo de carbono foi removido para a formação da vacância na (a) FG1 e na (b) FG2. . . . .	57
5.7	Geometrias relaxadas de monovacâncias criadas na FG1 e na FG2. . . . .	58

5.8	Estrutura FG2-2xI . . . . .	59
5.9	Estrutura Eletrônica da FG1. . . . .	66
5.10	Faixas de energia das estruturas FG1-D e FG2-D para os canais de <i>spin</i> majoritário e minoritário e as respectivas Densidades de Estados. . . . .	67
5.11	Faixas de energia da estrutura FG1-2xA para os canais de <i>spin</i> majoritário e minoritário e as respectivas Densidades de Estados. . . . .	68
5.12	Faixas de energia da estrutura FG1-2xB para os canais de <i>spin</i> majoritário e minoritário e as respectivas Densidades de Estados. . . . .	68
5.13	Faixas de energia da estrutura FG1-2xC para os canais de <i>spin</i> majoritário e minoritário e as respectivas Densidades de Estados. . . . .	68
5.14	Faixas de energia da estrutura FG1-2xE para os canais de <i>spin</i> majoritário e minoritário e as respectivas Densidades de Estados. . . . .	69
5.15	Faixas de energia da estrutura FG1-2xF para os canais de <i>spin</i> majoritário e minoritário e as respectivas Densidades de Estados. . . . .	69
5.16	Faixas de energia da estrutura FG1-2xG para os canais de <i>spin</i> majoritário e minoritário e as respectivas Densidades de Estados. . . . .	69
5.17	Faixas de energia da estrutura FG1-2xH para os canais de <i>spin</i> majoritário e minoritário e as respectivas Densidades de Estados. . . . .	70
5.18	DOS para vacâncias em diferentes sítions da FG2-2x . . . . .	70
5.19	Estruturas relaxadas de múltiplas vacâncias na FG1. . . . .	71
5.20	DOS das estruturas com múltiplas vacâncias. . . . .	72
6.1	Defeito <i>Stone-Wales</i> . . . . .	75
6.2	Estrutura <i>pentaheptite</i> . . . . .	75
6.3	Célula unitária 2 x 2 das estruturas sementes. . . . .	76
6.4	Algoritmo para gerar estruturas com menor densidade de defeitos topológicos. . . . .	77
6.5	Célula unitária 2 x 2 das estruturas $S_{1j}$ . . . . .	79
6.6	Célula unitária 2 x 2 das estruturas $S_{2j}$ . . . . .	80
6.7	Célula unitária 2 x 2 das estruturas $S_{3j}$ . . . . .	80
6.8	Célula unitária 2 x 2 da estrutura $S_{33}$ não otimizada. . . . .	81

6.9	Energias de formação de folhas de grafeno planares e corrugadas com DTs, em função da densidade de DTs. . . . .	83
6.10	Estrutura eletrônica da geometria $S_{11}$ . . . . .	86
6.11	Estrutura eletrônica da geometria $S_{21}$ . . . . .	87
6.12	Estrutura eletrônica da geometria $S_{31}$ . . . . .	88
6.13	DOS das geometrias $S_{ij}$ . . . . .	89
6.14	Faixas de energia das geometrias da família $i=1$ . . . . .	90
6.15	Faixas de energia das geometrias da família $i=2$ . . . . .	90
6.16	Faixas de energia das geometrias da família $i=3$ . . . . .	91
7.1	Imagem TEM 1 de uma monocamada de óxido de grafeno reduzido. . . . .	95
7.2	Imagem TEM 2 de uma monocamada de óxido de grafeno reduzido. . . . .	96
7.3	Imagem TEM 3 de uma monocamada de óxido de grafeno reduzido. . . . .	97
7.4	Estruturas $S_{12}$ , $S_{22}$ e $S_{31}$ . . . . .	98
7.5	Exemplos de deformações impostas na estrutura $S_{31}$ . . . . .	98
7.6	Supercélula 3x3 dos diversos aglomerados de defeitos, resultantes da relaxação das deformações impostas na estrutura $S_{12}$ . . . . .	99
7.7	Supercélula 3x3 dos diversos aglomerados de defeitos, resultantes da relaxação das deformações impostas na estrutura $S_{31}$ . . . . .	100
7.8	Supercélula 3x3 dos aglomerados de defeitos, resultantes da relaxação das deformações impostas na estrutura $S_{22}$ . . . . .	101
7.9	FG formada por uma linha de octógonos e pentágonos . . . . .	105
7.10	DOS do grafeno, grafano e grafenol. . . . .	106
7.11	DOS dos aglomerados de defeitos topológicos. . . . .	107
D.1	Diferença entre as curvas de DOS do grafeno perfeito e da fronteira de grão. . . . .	118

# Capítulo 1

---

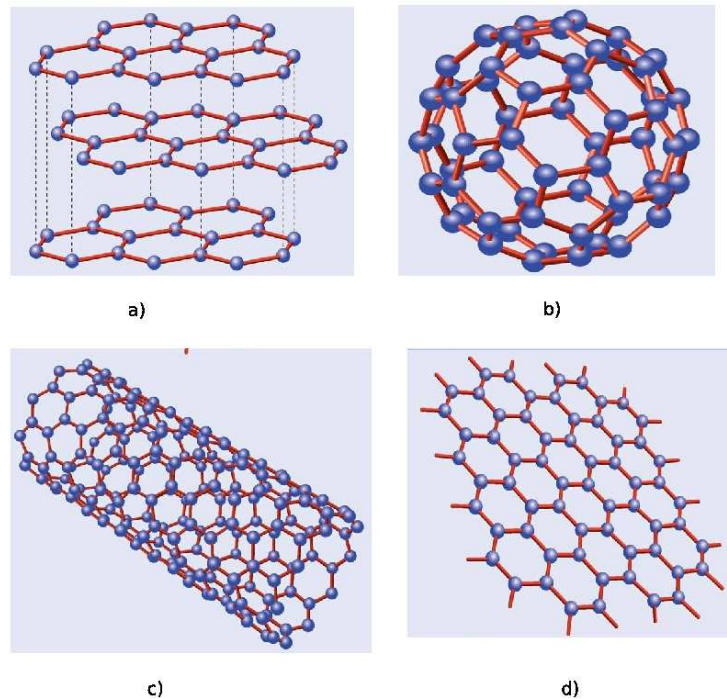
## Introdução

O carbono é um dos elementos químicos mais importantes da tabela periódica, por ser a base fundamental que dá origem a diversas moléculas orgânicas importantes para a vida e estar presente em vários compostos usados na fabricação de combustíveis, vestimentas e ferramentas. O carbono é conhecido desde a época em que o homem tentava produzir fogo, usando carvão mineral. O lápis, inventado em 1564 [1], que todo mundo usa para fazer registros em uma folha de papel, popularizou o grafite que é composto puramente de carbono. O grafite também é usado como lubrificante e em componentes de baterias. Apesar de sua longa história, a estrutura eletrônica do grafite começou a ser intensivamente estudada somente nos anos de 1950 [2, 3] e os trabalhos experimentais se tornaram expressivos apenas depois da produção de grafite sintético, chamado de *Highly Oriented Pyrolytic Graphite* (HOPG).

Os alotrópicos de carbono são numerosos e de dimensionalidade variável de zero a três, devido à habilidade que esse elemento químico tem de formar hibridizações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  ao se ligar a outros átomos. Os materiais constituídos apenas de carbono, intensivamente estudados nos últimos anos, são: os fulerenos de dimensionalidade zero, os nanotubos unidimensionais, o grafeno bidimensional, o grafite e o diamante que são tridimensionais. Até a descoberta dos fulerenos, em 1985, apenas as duas formas alotrópicas cristalinas de carbono puro, o diamante e o grafite, Fig. 1.1(a), eram conhecidas. As novas estruturas foram observadas por Curl, Smalley e Kroto da Universidade de Rice (Estados Unidos), quando tentavam obter longas moléculas lineares de carbono, evaporando um eletrodo de grafite. Os fulerenos, Fig. 1.1(b), consistem em estruturas fechadas, nas quais os átomos de carbono ocupam vértices de hexágonos e pentágonos, como se fossem uma bola de futebol. A descoberta dos fulerenos foi um marco científico, pois inaugurou a era da nanociência e seus descobridores conquistaram o prêmio Nobel de Química em 1996 [4].

Em 1991, outros alotrópicos de carbono, os nanotubos, foram descobertos por S. Iijima [6], quando esse pesquisador tentava otimizar a técnica de obtenção dos fulerenos. Esses passaram então a chamar bastante atenção da comunidade científica devido às suas propriedades mecânicas e eletrônicas. Os nanotubos, Fig.1.1 (c), são formados pelo enrolamento de folhas de grafite, podendo ser metálicos ou semicondutores, dependendo de como o processo é feito [7]. Apesar de serem muito mais finos que um fio de cabelo (para se ter uma idéia, são necessários milhares de nanotubos colocados lado a lado para se





**Figura 1.1:** (a) A grafite, formada por folhas de grafeno empilhadas; (b) o fulereno  $C_{60}$ , formado por uma folha de grafeno curvada quando pentágonos são introduzidos na rede de hexágonos; (c) o nanotubo, formado por uma folha de grafeno enrolada e (d) o grafeno, uma folha parecida com uma colméia, com um átomo de carbono nos vértices dos hexágonos [5].

atingir a espessura de um fio de cabelo), possuem alta resistência mecânica, pois não quebram quando dobrados ou submetidos à alta pressão [8]. Devido a isso podem dar a um composto com plástico, por exemplo, as propriedades de dureza e condutividade, importantes quando precisa-se de um material resistente à tração e em situações em que se queira evitar o acúmulo de carga elétrica. Em virtude dessas propriedades, surgiram muitas propostas de dispositivos baseadas em nanotubos e o interesse da comunidade científica em estudar este material cresceu rapidamente.

Provavelmente, o grafeno, um único plano de grafite, Fig.1.1 (d), é produzido toda vez que alguém usa um lápis, mas só foi visualizado pela primeira vez em 2004 por Andre Geim da Universidade de Manchester e colaboradores [10, 11]. Séculos se passaram entre a descoberta do grafite e do grafeno porque ninguém imaginava que grafeno poderia ser estável. Os estudiosos acreditavam que sistemas puramente bidimensionais não poderiam existir na natureza, por serem termodinamicamente desfavoráveis [9]. O grafeno foi identificado graças a um sutil efeito ótico que ele criou no topo de um substrato de  $SiO_2$ , o que permitiu sua visualização com um microscópio ótico. Ele tem uma estrutura parecida com uma colméia e pode ser considerado a “mãe” de todos os alotrópicos citados anteriormente: o grafite é formado pelo empilhamento de folhas de grafeno, os fulerenos podem ser obtidos de grafeno com a introdução de pentágonos, que criam defeitos de

curvatura positiva, e os nanotubos são formados quando a folha de grafeno é enrolada.

Entre os materiais conhecidos, o grafeno é o mais fino, possui resistência mecânica  $\sim 100$  vezes maior que a do aço [12], consegue suportar uma densidade de corrente com seis ordens de grandeza maior que a suportada pelo cobre, apresenta um recorde condutividade térmica e elétrica e é impermeável a gases [13]. Diante dessas qualidades, o grafeno se tornou a mais importante descoberta, depois dos fulerenos e dos nanotubos de carbono, para as ciências dos materiais e deu origem ao prêmio Nobel de Física em 2010. Foi P. R. Wallace, em 1946, quem primeiro escreveu sobre a estrutura eletrônica do grafeno e mostrou o inusitado comportamento semicondutor deste material [14]. Como naquela época uma estrutura puramente bidimensional não era realidade, Wallace estava estudando teoricamente o grafeno apenas como um ponto de partida para estudar o grafite. Grafeno é um semicondutor de *gap* nulo, com densidade de estados nula no nível de Fermi e com faixas eletrônicas lineares e isotrópicas em um intervalo de  $\sim 1$  eV em torno do nível de Fermi. Essa linearidade e a presença de duas subredes fazem com que os portadores de carga se comportem como partículas quirais, relativísticas e sem massa, sendo descritas pela equação de Dirac [15, 16, 17]. A natureza quiral das excitações eletrônicas, o que leva a ausência de *backscattering*, provoca um transporte balístico dos portadores de carga, por distâncias da ordem de micrometros, em temperatura ambiente, mesmo com altas concentrações de defeitos e impurezas [15, 16, 18, 19]. Essas características fazem com que a eletricidade seja conduzida praticamente sem perdas de energia, o que não é usual no silício ou em outros semicondutores. Portanto, o grafeno é um forte candidato a substituir o silício, atualmente usado em dispositivos eletrônicos comercializados em grande escala.

A peculiar qualidade eletrônica do grafeno para baixas energias de excitação tem permitido aos pesquisadores, pela primeira vez, experimentar em laboratório os fenômenos da eletrodinâmica quântica. O controle dessas excepcionais características eletrônicas permitirá a criação de sistemas muito pequenos a base de grafeno, com propriedades magnéticas e supercondutoras, com altíssima eficiência e baixo consumo de energia. Por exemplo, transistores com frequência de 100 GHz (quase três vezes maior que a frequência de atuais transistores de silício) foram recentemente obtidos [20] e o desafio atual é desenvolver métodos eficazes de síntese de grafeno para a fabricação de tais dispositivos em escala industrial.

O grafeno foi isolado pela primeira vez através da esfoliação mecânica de HOPG [10], usando-se uma fita adesiva. Esse método permite a obtenção de grafeno de alta qualidade estrutural e eletrônica, da ordem de milímetros, entretanto não é conveniente para a síntese de grafeno para uso comercial, pois é bastante manual e demanda tempo. A esfoliação química de grafite oxidado permite obter grandes quantidades de grafeno. Nesse método, o grafite oxidado, cujas camadas estão parcialmente separadas pelos grupos óxidos, é

colocado em solução aquosa e submetido ao ultrassom. Depois de algum tempo, folhas de grafeno oxidado são obtidas e reduzidas a grafeno por meio de processos químicos [21]. Entretanto, a pequena escala (alguns microns) dificulta a aplicação de grafeno obtido por esta técnica. Outros métodos de síntese são o crescimento epitaxial de grafeno sobre substratos metálicos [57] e de SiC [58, 12] e *Chemical Vapor Deposition* (CVD), que produz grafeno tendo o níquel ou cobre como catalisadores. Na técnica CVD, uma solução com átomos de carbono e níquel ou cobre é formada sob aquecimento e, como a solubilidade destes elementos depende da temperatura, uma camada de grafeno sobre uma superfície metálica é formada com o resfriamento da amostra [22]. Grafeno assim obtido pode alcançar centímetros de comprimento e, portanto, a técnica CVD pode permitir a fabricação de grafeno de grande área, tão desejado para aplicação tecnológica. No entanto, esse método ainda necessita de mais experimentação para ser melhor compreendido. O desafio atual dos pesquisadores é desenvolver métodos eficazes para síntese de grafeno de grande área com alta qualidade estrutural e eletrônica.

Anéis de cinco e sete átomos são defeitos estruturais comuns em grafeno ou em nanotubos de carbono, uma vez que são estáveis do ponto de vista energético [24, 25] e podem ser produzidos pela emissão de um feixe de elétrons ou íons. Esses defeitos topológicos, assim como vacâncias, impurezas e funcionalização introduzem importantes modificações nas propriedades eletrônicas do grafeno. A presença de defeitos, ao contrário do que alguns pensam, pode ser desejada para se obter uma determinada característica eletrônica, como o controle da abertura de *gap*, importante para a utilização deste material em transistores. Alguns trabalhos recentes sobre grafeno crescido epitaxialmente e sintetizado pela técnica CVD observam, via *scanning tunneling microscopy* (STM), *atomic force microscopy* (AFM) e *scanning tunneling spectroscopy* (STS), a ocorrência de superestruturas que formam o padrão de *Moiré* e de fronteiras de grão [27, 59, 60, 61, 67]. Defeitos estendidos são comuns em HOPG, devido ao seu caráter policristalino [67], e em grafeno obtido por CVD, pois nesse processo o crescimento de grafeno não ocorre a partir de um único núcleo, mas a partir de um sistema com muitos núcleos independentes, dando origem a fronteiras de grão quando se juntam.

Em 2002 P. Simonis et al. [27] observaram, via STM, que a conexão entre dois grãos de diferentes orientações, numa amostra de HOPG, produzia uma série de defeitos na fronteira, seguindo um padrão periódico. Segundo o modelo proposto por estes autores, a estrutura periódica observada ao longo da fronteira é formada por uma sucessão de pares de pentágonos e heptágonos. A energética e a descrição de propriedades estruturais ligadas à formação de fronteiras de grão em grafeno e características eletrônicas, através de um formalismo teórico de primeiros princípios, são os temas discutidos no capítulo 4 desta tese. Neste trabalho observamos uma evolução não trivial de grafeno policristalino para grafeno monocristalino e a ocorrência de um novo um ponto de Dirac.

O magnetismo recentemente detectado nas fronteiras de grão de grafeno policristalino [67] pode ser explicado pela presença de átomos com baixa coordenação nesta região. Cálculos ferromagnéticos em sistemas livres de impurezas magnéticas resultam em momento magnético quando existem átomos de carbono insaturados quanto ao número de ligações  $sp^2$ . A fim de estudar as propriedades magnéticas de grafeno policristalino, realizamos cálculos de estados ferromagnéticos e antiferromagnéticos de vacâncias nos defeitos estruturais ao longo da fronteira e em sítios próximos a ela. Os resultados são apresentados e discutidos no capítulo 5 desta tese.

Também de grande relevância é o estudo dos efeitos da corrugação introduzida na folha de grafeno sobre suas propriedades eletrônicas. A causa da corrugação observada experimentalmente em grafeno ainda não é bem explicada. Alguns trabalhos reportam a corrugação como uma característica intrínseca do material, outros como resultante da interação com o substrato ou devido a efeitos de adsorção. Nessa tese, realizamos cálculos de primeiros princípios para investigar a possibilidade de curvatura topológica e sua estabilidade, assim como os efeitos sobre a estrutura eletrônica de folhas de grafeno, quando defeitos formados por anéis com cinco e sete átomos de carbono estão presentes. As estruturas investigadas consistem em uma generalização da *pentaheptite*, outro alotrópico de carbono introduzido anteriormente por Crespi e colaboradores [30]. Nossos resultados revelam diferentes comportamentos eletrônicos e instabilidade de estruturas planares quando a concentração de defeitos topológicos é menor que um certo valor crítico. Os resultados são apresentados e discutidos no capítulo 6 desta tese.

No capítulo 7, apresentamos um estudo sobre a formação de aglomerados de defeitos topológicos em folhas de grafeno, grafano e grafeno hidroxilado, que contêm inicialmente pentágonos e heptágonos separados. Observamos que, dependendo da deformação inicial imposta na geometria, se compressão ou buracos entre as células unitárias, aglomerados de defeitos topológicos são formados quando o sistema relaxa para uma configuração metaestável sem compressão ou buracos. Observamos também que, em vários aglomerados de defeitos topológicos com baixas energias de formação, os inusitados polígonos com quatro e oito lados aparecem com frequência e que a presença de grupos funcionais reduz a energia de formação, pois os defeitos topológicos são centros de atividade química. Portanto, este estudo por primeiros princípios indica que a formação de aglomerados de defeitos topológicos, durante o processo de redução do óxido de grafeno, pode ser devido à regeneração de buracos e regiões sob compressão.

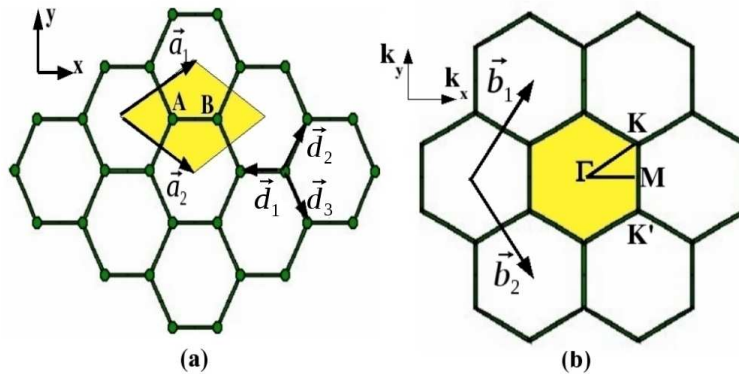
No próximo capítulo relataremos as propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno e no capítulo 3 descreveremos a metodologia de primeiros princípios, apresentando a Teoria do Funcional da Densidade e as aproximações válidas para tratar o problema de muitas partículas interagentes. Finalmente, no último capítulo desta tese, apresentaremos as principais conclusões obtidas e as perspectivas.

# Capítulo 2

## O Grafeno

### 2.1 Propriedades Estruturais

O grafeno é um material bidimensional formado por uma folha de átomos de carbono ocupando os vértices de hexágonos em uma estrutura semelhante aos “favos de mel”, muito citada na literatura como estrutura *honeycomb*. Cada átomo de carbono faz uma ligação  $\sigma$ , híbrida na configuração  $sp^2$ , com seus três vizinhos mais próximos, com distância de ligação,  $a_{c-c}$ , aproximadamente igual a 1,42 Å [7]. O outro orbital  $2p_z$  é perpendicular ao plano da folha de grafeno e pode fazer uma ligação  $\pi$  covalente. A rede do grafeno é triangular com uma base de dois átomos de carbono por célula unitária. A Fig.2.1 mostra, destacadas de amarelo, (a) a célula unitária primitiva no espaço real, composta por dois sítios A e B não equivalentes, e (b) a primeira zona de *Brillouin* (ZB).



**Figura 2.1:** (a) Célula unitária do grafeno no espaço real e (b) a primeira zona de *Brillouin*.

Para a célula unitária primitiva destacada na Fig.2.1 (a), os vetores no espaço real são :

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2}\right) \text{ e } \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2}\right), \quad (2.1)$$

onde  $a = \sqrt{3}a_{c-c} = 2,46 \text{ \AA}$  é a constante de rede. Esses vetores geram a folha de grafeno por uma repetição periódica da base composta de dois átomos de carbono. Os três primeiros

vizinhos de um átomo de carbono nos sítios A e B são localizados no espaço real pelos vetores:

$$\vec{d}_1^A = a\left(\frac{\sqrt{3}}{3}, 0\right), \quad \vec{d}_2^A = a\left(-\frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{1}{2}\right), \quad \vec{d}_3^A = a\left(-\frac{\sqrt{3}}{6}, -\frac{1}{2}\right) \quad (2.2)$$

$$\vec{d}_1^B = a\left(-\frac{\sqrt{3}}{3}, 0\right), \quad \vec{d}_2^B = a\left(\frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{1}{2}\right), \quad \vec{d}_3^B = a\left(\frac{\sqrt{3}}{6}, -\frac{1}{2}\right), \quad (2.3)$$

mostrados na Fig. 2.1 (a). Os vetores da rede recíproca são:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}, 1\right) \text{ e } \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}, -1\right) \quad (2.4)$$

e estão girados de  $30^\circ$  com relação aos vetores primitivos do espaço real. Os pontos  $\Gamma$ , K e M, destacados na primeira ZB da Fig. 2.1(b) têm coordenadas:

$$\Gamma = (0, 0); \quad K = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{1}{3}\right) \text{ e } M = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}, 0\right) \quad (2.5)$$

e o triângulo  $\Gamma MK\Gamma$  representa as direções de alta simetria.

## 2.2 Propriedades Eletrônicas

Os estados correspondentes à ligação  $\pi$ , formados pelos orbitais não híbridos  $p_z$ , por serem mais energéticos, comporão os últimos níveis ocupados e os primeiros desocupados, levando à formação das faixas de energias  $\pi$  (banda de valência) e  $\pi^*$  (banda de condução), que são as faixas de energias mais importantes para a determinação das propriedades eletrônicas do grafeno. Com o intuito de determinar estas faixas de energias, o método das ligações fortes (*tight-binding*) pode ser aplicado, considerando apenas um orbital  $p_z$  por sítio e interações de primeiros vizinhos. Como existem dois átomos por célula unitária primitiva, eles formam duas sub-redes deslocadas A e B. Assim, os orbitais de Bloch são escritos como combinações de orbitais centrados sobre os átomos da mesma sub-rede como:

$$\begin{aligned} \psi^A(\vec{k}, \vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_A} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_A) \varphi(\vec{r} - \vec{R}_A) \text{ e} \\ \psi^B(\vec{k}, \vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_B} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_B) \varphi(\vec{r} - \vec{R}_B), \end{aligned} \quad (2.6)$$

nos quais a função de base  $\varphi$  é o orbital  $p_z$  centrado nos átomos de tipos A e B,  $\vec{R}$  é a posição do átomo e N é o número de células unitárias. Considerando apenas as interações de primeiros vizinhos, os elementos de matriz do hamiltoniano 2 x 2 são:

$$H_{AA} = H_{BB} = \alpha \quad (2.7)$$

$$H_{AB} = t(\exp(i\vec{k}\cdot\vec{d}_1) + \exp(i\vec{k}\cdot\vec{d}_2) + \exp(i\vec{k}\cdot\vec{d}_3)) = tf(k), \quad (2.8)$$

onde t é a energia de interação (energia de *hopping*) entre dois vizinhos mais próximos e f(k), obtida com os vetores escritos em 2.3, é dada por:

$$f(k) = \exp(ik_x a/\sqrt{3}) + 2\exp(-ik_x a/2\sqrt{3})\cos(k_y a/2). \quad (2.9)$$

O hamiltoniano forma uma matriz hermetiana  $H_{BA} = H_{AB}^*$ , na qual \* representa o complexo conjugado. Usando a equação 2.9, os elementos da matriz *overlap* são  $S_{AA} = S_{BB} = 1$  e  $S_{AB} = sf(k) = S_{BA}^*$ , com s representando o *overlap* dos orbitais  $p_z$ .

Resolvendo-se a equação secular  $\det(H-ES)=0$  com os elementos de matrizes  $H_{ij}$  e  $S_{ij}$  citados acima, os autovalores  $E(\vec{k})$  são obtidos como uma função de  $w(\vec{k})$ :

$$E(\vec{k}) = \frac{\alpha \pm tw(\vec{k})}{1 \pm sw(\vec{k})} \quad (2.10)$$

com

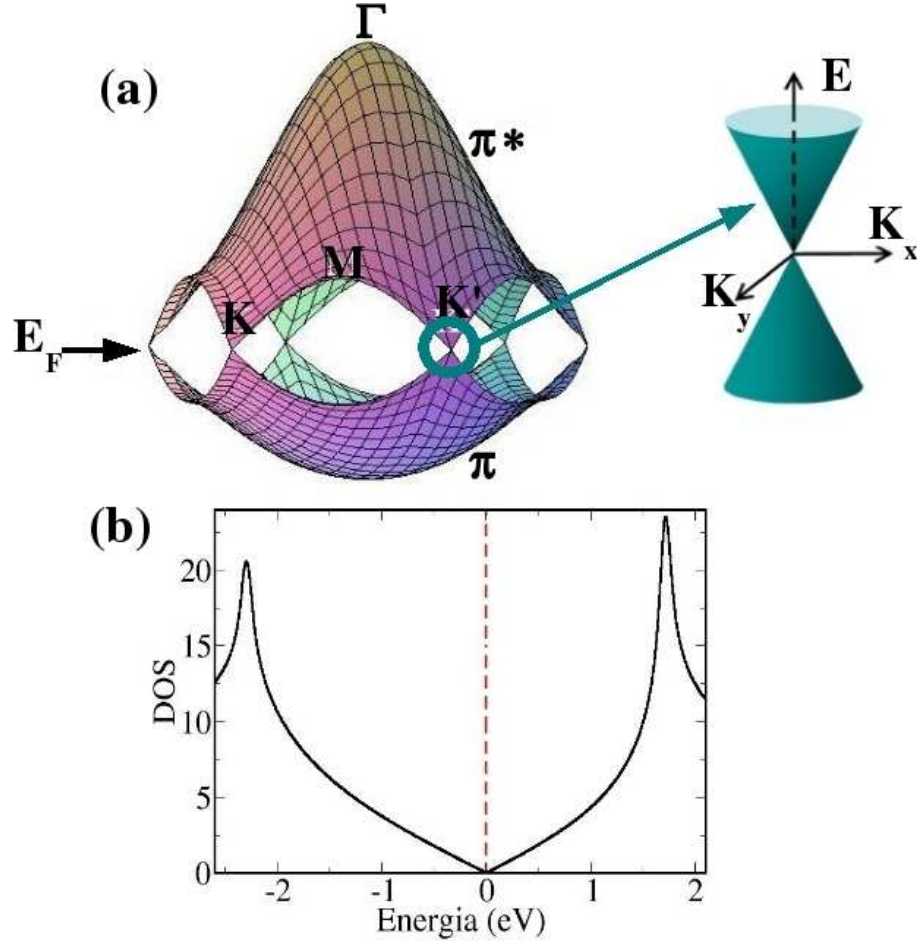
$$w(\vec{k}) = \sqrt{|f(\vec{k})|^2} = \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \quad (2.11)$$

onde os sinais - e + no numerador e no denominador são usados no cálculo das bandas  $\pi$  e  $\pi^*$ , respectivamente. Essas bandas, na região da primeira ZB, estão mostradas na Fig. 2.2(a) e foram obtidas com os parâmetros  $\alpha=0$ ,  $t=-3,03$  eV e  $s=0,129$ , determinados a partir de cálculos de primeiros princípios [7].

Os pontos K e K' não são equivalentes, pois não há um vetor na rede recíproca que leva o ponto K ao ponto K', mas são degenerados, pois estão relacionados por uma das operações de simetria rotacionais da rede do grafeno. Podemos observar na Fig. 2.2(a) que as bandas de valência e de condução se tocam nestes pontos, exatamente onde passa o nível de Fermi,  $E_F$ . Como há dois elétrons  $\pi$  por célula unitária, eles ocupam completamente a banda de valência, deixando a banda de condução vazia. A densidade de estados \*(DOS), é nula no

---

\*A densidade de estados para elétrons em um sólido dá o número de estados por intervalo de energia [39].



**Figura 2.2:** (a) Relação de dispersão dos elétrons  $\pi$  do grafeno em toda região da primeira zona de Brillouin [7], calculada pelo método *tight-binding*. À direita, *zoom* próximo de um dos pontos de Dirac. (b) DOS próxima ao nível de Fermi, obtida por cálculos de primeiros princípios.

nível de Fermi, indicando que o grafeno é um semiconductor de *gap* zero. A Fig. 2.2 (b) mostra a DOS do grafeno, obtida por primeiros princípios.

A relação de dispersão  $E(\vec{k})$  x  $\vec{k}$  tem comportamento linear na vizinhança do ponto  $\vec{K}$  ( $\vec{K}'$ ) e pode ser obtida fazendo-se uma translação da origem, que está no ponto  $\Gamma$ , para o ponto  $\vec{K}$  (ou  $\vec{K}'$ ). Procedendo assim, os vetores de onda são agora medidos em relação ao ponto  $\vec{K}$ , ou seja,  $\vec{k} \rightarrow \vec{k} - \vec{K}$ , e a função  $w(\vec{k})$ , expandida em torno dessa nova origem, passa a ser escrita como:

$$w(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}}{2} |\vec{k}| a + \dots, \quad (2.12)$$

para pontos bem próximos ao ponto  $\vec{K}$ , isto é, para  $|\vec{k}| \ll |\vec{K}|$ . Substituindo-se 2.12 em 2.10, obtemos:

$$E(\vec{k}) = \pm \hbar v_f |\vec{k}|, \quad (2.13)$$



para  $s=0$ ,  $\alpha=0$  e  $v_f = \sqrt{3}ta/2\hbar$ , que é a velocidade de Fermi dos elétrons perto do ponto  $\vec{K}^\dagger$ . A relação de dispersão obtida em 2.13 é formalmente igual à solução da equação de Dirac para uma partícula relativística com massa de repouso igual a zero. A relação de dispersão relativística de Dirac, para uma partícula livre, é [56]:

$$E = \pm\sqrt{m^2c^4 + c^2\hbar^2k^2} \quad (2.14)$$

em que  $c$  é a velocidade da luz e  $m$  é a massa de repouso da partícula. Esta solução leva a um *gap* de  $2mc^2$  entre os estados de partícula (elétron) e anti-partícula (pósitron). Para partículas relativísticas sem massa, esse *gap* é nulo e a relação de dispersão, 2.14, é  $E = \pm\hbar ck$ , que se compara com o resultado encontrado em 2.13, com a velocidade da luz substituída pela velocidade de Fermi. Portanto, a dinâmica dos elétrons em grafeno para excitações de baixas energias ( $\sim 1$  eV em torno do nível de Fermi) é governada pelo hamiltoniano de Dirac, com a diferença que, em grafeno, os elétrons se movem com a velocidade de Fermi ( $v_f \simeq 1 \times 10^6$  m/s), que é, aproximadamente, 300 vezes menor que a velocidade da luz [15]. Portanto, os elétrons em grafeno se comportam como partículas relativísticas sem massa, próximo aos pontos  $\vec{K}$  e  $\vec{K}'$ , que, a partir de agora, serão chamados de pontos de Dirac. Nessa aproximação linear, a velocidade de Fermi é a mesma em todos os pontos  $\vec{k}$ , próximos ao ponto de Dirac, e o contorno de energia  $E(\vec{k})$  são círculos centrados no ponto de Dirac, formando um cone isotrópico à medida em que aumentamos o valor de  $k$  (Cone de Dirac) [15]. Os cones de Dirac para as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  estão mostrados no *inset* da Fig. 2.2(a).

O operador helicidade na mecânica quântica é definido como:

$$\hat{h} = \frac{1}{2}\vec{\sigma} \cdot \hat{k} \quad (2.15)$$

onde  $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$  são as matrizes de Pauli e  $\hat{k}$  é o vetor unitário na direção do momento. Em grafeno, esse operador corresponde à projeção do *pseudo-spin*  $^\ddagger$ ,  $\sigma$ , na direção do vetor momento  $\vec{p}$ . O hamiltoniano de Dirac para partículas relativísticas sem massa, próximo aos pontos  $K$  e  $K'$ , é escrito, respectivamente, como:

$$H_K = v_f\hbar\vec{\sigma} \cdot \vec{k} \quad e \quad H_{K'} = v_f\hbar\vec{\sigma}^* \cdot \vec{k} \quad (2.16)$$

---

<sup>†</sup>A velocidade do elétron de Bloch é definida como,  $(1/\hbar)\nabla_{\vec{k}}E(\vec{k})$ , sendo proporcional ao gradiente de energia no espaço  $\vec{k}$  [39].

<sup>‡</sup>Em grafeno, os estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi são compostos de estados das subredes A e B. Logo, a função de onda é composta por duas componentes que são indexadas por A e B, de maneira análoga aos índices de *spin up* e *spin down* na eletrodinâmica quântica. Portanto, estas duas componentes da função de onda são referidas como *pseudo-spin* e  $\sigma$  no Hamiltoniano de Dirac representa a variável de *pseudo-spin* ao invés do *spin* real dos elétrons.

Comparando 2.15 com 2.16, observa-se que o operador helicidade comuta com o hamiltoniano de Dirac, o que significa que as autofunções de  $H$  também são autofunções de  $\hat{h}$  com autovalores  $\pm 1/2$ . Portanto, a helicidade ou quiralidade das funções de onda são propriedades bem definidas próximos aos pontos de Dirac: os elétrons e os buracos têm helicidade positiva e negativa, respectivamente. Uma manifestação interessante da quiralidade dos fermions de Dirac é que, sob certas condições, na presença de um potencial confinador, os férmions podem ser transmitidos com probabilidade igual a 1 através de regiões classicamente proibidas, reduzindo bastante o *backscattering* e fazendo os portadores de cargas se propagarem por grandes distâncias sem se espalharem, mesmo na presença de defeitos e impurezas [16, 15, 18, 19].

No próximo capítulo, descreveremos a metodologia de primeiros princípios usada em todos os resultados que serão apresentados a partir do capítulo 4.

# Capítulo 3

---

## Metodologia

### 3.1 Introdução

O estudo teórico de propriedades de sólidos e moléculas começa com a escolha da metodologia aplicada no cálculo. Se nenhum dado empírico sobre o sistema é usado e são adotados, como ponto de partida, os conhecimentos fundamentais da mecânica quântica, a metodologia é considerada de primeiros princípios (método *ab initio*). Dependendo do tamanho do sistema, dificilmente será possível determinar exatamente as autofunções e autovalores, resolvendo-se a equação de *Schrödinger*, devido ao elevado custo computacional. Isto porque, geralmente, as integrais são resolvidas em um *grid* no espaço real com  $M$  pontos. Se o sistema tem  $N$  elétrons, a função de onda eletrônica depende de  $3N$  coordenadas (ignorando as coordenadas de *spin*) e serão necessários  $M^{3N}$  valores para representar a função de onda neste *grid*. Portanto, dependendo dos valores de  $M$  e  $N$ , a memória necessária para o cálculo pode ser muito grande e impraticável. Nesse caso, um grande esforço é despendido pelos pesquisadores no desenvolvimento de teorias e aproximações que permitem obter resultados reais e satisfatórios.

Atualmente, a metodologia de primeiros princípios mais usada por físicos e químicos no estudo de propriedades de sistemas com grande número de elétrons é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que adota a densidade de partículas como variável básica, ao invés das coordenadas espaciais. Assim, as  $3N$  variáveis são substituídas por apenas três. O sucesso dessa teoria se deve aos teoremas de Hohenberg-Kohn por garantirem que todos os observáveis do estado fundamental são funcionais da densidade de partícula e, também, à formulação de Kohn-Sham que, como veremos, permitirá a substituição do problema de  $N$  partículas interagentes por  $N$  problemas de partículas independentes. Nesse formalismo, a energia do estado fundamental do sistema é determinada de maneira exata. O reconhecimento da importância da DFT no desenvolvimento da ciência dos materiais resultou na entrega, em 1998, do prêmio nobel de Química para Walter Kohn, um dos formuladores da DFT.

O objetivo deste capítulo é apresentar o hamiltoniano de um sistema com muitos elétrons interagentes e descrever a DFT, no formalismo de Kohn-Sham, assim como as diversas aproximações: aproximação de *Born-Oppenheimer* para desacoplar os problemas eletrônico

e nuclear, aproximação do pseudopotencial para reduzir o número de elétrons a serem tratados explicitamente e as aproximações LDA e GGA para as interações de troca e correlação entre os elétrons, permitindo-nos obter a energia do estado fundamental.

## 3.2 Sistema de Muitas Partículas

### 3.2.1 Hamiltoniano

O hamiltoniano não relativístico que descreve um sistema com  $N$  elétrons interagentes num sólido com  $M$  núcleos é dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}, \quad (3.1)$$

onde

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (3.2)$$

é a energia cinética dos elétrons,

$$\hat{T}_n = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 \quad (3.3)$$

é a energia cinética dos núcleos,

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.4)$$

é a energia de interação elétron-elétron,

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (3.5)$$

é a energia de interação núcleo-núcleo e

$$\hat{V}_{en} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (3.6)$$

é a energia de interação elétron-núcleo. Os vetores  $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  e  $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$  representam as posições dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. O núcleo  $A$  tem

massa  $m_A$  e número atômico  $Z_A$ . Esse hamiltoniano é escrito no sistema de unidades atômicas, em que a massa, a carga do elétron e as constantes  $\hbar$  e  $4\pi\epsilon_0$  assumem valores unitários.

A equação que descreve a dinâmica de um sistema quântico é a equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi, \quad (3.7)$$

cuja função de onda, para H independente do tempo, pode ser escrita como:

$$\Psi(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \dots, \vec{\omega}_N, t) = \psi(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \dots, \vec{\omega}_N) \exp(-iEt/\hbar). \quad (3.8)$$

Esta função de onda leva à equação de Schrödinger independente do tempo,

$$H\psi(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \dots, \vec{\omega}_N) = E\psi(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \dots, \vec{\omega}_N) \quad (3.9)$$

quando aplicado o método de separação de variáveis. O conjunto de variáveis  $\{\vec{\omega}_i\}$  representa o conjunto  $\{\vec{r}_i, \sigma_i\}$  de variáveis espaciais e de *spin*.

A função de onda deve ser normalizável,

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1, \quad (3.10)$$

e anti-simétrica, sob a permutação das variáveis de dois elétrons, isto é:

$$\psi_0(\vec{\omega}_1, \dots, \vec{\omega}_i, \dots, \vec{\omega}_j, \dots, \vec{\omega}_N) = -\psi_0(\vec{\omega}_1, \dots, \vec{\omega}_j, \dots, \vec{\omega}_i, \dots, \vec{\omega}_N), \quad (3.11)$$

a fim de obedecer ao princípio de exclusão de Pauli\*.

### 3.2.2 Aproximação de *Born-Oppenheimer*

A primeira aproximação que fazemos, na tentativa de resolver o hamiltoniano do sistema de muitas partículas, é a *de Born-Oppenheimer*, para desacoplar os problemas eletrônico e nuclear. A massa (inércia) dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons, portanto, o movimento nuclear ocorre muito lentamente, quando comparado ao movimento dos elétrons. Assim, para um certo deslocamento nuclear, os elétrons instantaneamente se movem para ocupar o estado fundamental do potencial determinado pelas novas posições

---

\*O princípio de Pauli diz que dois ou mais elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico.

dos núcleos. Sendo assim, podemos considerar que os elétrons estão sempre no estado fundamental para uma dada configuração dos núcleos. Nessa aproximação, a função de onda total do sistema pode ser escrita como um produto das funções de onda eletrônica,  $\Psi_{el}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\})$  e nuclear,  $\Psi_{nu}(\{\vec{R}_A\})$ , [32]:

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}) = \Psi_{el}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\})\Psi_{nu}(\{\vec{R}_A\}). \quad (3.12)$$

O hamiltoniano eletrônico,

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}, \quad (3.13)$$

pode ser interpretado como o hamiltoniano que descreve o movimento de N elétrons no campo de M núcleos. Nesse hamiltoniano, as posições instantâneas dos núcleos definem o potencial externo. A solução da equação de Schrödinger,

$$H_{el}\Psi_{el} = \varepsilon_{el}\Psi_{el}, \quad (3.14)$$

é a função de onda

$$\Psi_{el} = \Psi_{el}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}), \quad (3.15)$$

que descreve o movimento dos elétrons. Os graus de liberdade dos núcleos aparecem apenas parametricamente no termo de interação elétron-núcleo, de tal modo que a função de onda eletrônica depende apenas das coordenadas dos elétrons. A energia eletrônica,

$$\varepsilon_{el} = \varepsilon_{el}(\{\vec{R}_A\}), \quad (3.16)$$

depende parametricamente das coordenadas nucleares, o que significa que diferentes configurações nucleares produzem diferentes funções de onda eletrônica,  $\Psi_{el}$ .

A energia total é dada por:

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{el} + V_{nn} \quad (3.17)$$

Uma vez resolvido o problema eletrônico, é possível obter uma solução para o movimento dos núcleos no mesmo formalismo. Como os elétrons se movem muito mais rapidamente que os núcleos, é razoável substituir as coordenadas eletrônicas do hamiltoniano (3.1) por

seus valores médios. Isso gera um hamiltoniano nuclear para o movimento dos núcleos no campo médio dos elétrons, dado por:

$$\begin{aligned}
H_{nu} &= T_n + \langle T_e + V_{en} + V_{ee} \rangle + V_{nn} \\
&= T_n + \varepsilon_{el}(\{\vec{R}_A\}) + V_{nn} \\
&= T_n + \varepsilon_{tot}(\{\vec{R}_A\}).
\end{aligned} \tag{3.18}$$

Assim, os núcleos, na aproximação de *Born-Oppenheimer*, movem-se com energia potencial obtida da solução do problema eletrônico mais a interação núcleo-núcleo. A solução da equação de Schrödinger para os núcleos,

$$H_{nu} \Psi_{nu} = \varepsilon \Psi_{nu}, \tag{3.19}$$

é  $\Psi_{nu} = \Psi_{nu}(\{\vec{R}_A\})$ .

A partir de agora, estaremos concentrados em determinar a solução do problema de N elétrons interagentes e, por economia de notação, deixaremos implícito o subscrito *el*. Na próxima seção, descreveremos as aproximações de Hartree e Hartree-Fock que nos permitirão tratar o problema de partículas interagentes como um problema de partículas independentes.

### 3.3 O Formalismo de Partícula Independente

Duas aproximações que nos permitem mapear o problema de partículas interagentes num problema de partículas independentes são as de Hartree e Hartree-Fock.

Na aproximação de Hartree, a função de onda total dos elétrons,  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ , é escrita como um produto simples de funções de onda de um elétron (orbitais)  $\psi_i(\vec{r}_i)$ :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_N(\vec{r}_N) \tag{3.20}$$

O valor esperado do hamiltoniano eletrônico  $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$  é determinado e minimizado em relação aos orbitais com a restrição  $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1$ . O processo de minimização  $\frac{\delta E}{\delta \psi_i} = 0$ , baseado em variações em  $\psi_i$ , leva às equações:

$$h_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \tag{3.21}$$

nas quais

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_i^{eff}(\vec{r}). \tag{3.22}$$

Essas equações são do tipo elétron independente, movendo-se em um potencial efetivo. Nesse formalismo, o autovalor correspondente ao hamiltoniano total,  $H$ , é simplesmente a soma das autoenergias dos orbitais de cada elétron,  $E = \sum_i \varepsilon_i$ .

A densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  é definida como:

$$n(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \quad (3.23)$$

onde o somatório é feito sobre todos os orbitais ocupados desse sistema hipotético de  $N$  elétrons não interagentes.

É possível obtermos um potencial efetivo,  $v_i^{eff}(\vec{r})$ , se considerarmos que a interação do elétron  $i$  com os demais elétrons é dada por uma aproximação de campo médio, isto é, se considerarmos que cada elétron interage com a distribuição eletrônica,  $|\psi_j|^2$ , de cada um dos demais elétrons:

$$v_i^{eff}(\vec{r}) = V_H - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}, \quad (3.24)$$

onde

$$V_H = \sum_j \int \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3.25)$$

é denominado potencial efetivo de Hartree e,

$$U_H = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (3.26)$$

é a energia de Hartree.

A teoria de Hartree com a função de onda escrita como em 3.20 é incompleta, pois não leva em consideração o fato de os elétrons serem férmions indistinguíveis devendo, portanto, obedecer ao princípio de exclusão de Pauli. A teoria de Hartree-Fock incorpora o princípio de exclusão, escrevendo a função de onda total do estado fundamental como um determinante de Slater.

$$\Psi(\{\vec{\omega}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{\omega}_1) & \phi_1(\vec{\omega}_2) & \dots & \phi_1(\vec{\omega}_N) \\ \phi_2(\vec{\omega}_1) & \phi_2(\vec{\omega}_2) & \dots & \phi_2(\vec{\omega}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{\omega}_1) & \phi_N(\vec{\omega}_2) & \dots & \phi_N(\vec{\omega}_N) \end{vmatrix}, \quad (3.27)$$



onde, agora,  $\phi_i(\vec{\omega}_j) = \psi_i(\vec{r}_j)\chi_i(\sigma_j)$  são os *spin-orbitais*, escritos como um produto de funções da posição,  $\psi_i(\vec{r}_j)$ , e da variável de *spin*,  $\chi_i(\sigma_j)$ .

Nesse ponto, é importante explicitarmos a variável de *spin*, porque o potencial efetivo deve depender do *spin* para levar em conta a interação de troca entre os elétrons. O termo  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  é apenas um fator de normalização. A função de onda deve ser escrita como em 3.27 para que seja anti-simétrica quando forem efetuadas trocas nas coordenadas de dois elétrons quaisquer [33].

O valor esperado do hamiltoniano eletrônico para a função de onda 3.27 é:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_i \int d\vec{r} d\vec{r}' \psi_i^*(\vec{r}) [T_e + V_{en}(\vec{r})] \psi_i(\vec{r}) + V_{nn} + U_H + U_x, \quad (3.28)$$

onde

$$U_H = \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma_i,\sigma_j} \int d\vec{r} d\vec{r}' \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') \quad (3.29)$$

é a energia de Hartree e,

$$U_x = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta_{\sigma_i,\sigma_j} \int d\vec{r} d\vec{r}' \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}') \quad (3.30)$$

é a energia de troca. Não há nenhum problema em incluir o termo de auto-interação em  $U_H$ ,  $i=j$ , pois o mesmo irá se cancelar com o termo correspondente em  $U_x$ . A inclusão desse termo  $i=j$  faz com que a soma sobre todos os orbitais resulte na densidade eletrônica.

A função de onda, escrita como um determinante de Slater, será uma boa escolha para representar o estado fundamental, caso forneça um mínimo para a energia eletrônica do sistema. Se aplicarmos o princípio variacional em 3.28, minimizando  $E$  com relação aos orbitais, obteremos a equação de *Hartree-Fock* [34], a saber:

$$h_i^{HF} \phi(\vec{\omega}_i) = \varepsilon_i \phi(\vec{\omega}_i), \quad (3.31)$$

com

$$h_i^{HF} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + v_i^{HF}(\vec{\omega}_i), \quad (3.32)$$

em que 3.32 é o operador de Hartree-Fock.

O potencial  $v_i^{HF}$  é a soma do termo local de Hartree,  $V_H$ , mais o termo não local de troca  $V_x^i$ :

$$v_i^{HF}(\vec{\omega}_i) = V_H + V_x^i \quad (3.33)$$

onde  $V_x^i$  é igual a:

$$V_x^i = - \sum_j \int d\vec{r}' \psi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}') \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \quad (3.34)$$

O potencial  $V_x$  define a interação de troca entre elétrons de *spin* paralelos. Para obtermos a correlação entre elétrons de *spins* opostos, devemos considerar funções de onda do sistema, que incluem mais de um determinante de Slater [34].

Efeitos de correlação são incluídos quando vários determinantes de Slater são levados em consideração na construção da função de onda. Neste caso, a teoria é limitada a sistemas pequenos, devido ao elevado número de coordenadas e custo computacional. Em virtude da complexidade do termo não local de troca,  $V_x$ , em cálculos de moléculas e sólidos, aproximações adicionais são necessárias. O primeiro operador simplificado que substituiu o operador de troca de Hartree-Fock,  $V_x$ , foi sugerido por Slater [35]:

$$V_{x\alpha} = -3\alpha \left[ \frac{3}{8\pi} n(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (3.35)$$

Essa expressão foi obtida considerando-se um gás de elétrons livres e é conhecida como aproximação  $X\alpha$ . A constante  $\alpha$ , incorporada na forma dessa função, é, em geral, escolhida de modo que a energia total,  $U_{x\alpha}$ , reproduza a energia total de Hartree-Fock em cálculos atômicos.

Cálculos modernos se baseiam em formalismos que transformam o problema de partículas interagentes num problema de partículas independentes, incorporando os efeitos de troca e correlação no potencial efetivo. Na próxima seção, descreveremos teoremas que nos permitirão considerar a densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  como variável, substituindo, assim, os  $3N$  graus de liberdade por apenas três.

## 3.4 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em 1964, P. Hohenberg e W.Kohn mostraram, pela primeira vez [36], que a densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ , definida na Eq.3.23, pode ser tratada como uma variável e todas as

propriedades do sistema podem ser consideradas funcionais <sup>†</sup> únicos da densidade do estado fundamental.

A DFT é baseada em dois importantes teoremas, conhecidos como teoremas de Hohenberg-Kohn, a saber:

*Teorema 1: Para qualquer sistema de partículas interagentes, o potencial externo,  $v_{ext}(\vec{r})$ , é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ .*

*Teorema 2: Um funcional para a energia  $E[n]$  em termos da densidade  $n(\vec{r})$  pode ser definido válido para qualquer potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$ . A energia do estado fundamental é o mínimo global deste funcional e a densidade  $n(\vec{r})$ , que minimiza o funcional, é a densidade do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ .*

P. Hohenberg e W. Kohn mostraram, de modo muito simples, a validade desses teoremas e as provas estão descritas no apêndice A. Então, como  $n_0(\vec{r})$  determina unicamente  $v_{ext}(\vec{r})$ , a menos de uma constante, o hamiltoniano e, portanto, suas autofunções e propriedades podem ser determinados. Desde que  $\Psi(\vec{r})$  é um funcional de  $n_0(\vec{r})$ , as energias cinética e de interação elétron-elétron também o são. Portanto, podemos escrever um funcional para a energia total do seguinte modo:

$$E[n] = T[n] + U[n] + V_{ext}[n], \quad (3.36)$$

onde os três termos à direita da Eq.3.36 representam as energias cinética, de interação elétron-elétron e de interação dos elétrons com o potencial externo, respectivamente. A energia  $V_{ext}[n]$  é a energia de interação coulombiana entre os elétrons e os núcleos. O que sabemos até agora é que a densidade eletrônica do estado fundamental é, em princípio, suficiente para obtermos todas as propriedades do sistema, pois, de acordo com o segundo teorema de Hohenberg-Kohn, para qualquer densidade  $n'_0(\vec{r})$ , candidata ao estado fundamental, a energia total obtida representa um estado de energia superior à energia exata do estado fundamental. Logo, para várias densidades eletrônicas tentativas, a do estado fundamental é aquela que minimiza o funcional energia dado na Eq.3.36.

A próxima seção dedica-se a encontrar e discutir uma forma para os funcionais  $T[n(\vec{r})]$ ,  $U[n(\vec{r})]$  e  $V_{ext}[n(\vec{r})]$  que aparecem na Eq. 3.36 de modo exato.

---

<sup>†</sup>Um funcional é o mapeamento de uma função inteira,  $n(\vec{r})$ , resultando no número  $F[n]$ .

## 3.5 O Formalismo de Kohn-Sham

### 3.5.1 Funcional Energia

O potencial externo coulombiano devido aos núcleos é:

$$\hat{V}_{ext} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} = \sum_{i=1}^N v_{ext}^i, \quad (3.37)$$

em que

$$v_{ext}^i = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}. \quad (3.38)$$

A energia potencial  $V_{ext}[n(\vec{r})]$  pode ser determinada sem fazer nenhuma aproximação, calculando o valor esperado do operador escrito em 3.37,

$$V_{ext}[n(\vec{r})] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}). \quad (3.39)$$

O funcional energia cinética de  $N$  elétrons interagentes,  $T[n]$ , pode ser tratado em duas partes [26],

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n], \quad (3.40)$$

onde  $T_s[n]$  é a energia cinética de partículas não interagentes com densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  e  $T_c[n]$  é a energia cinética adicional devido à correlação entre os elétrons.

$T_s[n]$  pode ser expressado em termos dos orbitais de uma única partícula,  $\psi_i(\vec{r})$ , de um sistema não interagente com densidade  $n(\vec{r})$ ,

$$T_s[\{\psi_i[n]\}] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}), \quad (3.41)$$

porque, para partículas não interagentes, a energia cinética total é simplesmente a soma das energias cinéticas individuais. Escrevendo  $T_s[n]$  como na Eq. 3.41, concluímos que esse termo não é um funcional explícito da densidade  $n(\vec{r})$ , e sim um funcional do conjunto de orbitais  $\{\psi_i[n]\}$  ocupados que, por sua vez, são funcionais de  $n(\vec{r})$ .

Do mesmo modo, o funcional  $U[n(\vec{r})]$  pode ser dividido em duas contribuições,

$$U[n] = U_H[n] + (U[n] - U_H[n]), \quad (3.42)$$

onde

$$U_H = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.43)$$

é a energia de Hartree obtida, considerando-se que um elétron se move num potencial efetivo devido a todos os outros elétrons (aproximação de campo médio). O termo  $(U[n] - U_H[n])$  é desconhecido e representa o que deve ser acrescentado a  $U_H[n]$  para obtermos a exata energia de interação elétron-elétron.

Após esses apontamentos, podemos escrever a Eq. 3.36 da seguinte forma:

$$E[n] = T_s[\{\psi_i[n]\}] + U_H[n] + V_{ext}[n] + E_{xc}[n], \quad (3.44)$$

onde

$$E_{xc}[n] = T_c[n] + U[n] - U_H[n] \quad (3.45)$$

é denominada energia de troca e correlação. Essa energia pode ser interpretada como a soma de duas contribuições:

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n]. \quad (3.46)$$

O termo  $E_x[n]$  aparece devido ao princípio de exclusão de Pauli, que diz que elétrons de mesmo *spin* tendem a repelir uns aos outros; e o termo  $E_c[n]$  é a contribuição devido às correlações quânticas. Dessa forma, apesar de estarmos assumindo que o potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$  é independente do *spin* (as interações spin-órbita são desprezadas), o potencial de interação elétron-elétron deve depender do *spin* para fornecer a correta densidade eletrônica. Nesse caso, daqui em diante, onde aparecer  $n$  subtende-se  $n = n(\sigma, \vec{r})$ . As energias de troca  $E_x[n]$  e correlação  $E_c[n]$  representam o que devemos acrescentar aos termos  $U_H[n]$  e  $T_s[\{\psi_i[n]\}]$ , respectivamente, para obtermos o exato funcional  $E[n]$ .

O único termo que não conhecemos é a energia de troca e correlação  $E_{xc}[n]$ , que é, para muitos sistemas, muito menor que  $T_s[\{\psi_i[n]\}]$ ,  $U_H[n]$  e  $V_{ext}[n]$ . Assim, esperamos que as aproximações simples que iremos fazer para determinar o funcional  $E_{xc}[n]$  gerem resultados realísticos para  $E[n]$ .

Na próxima seção, obteremos as equações de Kohn-Sham, minimizando o funcional  $E[n]$  em relação a densidade  $n(\sigma, \vec{r})$ , a fim de obtermos a densidade do estado fundamental  $n_0(\sigma, \vec{r})$ .

### 3.5.2 Equações de Kohn-Sham

O funcional energia, escrito explicitamente em termos das formas dos funcionais que discutimos na seção anterior, é:

$$E[n] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) + E_{xc}[n] \quad (3.47)$$

A energia do estado fundamental é encontrada através do método variacional, isto é, fazendo  $\delta E[n] = 0$  quando são realizadas pequenas variações arbitrárias em  $n(\vec{r})$ , sujeita à restrição de ortonormalidade  $\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij}$ . Utilizando o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, o problema se resume em encontrar os extremos de  $L[n]$  dado por:

$$L[n] = E[n] - \sum_i \varepsilon_i \left( \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} - 1 \right), \quad (3.48)$$

onde  $\varepsilon_i$  são os multiplicadores de Lagrange. Para isso, aplicamos a definição de derivada funcional [37] para realizar o cálculo de  $\delta L / \delta \psi_i^*(\vec{r}) = 0$ , descrito no apêndice B, e obter as seguintes equações de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (3.49)$$

com  $i=1,2,\dots,N$ . Note que as equações de Kohn-Sham são análogas à equação de Schrödinger de uma partícula,

$$H_{KS} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (3.50)$$

onde

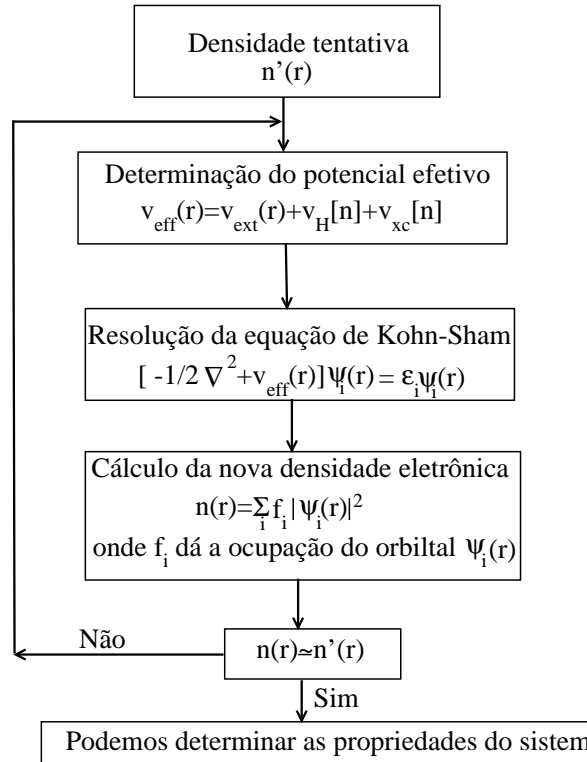
$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff} \quad (3.51)$$

é denominado hamiltoniano de Kohn-Sham e,

$$v_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}, \quad (3.52)$$

é o potencial efetivo do sistema.

A equação de Kohn-Sham é resolvida auto-consistentemente, isto é, partimos de uma densidade eletrônica inicial e obtemos o hamiltoniano de Kohn-Sham, que é diagonalizado para a obtenção dos autovalores  $\varepsilon_i$  e autofunções  $\psi_i(\vec{r})$ . Uma nova densidade eletrônica é obtida e o processo continua até que a convergência seja alcançada. Diferentes critérios de convergência podem ser adotados, tais como convergência na energia ou na densidade eletrônica. Uma representação esquemática da busca de uma solução auto-consistente da equação de Kohn-Sham é dada na Fig.3.1.



**Figura 3.1:** Ciclo auto-consistente da solução da equação de Kohn-Sham: a densidade de entrada (ou tentativa) e a densidade de saída, resultante da solução da eq. de Kohn-Sham, são representadas por  $n'(\vec{r})$  e  $n(\vec{r})$ , respectivamente.

Combinando as Eqs.3.47 e 3.49 e considerando que  $\langle \Psi_j | \Psi_i \rangle = \delta_{ij}$ , é possível mostrar que:

$$E[n_0] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n_0(\vec{r}) n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n_0] - \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} n_0(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.53)$$

A diferença entre  $E[n_0]$  e  $\sum_i^N \varepsilon_i$  se deve às interações entre os elétrons. Se o problema real fosse o de partículas não interagentes, o somatório dos autovalores de Kohn-Sham,  $\varepsilon_i$ , corresponderia à correta energia do estado fundamental. A energia obtida a partir da Eq.3.53 é exata, uma vez que nenhuma aproximação foi realizada até agora na obtenção

dos termos à direita da Eq.3.51.

O sucesso da DFT em cálculos de estrutura eletrônica se deve ao formalismo de Kohn-Sham, pois, como demonstrado, ele nos permite substituir o problema de muitos corpos correlacionados por um problema auxiliar de partículas independentes. O grande *ansatz* de Kohn e Sham foi supor que a densidade do estado fundamental do sistema de elétrons interagentes possa ser expressa como a exata densidade do estado fundamental do sistema de elétrons não interagentes.

A seguir, descreveremos as aproximações LDA e GGA para o funcional  $E_{xc}[n]$ , muito usadas nos cálculos de estrutura eletrônica, pois, como citado anteriormente, não conhecemos exatamente qual é a energia devido às interações de troca e correlação entre os elétrons.

### 3.6 Aproximações LDA e GGA para o funcional de troca e correlação

A aproximação LDA (*local density approximation*) para o funcional de troca e correlação é muito usada em cálculos de estrutura eletrônica e fornece bons resultados para sólidos cuja densidade  $n(\vec{r})$  varia lentamente nas vizinhanças de  $\vec{r}$ . Essa aproximação assume que a energia de troca e correlação por elétron no ponto  $\vec{r}$ ,  $\epsilon_{xc}(\vec{r})$ , é igual à energia de troca e correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons interagentes que tenha a mesma densidade  $n(\vec{r})$  em  $\vec{r}$ , de tal maneira que:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{xc}[n]n(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.54)$$

e

$$\mu_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} = \frac{d}{dn}(\epsilon_{xc}[n]n(\vec{r})). \quad (3.55)$$

A energia de troca e correlação por elétron,  $\epsilon_{xc}[n]$ , é obtida a partir de cálculos de Monte Carlo [46].

Substituindo a Eq.3.55 na Eq.3.53, ficamos com:

$$E[n_0] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n_0(\vec{r})n_0(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(\vec{r})[\epsilon_{xc}[n] - \mu_{xc}[n]]d\vec{r}. \quad (3.56)$$

Mas qualquer sistema real é espacialmente não homogêneo e, a fim de melhorarmos a aproximação para o funcional  $E_{xc}[n]$ , é interessante incluirmos alguma informação sobre



a taxa de variação de  $n(\vec{r})$  em relação a  $\vec{r}$ . A aproximação GGA (*generalized gradient approximation*) propõe a seguinte forma para o funcional de troca e correlação:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d\vec{r} f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})), \quad (3.57)$$

onde substituímos a Eq.3.54 por uma função que dependa não só de  $n(\vec{r})$ , como também do gradiente de  $n(\vec{r})$ . A escolha da função  $f(n(\vec{r}), (\vec{r}))$  define diferentes GGAs. Atualmente, o GGA mais popular entre os físicos é o PBE, funcional proposto em 1996 por Perdew, Burke and Ernzerhof [38].

A próxima seção dedica-se a descrever um método para resolver a equação diferencial de Kohn-Sham, expandindo os orbitais eletrônicos em uma base de funções atômicas.

### 3.7 Método LCAO para funções de base

A expansão das autofunções,  $\Psi_j(\vec{r})$ , em um conjunto de funções de base, permite-nos transformar as equações de Kohn-Sham, que são íntegro-diferenciais, em uma equação algébrica, que pode ser resolvida por métodos básicos de diagonalização de matrizes. Um tipo de construção de funções de base muito usual em cálculo da estrutura eletrônica de sólidos é *linear combination of atomic orbital* (LCAO), que descreveremos a seguir.

É sabido que qualquer função de onda  $\Psi_j$  de um sólido, cujas células unitárias têm simetria translacional, satisfazem ao teorema de Bloch [39]:

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \Psi_j(\vec{k}, \vec{r}), \quad (3.58)$$

onde  $\vec{R}$  é um vetor da rede e  $\vec{k}$  é o vetor de onda. A função de Bloch tem a mesma simetria translacional da rede, é delocalizada no sólido e tem a forma de uma onda plana viajante. Para cada  $\vec{k}$  existe um conjunto de autofunções, cada uma representando um orbital cristalino, e um conjunto discreto de autovalores  $E_j(\vec{k})$ . Como  $\vec{k}$  varia continuamente em um determinado intervalo de valores, cada nível  $j$  é representado por uma faixa de energias (banda).

No método LCAO é considerado um potencial cristalino forte, tal que um elétron capturado pelo íon durante seu movimento pela rede fica orbitando ao redor deste único íon antes de ir ou tunelar para o próximo íon. A função de onda para um potencial cristalino forte é essencialmente um orbital atômico, mas influenciado pelos outros átomos. Neste método, uma forma funcional que satisfaz ao teorema de Bloch, Eq.3.58, é:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_n) \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n), \quad (j = 1, \dots, M). \quad (3.59)$$

Nessa expressão,  $\varphi_j$  é uma função de onda localizada ou centrada no  $n$ -ésimo átomo, o somatório é sobre todos os átomos da rede e  $M$  é o número de funções de Bloch para um dado  $\vec{k}$ . Como o potencial iônico é forte, cada orbital atômico é fortemente localizado ao redor de um íon, observando-se apenas um pequeno *overlap* entre funções atômicas na região interatômica. Portanto, em muitos sistemas é suficiente considerar apenas interações entre os primeiros vizinhos.

A autofunção do sólido  $\Psi_i(\vec{k}, \vec{r})$  pode ser expressada como uma combinação linear de funções de Bloch:

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j=1}^M C_{ij}(\vec{k}) \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}), \quad (i = 1, \dots, M) \quad (3.60)$$

onde  $C_{ij}(\vec{k})$  são os coeficientes a serem determinados.

A função de onda  $\Psi_i(\vec{k}, \vec{r})$  também satisfaz ao teorema de Bloch e a soma é sobre os orbitais de Bloch com mesmo valor de  $\vec{k}$ . O  $i$ -ésimo autovalor  $E_i(\vec{k})$ , como função de  $\vec{k}$ , é dado por:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}. \quad (3.61)$$

Substituindo a Eq.3.60 na Eq.3.61, temos:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{jj'}^M C_{ij}^* C_{ij'} H_{jj'}(\vec{k})}{\sum_{jj'}^M C_{ij}^* C_{ij'} S_{jj'}(\vec{k})}, \quad (3.62)$$

onde

$$S_{jj'} = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle \quad (3.63)$$

é a matriz *overlap* e

$$H_{jj'} = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle. \quad (3.64)$$

$S(\vec{k})$  e  $H(\vec{k})$  são matrizes de dimensão  $M \times M$ , pois  $j, j' = 1, \dots, M$ .

Para um dado valor de  $\vec{k}$ , aplicamos o princípio variacional, minimizando  $E_i(\vec{k})$  em relação a  $C_{ij}^*$ ,

$$\frac{\partial E_i(\vec{k})}{\partial C_{ij}^*} = 0 \quad (3.65)$$

e obtemos

$$\sum_{j'}^M H_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = E_i(\vec{k}) \sum_{j'}^M S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'}. \quad (3.66)$$

A equação 3.66 representa um sistema de equações que pode ser escrito na forma matricial do seguinte modo:

$$HC_i = E_i(\vec{k}) SC_i, \quad (3.67)$$

onde  $C_i$  é o vetor coluna:

$$C_i = \begin{bmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ C_{i3} \\ \vdots \\ C_{iM} \end{bmatrix}. \quad (3.68)$$

O sistema de equações dado na Eq.3.67 tem solução diferente da trivial apenas quando

$$\det [H - ES] = 0. \quad (3.69)$$

A Eq.3.69 é denominada equação secular e fornece todos os autovalores  $E_i(\vec{k})$  para um dado  $\vec{k}$ . Finalmente, substituindo os valores de  $E_i(\vec{k})$  na Eq.3.66, os coeficientes  $C_i(\vec{k})$  são determinados.

Portanto, a resolução da equação de Kohn-Sham pode ser realizada com sucesso, expandindo as funções  $\Psi_i(\vec{r})$  como uma combinação linear de orbitais atômicos  $\Phi_i(\vec{r})$ .

Na próxima seção, descreveremos a teoria de pseudopotencial, a qual possibilita-nos fazer uma outra aproximação que visa tornar o método *ab initio* aplicável a sistemas maiores.

## 3.8 Teoria do Pseudopotencial

É possível distinguir duas regiões atômicas em cálculos de estrutura eletrônica de moléculas e sólidos: a região de caroço e a região de valência. A primeira é formada pelo núcleo e pelos elétrons fortemente ligados (elétrons de caroço) e a segunda pelos elétrons de valência. Os orbitais de caroço são muito localizados com pequeno *overlap* com as autofunções dos elétrons de átomos vizinhos, não ocorrendo interação significativa entre

eles. Os estados de caroço sentem a presença de átomos vizinhos apenas indiretamente via deformação dos orbitais de valência. Portanto, a forma dos orbitais de caroço permanecem quase inalteradas em diferentes ambientes químicos <sup>‡</sup> e somente os elétrons de valência participam das ligações químicas. Assim, a equação de *Schrödinger* pode ser resolvida apenas para os elétrons de valência, levando-se em consideração a presença dos elétrons de caroço, substituindo o potencial externo devido aos núcleos pelo pseudopotencial (PS) de caroço.

O PS leva em consideração a ortogonalidade entre os estados de caroço e os estados de valência em sua formulação primordial, que surgiu a partir do método de ondas planas ortogonalizadas [40] de Herring, no qual as funções de onda de valência apresentam a seguinte forma:

$$|\Psi_k^v\rangle = |\Phi_k^v\rangle - \sum_c |\Psi_k^c\rangle \alpha_{cv} \quad (3.70)$$

com  $\alpha_{cv} = \langle \Psi_k^c | \Phi_k^v \rangle$ . O suave pseudoestado de valência,  $|\Phi_k^v\rangle$ , pode ser bem descrito por uma expansão com poucas ondas planas e a parte de caroço,  $-\sum_c |\Psi_k^c\rangle \alpha_{cv}$ , é escrita como uma combinação de estados de caroço,  $|\Psi_k^c\rangle$ .

As autofunções de caroço e de valência satisfazem à equação de *Schrödinger*:

$$H|\Psi^i\rangle = E_i|\Psi^i\rangle \quad (3.71)$$

com  $i = c, v$ . Aplicando-se H em  $|\Psi_k^v\rangle$ , obtemos:

$$H(|\Phi_k^v\rangle - \sum_c |\Psi_k^c\rangle \alpha_{cv}) = E_k^v(|\Phi_k^v\rangle - \sum_c |\Psi_k^c\rangle \alpha_{cv}) \quad (3.72)$$

que pode ser escrita como:

$$H'|\Phi_k^v\rangle = E_k^v|\Phi_k^v\rangle \quad (3.73)$$

onde,

$$H' = H + \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c| \quad (3.74)$$

Lembrando-se que:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V \quad (3.75)$$

---

<sup>‡</sup>Existem poucas situações nas quais os estados de caroço são diretamente afetados, como é o caso do orbital 1s do lítio na molécula LiF, não sendo possível aplicar o conceito de Pseudopotencial.

onde  $V$  é o potencial original, obtemos:

$$H' = -\frac{1}{2}\nabla^2 + (V + \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c|). \quad (3.76)$$

Nessa formulação, Phillips e Kleinman [41] consideraram o PS como:

$$V^{PS} = (V + \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c|) \quad (3.77)$$

que representa a soma do potencial  $V$  de caráter atrativo com o potencial repulsivo,  $\sum_c (E_k^v - E_k^c) |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c|$ . Assim, o potencial repulsivo cancela parcialmente o potencial atrativo, levando a um pseudopotencial “fraco”. Desse modo, obtém-se o auto-valor exato  $E_k^v$  de forma mais simples, através de uma hamiltoniana modificada  $H'$ , uma pseudo-função de onda suave e um pseudopotencial fraco, resolvendo-se a equação 3.73.

O conceito de PS pode ser aplicado no formalismo da DFT de Kohn-Sham para reproduzir os mesmos cálculos do problema real (que leva em conta todos os elétrons). Nesse contexto, o PS deve reproduzir autovalores de valência idênticos aos autovalores reais. Além disso, na região de valência, as pseudo-funções de onda (PFO) devem ser iguais às funções de onda reais (FOR). Já na região de caroço, a PFO pode ser diferente da FOR.

Considere a seguinte forma para a FOR da camada de valência  $n$ :

$$\Phi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.78)$$

onde  $Y_{lm}$  são os harmônicos esféricos e  $R_{nl}$  é a função de onda atômica radial. Essa forma implica um potencial esfericamente simétrico que é obtido convenientemente, fazendo-se uma média esférica no caso de camadas abertas. A correspondente PFO deve ter a mesma forma da FOR e, conseqüentemente, o PS deve ser esfericamente simétrico, tal que a equação de *Schrödinger* de uma partícula para a PFO é escrita como:

$$\left\{ -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + V^{PS}(r) \right\} r R_{nl}^{PS} = \varepsilon_{nl} r R_{nl}^{PS}(r) \quad (3.79)$$

no qual  $V^{PS}(r)$  é o PS efetivo. Para um dado  $\ell$ , a solução de energia mais baixa desta equação diferencial radial é sem nó. Para que seja possível reproduzir PFO sem nó, é necessário construir um PS para cada  $\ell$  <sup>§</sup>. Conseqüentemente, o PS atômico total consiste de várias componentes, uma para cada momento angular presente no espaço de valência.

---

<sup>§</sup>Um único  $V(r)$  gera apenas uma função sem nó em um certo intervalo de energia. Então, para gerar várias funções sem nó no mesmo intervalo de energia, é necessário ter um PS para cada  $\ell$ .

O PS efetivo para cada  $\ell$  é obtido invertendo-se a equação 3.79:

$$V_\ell^{PS}(r) = \varepsilon_\ell - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_\ell^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r R_\ell^{PS}(r)] \quad (3.80)$$

Existe uma variedade de esquemas para a explícita construção do PS. No contexto da DFT, o conceito mais usado é o PS de norma conservada [47, 42]. As condições essenciais para a determinação do PS de norma conservada para cada momento angular  $\ell$  são:

1. Os auto-valores de energia do problema real devem ser iguais aos correspondentes pseudo auto-valores de valência.
2. A FOR deve ser igual à PFO de valência para  $\vec{r} > \vec{R}_c$ .
3. A derivada logarítma da FOR deve ser igual à derivada logarítma da PFO em  $\vec{r} = \vec{R}_c$ .
4. A carga do problema real e a carga do caroço devem ser iguais dentro da região de raio  $\vec{R}_c$ .

Nas condições supracitadas,  $R_c$  (raio de corte) é o raio da região com distribuição de carga esfericamente simétrica que estamos considerando como caroço. As condições 1 e 2 implicam um PS igual ao potencial real, fora da região de caroço, uma vez que o potencial é unicamente determinado pelas auto-funções. A condição 3 implica em funções de onda  $R_\ell(r)$  e derivadas radiais  $R'_\ell(r)$  contínuas em  $R_c$ . A derivada logarítmica  $D_\ell(\varepsilon, r)$  adimensional é definida por:

$$D_\ell(\varepsilon, r) = r \frac{R'_\ell(\varepsilon, r)}{R_\ell(\varepsilon, r)} = r \frac{d}{dr} \ln[R_\ell(\varepsilon, r)]. \quad (3.81)$$

Dentro da região de caroço, o PS e as PFO diferem do potencial real e da FOR, mas a condição 4 implica a mesma carga,

$$Q_\ell = \int_0^{R_c} dr r^2 |R_\ell^{PS}(r)|^2 = \int_0^{R_c} dr r^2 |R_\ell(r)|^2 \quad (3.82)$$

Isso significa que a carga total na região de caroço é correta, o que implica corretas PFO e PS fora da região de raio  $R_c$ , uma vez que o potencial externo a uma simetria esférica de carga depende apenas da carga que está dentro da esfera (teorema da Gauss). Consequentemente, apenas a forma do PS na região de caroço deve ser determinada.

Existem diferentes procedimentos para a construção do PS na região de caroço, dentre os quais o mais usado é a aproximação de Troullier-Martins [49]. Nessa aproximação, a PFO na região de caroço é dada por:

$$R_\ell^{PS}(r) = r^\ell \exp[p(r)], \quad (3.83)$$

onde  $p(r)$  é um polinômio da seguinte forma  $p(r) = (c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12})$ . Os diversos parâmetros  $c_i$  são ajustados para se ter continuidade da PFO e suas quatro primeiras derivadas, assim como PFO de norma conservada. Os PS construídos com estas PFO, através da inversão da equação 3.79, são suaves e permitem uma rápida convergência em cálculos de energias totais em moléculas e sólidos.

O PS é determinado em um cálculo atômico para uma configuração atômica de referência. Como este PS atômico será usado em diferentes ambientes químicos, deve-se subtrair as interações entre os elétrons de valência para se ter uma boa transferabilidade, uma vez que essas interações diferem a depender de o sistema ser monoatômico ou poliatômico. Logo,

$$V_{ion,\ell}^{PS}(r) = V^{PS}(r) - [V_H^{PS} + V_{xc}^{PS}(r)] \quad (3.84)$$

onde  $V_{ion,\ell}^{PS}(r)$  é o potencial devido ao caroço e  $V_H^{PS}$  e  $V_{xc}^{PS}$  são interações de Hartree e troca e correlação, respectivamente, para os elétrons de valência.

Para cada átomo do sistema poliatômico existe um correspondente PS,  $V_{ion,\ell}^{PS}(r)$ , representando os estados de caroço e o núcleo deste átomo em particular. O PS cristalino ou molecular é, então, obtido pela superposição linear de todos PS atômicos.

No contexto da DFT, a variável básica é a densidade de partícula,  $n(r)$ , que pode ser escrita como a soma das densidades de caroço e valência,  $n(r) = n_c(r) + n_v(r)$ . A energia total do sistema eletrônico, antes um funcional da densidade total de partículas, agora é escrita como um funcional da densidade de valência apenas:

$$E_{tot}[n_v] = \int V_{ion}^{PS}(\vec{r})n_v(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n_v(\vec{r})n_v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n_v] + T[n_v], \quad (3.85)$$

onde o primeiro termo é a energia de interação entre o caroço e a densidade de valência, o segundo e o terceiro termos representam a energia de interação entre os elétrons de valência e o último termo é a energia cinética dos elétrons de valência. Quando a aproximação de corpo rígido é usada [43], a energia devido somente à densidade de carga do caroço é uma constante e, portanto, é omitida na expressão 3.85. Essa aproximação não levará a erros

significativos se as cargas de valência e de caroço estiverem bem separadas, pois  $E_{xc}[n]$  poderá ser decomposto em  $E_{xc}[n_c] + E_{xc}[n_v]$ . No entanto, se houver sobreposição das cargas de valência e de caroço,  $E_{xc}[n]$  não poderá ser decomposto e a energia de troca e correlação da densidade de caroço não será uma constante aditiva na energia total. Nesse caso, deve-se fazer uma correção de caroço [44], obtendo-se o seguinte PS de caroço:

$$V_{ion,\ell}^{PS}(r) = V^{PS}(\vec{r}) - V_H[n_v(\vec{r})] - V_{xc}[n_c(\vec{r}) + n_v(\vec{r})], \quad (3.86)$$

isto é, o potencial de troca e correlação da densidade total de partícula de um sistema atômico de referência deve ser removido na determinação do PS iônico para que este termo seja depois calculado com a densidade própria de partícula do sistema em questão.

É usual separar o pseudo-potencial iônico  $V_{l,ion}^{PS}(r)$  em um termo local (independente de  $l$ ) e um termo não local:

$$V_{l,ion}^{PS}(r) = V_{local}^{PS}(r) + \delta V_l^{PS}(r). \quad (3.87)$$

Fora da região de caroço, o pseudopotencial iônico deve ser igual a  $\frac{-Z_{ion}}{r}$ , uma vez que o pseudo-potencial deve ser igual ao potencial do problema real para  $r > R_c$ . Nesse caso,  $\delta V_l(r) = 0$  para  $r > R_c$ . O pseudo-potencial iônico é semi-local e pode ser representado na forma de um operador semi-local:

$$\hat{V}_{ion}^{PS} = V_{ion,local}^{PS}(r) + \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \delta V_l^{PS}(r) \langle Y_{lm}|, \quad (3.88)$$

onde  $Y_{lm}(\theta, \phi) = P_l(\cos\theta) \exp(im\phi)$ .

Kleinman e Bylander mostraram [48] que o efeito do potencial semi-local  $\delta V_l^{PS}(r)$  pode ser substituído, com boa aproximação, pelo operador não local  $\delta \hat{V}_{NL}$  de modo que

$$\hat{V}_{ion}^{PS} = V_{ion,local}^{PS}(r) + \delta \hat{V}_{NL}, \quad (3.89)$$

onde

$$\delta \hat{V}_{NL} = \sum_{lm} \frac{|\Psi_{lm}^{PS} \delta V_l^{PS}\rangle \langle \delta V_l^{PS} \Psi_{lm}^{PS}|}{\langle \Psi_{lm}^{PS} | \delta V_l^{PS} | \Psi_{lm}^{PS} \rangle}. \quad (3.90)$$

As funções  $\langle \delta V_l^{PS} \Psi_{lm}^{PS} |$  são projetores que atuam sobre uma autofunção do seguinte modo:

$$\langle \delta V_l^{PS} \Psi_{lm}^{PS} | \Psi \rangle = \int dr \delta V_l^{PS}(r) \Psi_{lm}^{PS} \Psi(r). \quad (3.91)$$



Portanto, os elementos de matriz requerem apenas produtos de operações de projeção,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | \hat{V}_{ion}^{PS} | \Psi_j \rangle &= \langle \Psi_i | V_{ion,local}^{PS}(r) | \Psi_j \rangle \\ + \sum_{lm} \langle \Psi_i | \Psi_{lm}^{PS} \delta V_l^{PS} \rangle &\frac{1}{\langle \Psi_{lm}^{PS} | \delta V_l^{PS} | \Psi_{lm}^{PS} \rangle} \langle \delta V_l^{PS} \Psi_{lm}^{PS} | \Psi_j \rangle \end{aligned} \quad (3.92)$$

e há uma economia de tempo computacional.

### 3.9 Implementação do método *ab-initio*

O objetivo desta seção é mostrar como todas as aproximações discutidas anteriormente são implementadas no cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais de sólidos, a partir do método *ab initio*<sup>¶</sup>[50].

A primeira aproximação que fizemos foi a de *Born-Oppenheimer* a fim de desacoplar os movimentos eletrônicos e nuclear. Isso nos permitiu considerar o movimento dos elétrons como um gás de elétrons interagentes submetidos a um potencial externo,  $v_{ext}(\vec{r})$ , devido aos núcleos. No formalismo de Kohn-Sham, foi possível substituir o problema de elétrons correlacionados por um problema de elétrons independentes, ficando apenas com o termo de troca e correlação desconhecido, para o qual foram propostas as aproximações LDA e GGA. De posse da teoria do pseudopotencial, passamos, então, a considerar apenas os elétrons de valência e o potencial externo foi substituído por pseudopotenciais.

Assim, as equações de Kohn-Sham 3.49 podem agora ser escritas como,

$$\begin{aligned} [-\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_A V_{local}^{PS}(\vec{r} - \vec{R}_A) + \delta\hat{V}_{NL}(\vec{r} - \vec{R}_A) + \\ \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{xc}[n]] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \end{aligned} \quad (3.93)$$

onde  $n(\vec{r})$  é a densidade eletrônica dos elétrons de valência, A é o índice do átomo que gera o pseudopotencial e  $\mu_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n}$ . Com o intuito de resolver numericamente a Eq.3.93, o próximo passo é expandir as funções de onda  $\psi_i$  numa base de pseudofunções de valência, obtidas na aproximação de pseudopotenciais. Mas, a fim de reduzir o alcance das pseudofunções base, precisamos estabelecer um raio de confinamento,  $r_{conf.}$ , na parte radial para diminuir o número de elementos das matrizes H e S. Isso provoca um acréscimo  $\delta\varepsilon_\ell$  na energia  $\varepsilon_\ell$  do pseudoorbital,  $\Phi_\ell^{PS}(\vec{r})$ , que é obtido, resolvendo:

$$[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V_{\ell,total}^{PS}(r)] r \Phi_\ell^{PS}(r) = (\varepsilon_\ell + \delta\varepsilon_\ell) r \Phi_\ell^{PS}(r). \quad (3.94)$$

<sup>¶</sup>O método é *ab initio* quando não envolve nenhum parâmetro. Neste caso o pseudo-potencial deve ser determinado a partir de cálculos teóricos.

A energia  $\varepsilon_\ell + \delta\varepsilon_\ell$  é escolhida de modo que  $\Phi_\ell^{PS}(r_{conf}) = 0$ , isto é, que o primeiro nó no pseudoorbital ocorra em  $r_{conf}$ . Usa-se o mesmo acréscimo de energia  $\delta\varepsilon_\ell$  para todos os átomos e para todo  $\ell$ , para que o efeito do confinamento seja semelhante para todos orbitais.

A base formada pelas pseudofunções,  $\Phi_\ell^{PS}(\vec{r})\Phi_{\ell m}(\theta, \phi)$ , é denominada SZ (*single-zeta*). Para tornar essa base, obtida em um sistema atômico, mais transferível, acrescentamos um termo radial para cada  $\ell$ , resultando em uma nova base denominada DZ (*double-zeta*). Essa transferibilidade pode aumentar se melhorarmos também a flexibilidade da parte angular. Isso é feito polarizando-se a pseudofunção atômica de valência que terá uma unidade de momento angular a mais que o máximo estado ocupado no átomo. A inclusão desta pseudofunção polarizada resulta numa base denominada DZP. Portanto, com a escolha de uma base conveniente, os estados eletrônicos  $\Psi_i$  podem ser expandidos,

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu i} \Phi_{\mu}(\vec{r} - R_A), \quad (3.95)$$

onde  $C_{\mu i}$  são os coeficientes da expansão e  $\mu = A\ell mn$ .

Finalmente, os autovalores e as auto-funções  $|\Psi_i\rangle$  podem ser determinados, resolvendo a equação secular para a obtenção dos coeficientes  $C_{\mu i}$ . Consequentemente, uma nova densidade eletrônica é obtida e o processo continua auto-consistentemente, como ilustrado na Fig.3.1.

A energia total do sólido é obtida da Eq.3.56 lembrando-se de acrescentar a energia de interação dos núcleos  $V_{nn}$ :

$$E_{total} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int n(\vec{r})[\varepsilon_{xc}[n] - \mu_{xc}[n]]d\vec{r} + V_{nn}. \quad (3.96)$$

A densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  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 Eq.3.96 envolve interações de longo alcance e, novamente, devemos evitar seu cálculo direto. Fazemos isso somando e subtraindo a energia eletrostática da densidade de referência  $n_0(\vec{r})$ :

$$E_{total} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int n(\vec{r})[\varepsilon_{xc}[n] - \mu_{xc}[n]]d\vec{r} + \\ + \frac{1}{2} \int \int \frac{n_0(\vec{r})n_0(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + [V_{nn} - \frac{1}{2} \int \int \frac{n_0(\vec{r})n_0(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}]. \quad (3.97)$$

O último termo entre colchetes é de curto alcance, sendo, portanto, apropriado para o desenvolvimento de nossos cálculos.

### 3.9.1 Teorema de Força de Hellman-Feynman

Antes de determinarmos as propriedades de interesse de um sólido, precisamos dispor da estrutura mais estável que o representa. Para tanto, definimos a célula unitária e a base de átomos, que reproduzem, no espaço, uma estrutura periódica. Uma densidade eletrônica é escrita como sendo a soma de densidades eletrônicas de átomos isolados. A equação de Kohn-Sham é resolvida a fim de obtermos as pseudofunções,  $\Psi_i^{PS}(\vec{r})$ , e os pseudo-autovalores,  $\varepsilon_i$ . Uma nova densidade eletrônica é determinada e a energia total do sólido é calculada a cada passo do processo auto-consistente a partir da Eq.3.97.

O movimento dos íons em um campo médio dos elétrons pode ser tratado por um hamiltoniano cujo potencial efetivo é a energia total dada na Eq.3.97. Desse modo, a força  $\vec{F}_A$  sobre o núcleo A é dada por:

$$\vec{F}_A = -\frac{dE}{d\vec{R}_A}. \quad (3.98)$$

As funções de onda eletrônicas dependem parametricamente das posições dos íons e a derivada total em 3.98 pode ser expandida:

$$\vec{F}_A = -\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_A} - \sum_i \frac{\partial E}{\partial \Psi_i} \frac{d\Psi_i}{d\vec{R}_A} - \sum_i \frac{\partial E}{\partial \Psi_i^*} \frac{d\Psi_i^*}{d\vec{R}_A} \quad (3.99)$$

É fácil mostrar que, quando a função de onda eletrônica é um auto-estado do hamiltoniano, a soma dos dois últimos termos em 3.99 é zero. Isto porque  $\partial E / \partial \Psi_i^* = H\Psi_i = \lambda_i\Psi_i$  e esses dois termos podem ser escritos como:

$$\sum_i \left\langle \frac{\partial \Psi_i}{\partial \vec{R}_A} \middle| \lambda_i \Psi_i \right\rangle + \sum_i \left\langle \Psi_i \lambda_i \middle| \frac{\partial \Psi_i}{\partial \vec{R}_A} \right\rangle = \sum_i \lambda_i \frac{\partial}{\partial \vec{R}_A} \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = 0.$$

A última igualdade se justifica porque  $\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle$  é uma constante de normalização.

Portanto, quando cada  $\Psi_i$  é um auto-estado do hamiltoniano, a derivada parcial da energia total de Kohn-Sham, em relação à posição do íon A, resulta na força física real que atua sobre este íon. Esse resultado é conhecido como teorema de Hellman-Feynman.

Para que seja possível aplicar esse teorema, a função de onda eletrônica deve estar bem próxima da função de onda exata do estado fundamental, pois as diferenças entre essas

funções geram erros de primeira ordem no cálculo das forças. Assim, as forças sobre os íons só devem ser calculadas no último passo do ciclo auto-consistente de Kohn-Sham, quando a configuração eletrônica é aproximadamente a configuração do estado fundamental. No fim de cada ciclo auto-consistente, cada íon é deslocado na direção da força resultante que atua sobre ele e a energia total do sistema eletrônico é calculada novamente. O processo continua até que a força residual sobre cada íon seja menor que uma tolerância pré-estabelecida <sup>||</sup>.

A princípio, deveria existir um termo adicional na Eq.3.99 para representar a derivada das funções da base em relação às posições dos íons. Essa contribuição à força sobre um íon é denominada correção de *Pulay* [54]. É possível mostrar que a correção de *Pulay* é nula quando as derivadas das funções de base pertencem ao espaço descrito pela própria base [55]. Para uma base formada de ondas planas, a derivada de cada função em relação às posições dos íons é zero e, conseqüentemente, as correções de *Pulay* são nulas. Daí uma vantagem de usar uma base de ondas planas. Se a correção de *Pulay* não é nula e não é levada em consideração, a força sobre cada íon não é igual à derivada parcial da energia total em relação à sua posição.

A partir do próximo capítulo apresentaremos os resultados obtidos no estudo da energética e propriedades eletrônicas e estruturais de uma fronteira de grão em grafeno e de grafeno topologicamente modificado, calculados com o programa SIESTA. O apêndice C relata como esse eficiente código computacional implementa a metodologia de primeiros princípios descrita neste capítulo.

---

<sup>||</sup>Estas forças não serão nulas, porque a função de onda do sistema eletrônico dificilmente será a exata função de onda do sistema fundamental.

# Capítulo 4

---

## Fronteiras de Grão em Grafeno

### 4.1 Introdução

Atualmente, o grafeno é sintetizado pelo método de esfoliação [18], que produz amostras de grafeno monocristalina, e pelo método de crescimento epitaxial sobre substratos metálicos [57] e de SiC [58]. Trabalhos recentes sobre grafeno crescido epitaxialmente observam, via *scanning tunneling microscopy* (STM), *atomic force microscopy* (AFM) e *scanning tunneling spectroscopy* (STS), a ocorrência de superestruturas que formam o padrão de *Moiré*. Padrão *Moiré* e superestruturas associadas ao empilhamento de folhas de grafeno e a ocorrência de fronteiras de grão (FGs) são tópicos de destaque na física de *highly oriented pyrolytic graphite* (HOPG) [27, 59, 60, 61, 67]. FGs são defeitos estendidos muito comuns em HOPG, devido ao seu caráter policristalino [67]. Para produção e aplicação em grande escala, é esperado que o grafeno seja sintetizado pelo método de crescimento epitaxial, gerando amostras de grafeno policristalino. Recentemente, tem-se especulado que uma fronteira de grão (FG) sobre folhas de grafeno é a principal fonte de perturbações de longo alcance em grafeno crescido sobre substrato de  $SiO_2$  [63]. Esse cenário aponta a relevância de se estudar as propriedades de FGs em grafeno.

O objetivo do presente capítulo é apresentar o estudo de primeiros princípios, no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade de Kohn-Sham, da energética e das propriedades eletrônicas e estruturais de FGs em grafeno. Uma FG foi detectada na superfície de HOPG, em 2002, por um grupo experimental [27], via STM. Esse grupo observou que a conexão entre dois grãos de diferentes orientações produzia uma série de defeitos na fronteira, seguindo um padrão periódico. Segundo eles, a fronteira é formada por uma repetição periódica de pares de pentágonos e heptágonos. Baseados em tal modelo, construímos estruturas com orientações relativas diferentes entre os grãos e realizamos cálculos de energia de formação, faixas de energia e densidade de estados (DOS). Observamos que esses defeitos introduzem várias ressonâncias nas vizinhanças do nível de Fermi, em um intervalo de energia no qual a DOS do grafeno é bastante suave, com densidade de estados nula no nível de Fermi, assim como no grafeno perfeito. O conceito de ressonância está no apêndice D. A estrutura de faixas de energia mostra que, para excitações de baixas energias, as faixas de valência e de condução se tocam no nível de Fermi em um ponto na primeira ZB diferente do usual ponto  $\vec{K}$  do grafeno e têm a forma

de um cone anisotrópico. Nossos cálculos também mostram que a energia de formação de uma FG em grafeno se comporta não monotonicamente com o ângulo da FG, devido à mudança na distribuição espacial e contribuições relativas das deformações angulares e de comprimento, associadas com a formação do defeito.

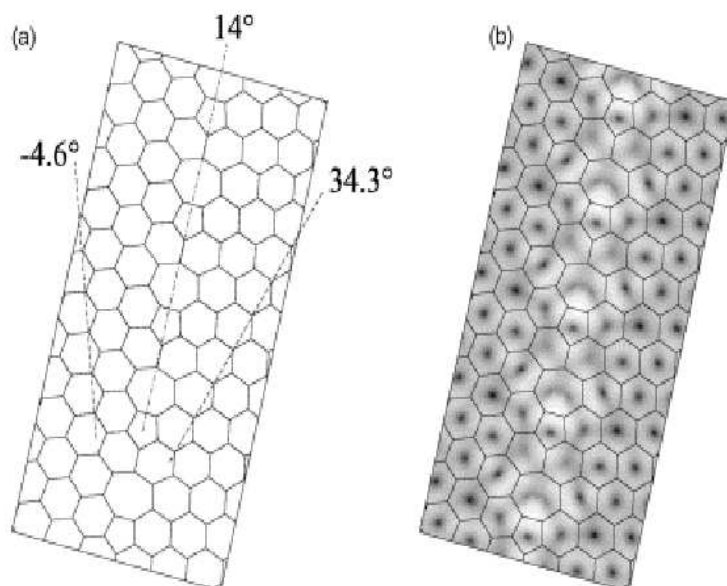
## 4.2 Metodologia

O estudo de FGs e defeitos topológicos em grafeno é realizado por cálculos de primeiros princípios. Fazendo a aproximação de *Born-Oppenheimer*, empregamos a DFT auto-consistente de Kohn-Sham com a aproximação do gradiente generalizado (GGA) para o funcional de troca e correlação. A base usada é uma *linear combination of atomic orbital double zeta plus polarization* (LCAO-DZP). Uma energia de corte (*Mesh Cutoff*) de 200 Ry é usada para a expansão de Fourier da densidade de carga. A interação de caroço-valência é descrita pelo pseudopotencial não local de norma conservada de *Troullier-Martins* com os projetores de *Kleinman-Bylander*. Um parâmetro chamado *Energy Shift* de 0.01 Ry é utilizado para definir os raios de corte para os orbitais da base, quantificando o aumento da energia sofrido pelos orbitais quando esses são confinados. A otimização da geometria atômica é obtida através do cálculo das forças sobre os núcleos. Assim, todas as geometrias foram relaxadas considerando que as forças remanescentes fossem menores que 0.02 eV/Å. Para cada estrutura, utilizamos um número de pontos-k no espaço recíproco de modo que a energia total esteja convergida dentro de uma tolerância de 1 meV/átomo. Para simular uma folha isolada, usamos supercélulas periódicas ao longo do plano de grafeno, envolvidas por uma região de vácuo de 33 Å, tal que a interação entre uma folha e sua imagem periódica é desprezada. Essa distância é bem maior que aquela entre duas camadas no grafite, que é da ordem de 3.4 Å. O código computacional utilizado é o SIESTA, que permite realizar cálculos de estrutura eletrônica de primeiros princípios de moléculas e sólidos. Para quantificarmos a energia elástica associada às deformações nos ângulos e comprimentos das ligações, relativas à folha de grafeno perfeita, utilizamos o modelo de *Keating* Harmônico [64], que será descrito na seção 4.2.

## 4.3 Motivação

Em 2002 P. Simonis et al. [27] publicou o artigo *STM study of a grain boundary in graphite*. Nesse trabalho foi observado que a conexão entre dois grãos de diferentes orientações, na superfície de uma amostra de HOPG, produzia uma série de defeitos na fronteira. As imagens evidenciaram um padrão periódico ao longo da fronteira, formado por pares de pentágonos e heptágonos. A Fig. 4.1 mostra a imagem obtida via STM e o modelo teórico proposto. Esse modelo foi otimizado utilizando-se um potencial com dependência

quadrática no comprimento das ligações entre os átomos e foi mantido plano durante o processo.

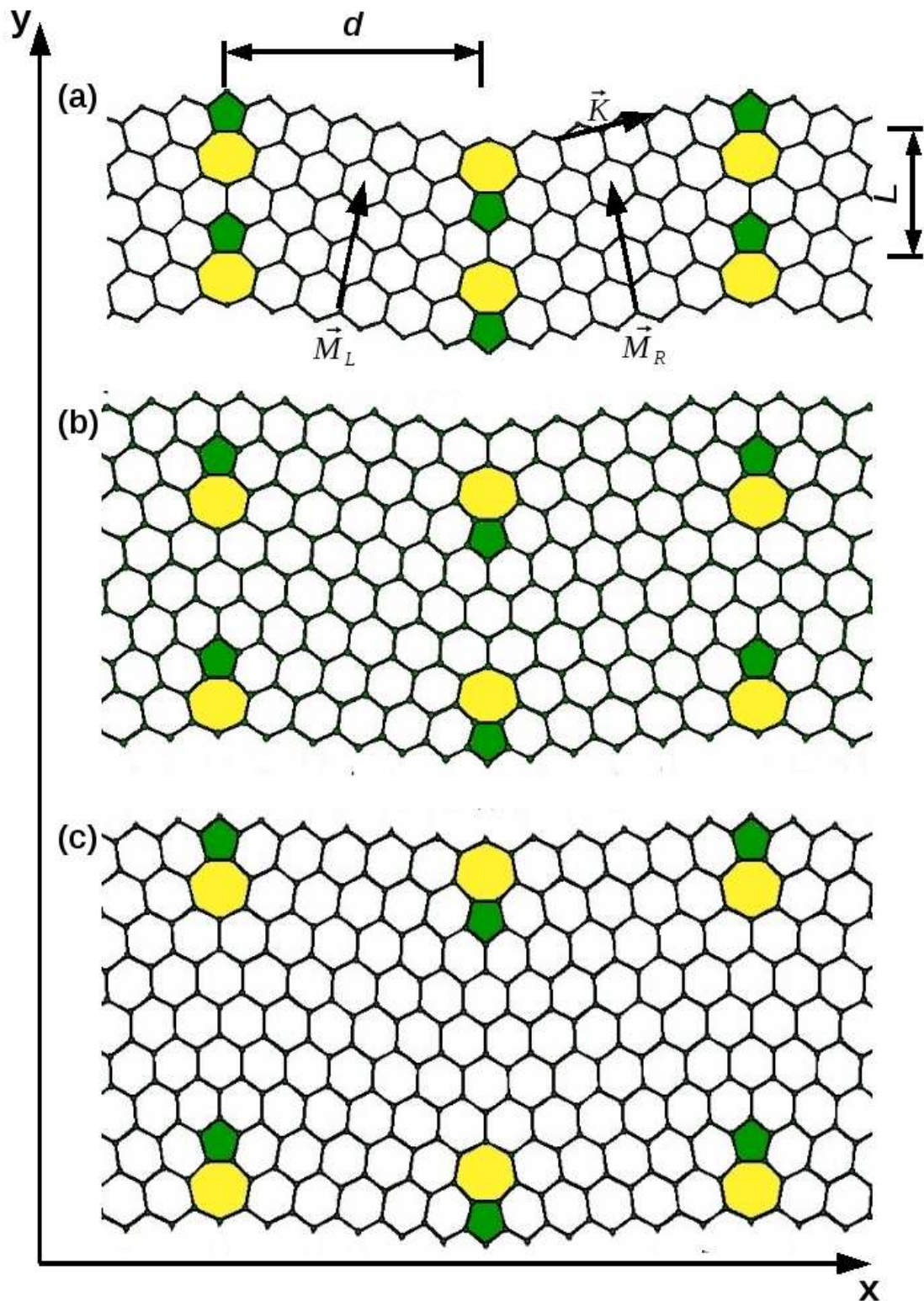


**Figura 4.1:** (a) Modelo atômico relaxado e (b) imagem STM da fronteira de grão em grafite.[27]

Motivados pelas imagens experimentais, passamos a propor diferentes estruturas para a FG em grafeno com o propósito de investigar as alterações provocadas na estrutura eletrônica desse material em sua forma policristalina. As estruturas diferem quanto à orientação relativa entre os grãos, dependendo do período de repetição dos pares de pentágonos e heptágonos na fronteira. Realizamos testes para obter a menor estrutura com fronteira isolada, isto é, com fronteiras vizinhas não interagentes. Os resultados serão apresentados nas próximas seções.

## 4.4 Propriedades Estruturais e a Energética

A peridiocidade ao longo do plano de grafeno requer que a supercélula contenha duas FGs de ângulos opostos (uma FG e a correspondente “anti-FG”), como mostra a figura 4.2. O valor experimental na referência [27] para a orientação relativa entre dois grãos é  $21^\circ$ , definido aqui pelo ângulo  $\theta$  entre os vetores  $\vec{M}_L$  e  $\vec{M}_R$ , desenhados, respectivamente, nos grãos adjacentes da esquerda e da direita da FG mostrada na Fig. 4.2(a). Esse modelo pode ser aplicado na construção de FGs com ângulos menores, adicionando-se linhas de hexágonos, ou seja, aumentando-se o período,  $L$ , dos pares de pentágonos e heptágonos ao



**Figura 4.2:** Geometrias das supercélulas das estruturas (a) FG1, (b) FG2 e (c) FG3. A orientação relativa entre dois grãos é definida pelo ângulo entre os vetores  $\vec{M}_L$  e  $\vec{M}_R$ . A distância entre duas fronteiras de grão na supercélula é  $d$  e  $L$  é o período de repetição dos pares de pentágonos e heptágonos ao longo da fronteira de grão.



**Tabela 4.1:** Parâmetros geométricos e energia de formação por unidade de comprimento  $E_f$  (em eV/Å) das supercélulas de FGs com  $N_a$  átomos.  $\theta$  é o ângulo entre os vetores  $\vec{M}_L$  e  $\vec{M}_R$  e  $L$  é o período (em Å), como indicado na Fig. 4.2.  $E_{el}^{comp}$  e  $E_{el}^{ang}$  são as contribuições para a energia elástica total,  $E_{el}$ , por unidade de comprimento, obtidas pelo modelo de *Keating*.

Estrutura	$N_a$	$\theta$	$L$	$E_f$	$E_{el}$	$E_{el}^{comp}$	$E_{el}^{ang}$
FG1	72	21,8°	6,6	0,33	0,42	0,10	0,32
FG2	120	13,3°	10,9	0,42	0,47	0,15	0,31
FG3	168	9,6°	15,2	0,40	0,41	0,15	0,27

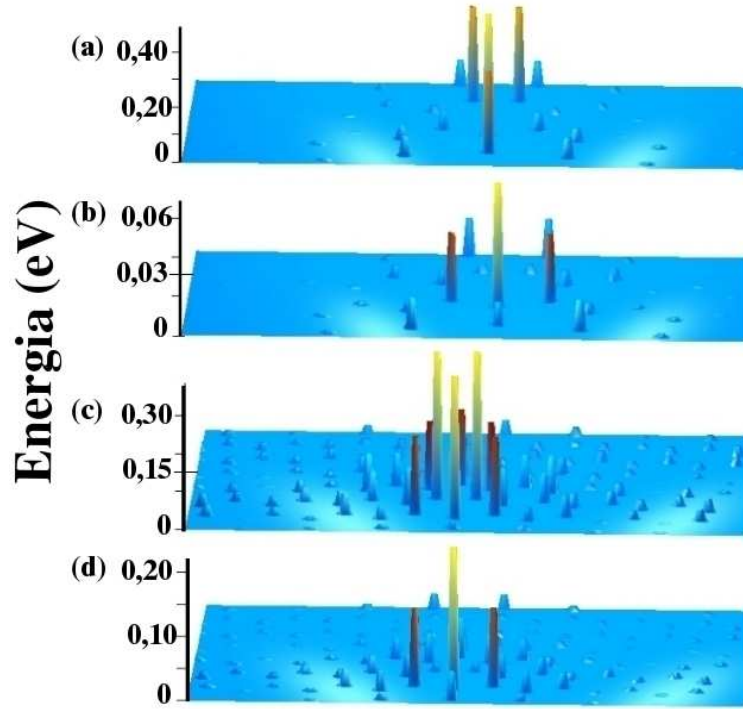
longo da fronteira. Portanto, o ângulo  $\theta$  decresce à medida que o período da FG aumenta e, no limite  $L \rightarrow \infty$ , recuperamos o grafeno perfeito. Nós estudamos três diferentes FGs com os valores de  $L$  e  $\theta$  indicados na tabela 4.1. A estrutura FG1, mostrada na Fig. 4.2(a), é aquela proposta na referência [27], com  $\theta=21,8^\circ$  e  $L=6,6$  Å; a FG2, representada na Fig. 4.2(b), tem  $\theta=13,3^\circ$  e  $L=10,9$  Å e para a FG3, mostrada na Fig. 4.2(c),  $\theta=9,6^\circ$  e  $L=15,2$  Å. A fim de verificarmos qual deve ser a distância mínima entre as fronteiras para não termos interação significativa entre elas, construímos estruturas com diferentes distâncias,  $d$ , entre uma fronteira e a sua respectiva imagem periódica. Os cálculos realizados indicam uma convergência da energia de formação para uma separação  $d=14,9$  Å. Os parâmetros geométricos  $\theta$ ,  $d$  e  $L$  estão mostrados na Fig.4.2(a), com valores de  $\theta$  e  $L$  indicados na tabela 4.1.

A energia de formação de uma FG em grafeno por unidade de comprimento da fronteira,  $E_f$ , é calculada através da relação:

$$E_f = \frac{E_N^{FG} - E_N^g}{2L}, \quad (4.1)$$

onde  $E_N^{FG}$  é a energia total de uma supercélula com  $N$  átomos, contendo duas fronteiras de grão e  $E_N^g$  é a energia total de uma folha ideal de grafeno. Os resultados estão apresentados na tabela 4.1. Dividimos a energia de formação por dois, porque existem duas fronteiras por supercélula. Os resultados indicam que  $E_f$  varia não monotonicamente com o período da FG. Comparando as três estruturas, a FG1 com  $\theta=21,8^\circ$  tem a menor energia de formação, enquanto a FG2 com  $\theta=13,3^\circ$  tem a maior  $E_f$ . Esperávamos que  $E_f \rightarrow 0$  à medida que  $\theta \rightarrow 0$ . Os resultados indicam que  $E_f$ , inicialmente, aumenta para, depois, seguir este comportamento assintótico. Como não há quebra de ligações nas geometrias de FGs,  $E_f$  é essencialmente de natureza elástica.

A fim de entendermos esse comportamento não monotônico, usamos um modelo de *Keating* [64], que será descrito na próxima seção, para analisar as contribuições para



**Figura 4.3:** Distribuição espacial da energia elástica devido às deformações angulares  $E^{ang}$  e de comprimento  $E^{comp}$  de fronteiras de grão em grafeno. (a)  $E^{ang}$  e (b)  $E^{comp}$  para a FG1. (c)  $E^{ang}$  e (d)  $E^{comp}$  para a FG3.

a energia elástica total,  $E_{el}$ , relativas às deformações angulares,  $E_{el}^{ang}$ , e de comprimento,  $E_{el}^{comp}$ , das ligações. Os resultados estão mostrados na tabela 4.1. Para a FG1, a  $E_{el}^{ang}$  é 3,2 vezes maior que a  $E_{el}^{comp}$ , enquanto que, para as estruturas FG2 e FG3, a razão  $E_{el}^{ang}/E_{el}^{comp}$  decresce para 2,1 e 1,8, respectivamente. Esses resultados permanecem praticamente inalterados para diferentes escolhas dos parâmetros do modelo de *Keating*, conforme será discutido na próxima seção. Ademais, a distribuição espacial da  $E_{el}^{ang}$  e da  $E_{el}^{comp}$  muda à medida que  $\alpha$  diminui, como mostra a Fig. 4.3. Para a FG1,  $E_{el}^{ang}$  está concentrada nos átomos da fronteira, principalmente nos átomos dos pentágonos e heptágonos, enquanto que  $E_{el}^{comp}$  é mais espalhada em direção ao interior do grão. Para a FG3, observamos que  $E_{el}^{ang}$  e  $E_{el}^{comp}$  têm significativas contribuições de átomos do interior do grão, principalmente das linhas de hexágonos que separam os pares de pentágonos e heptágonos. Portanto, como na FG1 a contribuição para energia elástica se dá principalmente devido às deformações angulares das ligações entre átomos dos pentágonos e heptágonos do defeito, essa estrutura relaxa com uma energia de formação menor, ocasionando o comportamento não monotônico da  $E_f$ .

A próxima seção relata o modelo de *Keating* que foi usado no cálculo da energia elástica das estruturas, devido às deformações no comprimento e no ângulo das ligações, relativas à folha de grafeno perfeito.

## 4.5 Modelo de *Keating* Harmônico

O modelo de *Keating* [64] nos permite determinar a contribuição para a energia total de um sólido, devido às deformações dos ângulos e comprimento das ligações, que existem em sua rede cristalina quando, por exemplo, um defeito estrutural está presente. Nesse modelo, a expressão para a energia elástica é semelhante àquela expressão elástica clássica de átomos pontuais conectadas por molas. Portanto, o modelo *Keating* é construído para representar a energia elástica em sistemas cujas variações dos ângulos e comprimento das ligações, em relação à estrutura perfeita, são pequenas e quando não há quebra de ligações.

Consideramos o modelo de *Keating* harmônico, no qual a energia elástica,  $E_{el}$ , é dada por:

$$E_{el} = \sum_{i,j} \frac{\alpha}{a_0^2} [\Delta(r_{ij}^2)]^2 + \sum_{i,j,k \neq j} \frac{\beta}{a_0^2} [\Delta(r_{ij}^{\vec{r}_{ij}} \cdot r_{ik}^{\vec{r}_{ik}})]^2, \quad (4.2)$$

onde,  $a_0$  é a constante de rede,  $r_{ij}^{\vec{r}_{ij}}$  são os vetores que conectam um sítio  $i$  com seus primeiros vizinhos  $j$ . No somatório,  $i$  varre todos os átomos e  $j$  e  $k$  varrem os primeiros vizinhos do átomo  $i$ .  $\Delta$  representa a variação relativa à rede perfeita, devido à distorção, isto é:

$$\Delta(r_{ij}^{\vec{r}_{ij}} \cdot r_{ik}^{\vec{r}_{ik}}) = r_{ij}^{\vec{r}_{ij}} \cdot r_{ik}^{\vec{r}_{ik}} - r_{ij}^{\vec{r}_{ij}^0} \cdot r_{ik}^{\vec{r}_{ik}^0}, \quad (4.3)$$

é a variação do produto escalar entre dois vetores que conectam o átomo  $i$  com seus vizinhos  $j$  e  $k$ .

A expressão 4.2 também pode ser escrita como:

$$E_{el} = \alpha \epsilon^{comp} + \beta \epsilon^{ang}, \quad (4.4)$$

na qual os termos,

$$\epsilon^{comp} = \sum_{i,j} \frac{1}{a_0^2} [\Delta(r_{ij}^2)]^2$$

e

$$\epsilon^{ang} = \sum_{i,j,k \neq j} \frac{1}{a_0^2} [\Delta(r_{ij}^{\vec{r}_{ij}} \cdot r_{ik}^{\vec{r}_{ik}})]^2, \quad (4.5)$$

são interpretados, respectivamente, como devido às deformações nos comprimentos e ângulos das ligações.

As constantes  $\alpha$  e  $\beta$  têm dimensão de uma constante de força (energia por comprimento ao quadrado) e são parametrizadas a partir de dados empíricos ou *ab initio*, com base em valores de referência, tais como energia total ou frequências de vibração de fônons. Os valores  $\alpha=2,5334 \text{ eV}/\text{Å}^2$  e  $\beta=1,6603 \text{ eV}/\text{Å}^2$ , existentes na literatura, foram parametrizados para uma estrutura composta apenas por átomos de carbono. Com esses valores calculamos as energias  $E_{el}$ ,  $E_{el}^{comp} = \alpha\epsilon^{comp}$  e  $E_{el}^{ang} = \alpha\epsilon^{ang}$  para as estruturas FG1, FG2 e FG3. Os resultados estão na tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Energia elástica, em eV/Å, calculada com os parâmetros  $\alpha=2,5334 \text{ eV}/\text{Å}^2$  e  $\beta=1,6603 \text{ eV}/\text{Å}^2$ .

Estrutura	$E_{el}$	$E_{el}^{comp}$	$E_{el}^{ang}$	$E_{el}^{ang}/E_{el}^{comp}$
FG1	0,42	0,10	0,32	3,2
FG2	0,47	0,15	0,31	2,1
FG3	0,41	0,15	0,27	1,8

Para certificarmos que nossos resultados qualitativos independem da particular escolha dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , utilizamos o método de ajuste de mínimos quadrados, com base em valores de referência para a energia total, obtida em nossos cálculos *ab initio*, para determinar novos valores para os parâmetros e, conseqüentemente, para a energia elástica. Esse método consiste em:

- Determinar os termos  $\epsilon_i^{comp}$  e  $\epsilon_i^{ang}$  para uma determinada estrutura  $i$ .
- Escrever a energia elástica da estrutura  $i$  como,  $E_{el_i} = \alpha\epsilon_i^{comp} + \beta\epsilon_i^{ang}$ , em termos dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  ainda desconhecidos.
- Escrever a diferença  $\omega_i = \alpha\epsilon_i^{comp} + \beta\epsilon_i^{ang} - E_i^{DFT}$ , onde  $E_i^{DFT}$  é o valor de referência para a energia total da estrutura  $i$ , obtida em nosso cálculo DFT.
- Escrever o seguinte somatório:

$$\omega = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \omega_i^2.$$

onde  $i$  varre o número de estruturas disponíveis. Como temos três estruturas para a FG1, com distâncias diferentes entre a fronteira e a anti-fronteira, uma estrutura

FG2 e uma estrutura FG3, consideramos os valores de referência,  $E_i^{DFT}$ , para essas cinco estruturas e determinamos  $\omega$  para  $N=5$ .

- Minimizar  $\omega$  para obter  $\alpha$  e  $\beta$ :

$$\frac{\partial \omega}{\partial \alpha} = 0 \quad e \quad \frac{\partial \omega}{\partial \beta} = 0$$

Procedendo assim, encontramos  $\alpha=5,1181 \text{ eV}/\text{\AA}^2$  e  $\beta=0,6106 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ . Com esses parâmetros a energia elástica total e as contribuições devido às deformações de comprimento e ângulo foram obtidas. Os resultados estão na tabela 4.3.

**Tabela 4.3:** Energia elástica, em  $\text{eV}/\text{\AA}$ , calculada com os parâmetros  $\alpha=5,1181 \text{ eV}/\text{\AA}^2$  e  $\beta=0,6106 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ .

Estrutura	$E_{el}$	$E_{el}^{comp}$	$E_{el}^{ang}$	$E_{el}^{ang}/E_{el}^{comp}$
FG1	0,23	0,06	0,17	2,8
FG2	0,31	0,11	0,20	1,8
FG3	0,29	0,11	0,18	1,6

Repetimos os procedimentos descritos acima, mas adotando os valores de referência do cálculo DFT para a energia total por unidade de comprimento da fronteira ao invés de energia total. Os novos valores encontrados para os parâmetros são  $\alpha=4,8330 \text{ eV}/\text{\AA}^2$  e  $\beta=0,6819 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ . Os resultados obtidos para a energia elástica com esses parâmetros estão na tabela 4.4.

**Tabela 4.4:** Energia elástica, em  $\text{eV}/\text{\AA}$ , calculada com os parâmetros  $\alpha=4,8330 \text{ eV}/\text{\AA}^2$  e  $\beta=0,6819 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ .

Estrutura	$E_{el}$	$E_{el}^{comp}$	$E_{el}^{ang}$	$E_{el}^{ang}/E_{el}^{comp}$
FG1	0,25	0,06	0,19	3,2
FG2	0,33	0,12	0,21	1,8
FG3	0,30	0,11	0,19	1,7

Analisando os resultados obtidos para os três conjuntos de parâmetros, concluímos que o comportamento não monotônico da energia elástica com o ângulo da FG é obtido, independente da escolha de um particular conjunto de parâmetros e que a razão  $E_{el}^{ang}/E_{el}^{comp}$ , mostrada nas tabelas 4.2, 4.3 e 4.4, sofre pequenas modificações.

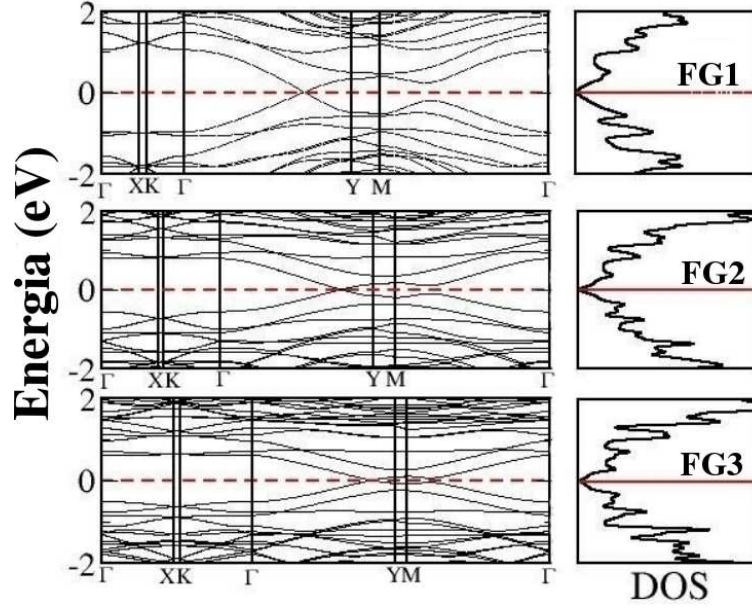
## 4.6 Propriedades Eletrônicas

A Fig. 4.4 mostra as DOS das três FGs estudadas neste trabalho. Nenhum estado localizado é introduzido no nível de Fermi, mas vários picos de ressonâncias aparecem, começando de energias que estão aproximadamente 0,3 eV, acima ou abaixo do nível de Fermi, em concordância com recente trabalho experimental [67].

A estrutura de faixas de energia da FG1 ( $\theta=21,8^\circ$ ) está mostrada na Fig. 4.4. A primeira Zona de Brillouin para essa supercélula de FG está mostrada na Fig. 4.5 (b). A direção  $\Gamma$ -**Y** está ao longo da FG e é perpendicular à direção  $\Gamma$ -**X**. Na Fig. 4.5 (b) também indicamos as linhas denotadas como  $\Gamma$ -**M** e  $\Gamma$ -**K**. No limite  $\theta \rightarrow 0$ , as direções  $\Gamma$ -**M** e  $\Gamma$ -**K** convergem para as direções  $\Gamma$ -**Y** e  $\Gamma$ -**X**, respectivamente. Um espelho de simetria, perpendicular à folha de grafeno e que passa pelo centro da FG, relaciona as linhas  $\Gamma$ -**M** e  $\Gamma$ -**K** de dois grãos adjacentes. Observe que o nível de Fermi ou o ponto de Dirac, onde as faixas de valência e de condução se tocam, ocorre sobre a linha  $\Gamma$ -**Y**, no ponto marcado como **D** na Fig. 4.5 (b). Portanto, observamos a geração de um novo ponto de Dirac [65] na direção  $\Gamma$ -**Y**, que é anisotrópico, com a velocidade de Fermi dependendo da direção seguida a partir do ponto de Dirac no espaço **k**. Esse cone de Dirac está mostrado na Fig. 4.5 (a), para a região ao redor do ponto **D** indicado na Fig. 4.5 (b). As isolinhas de energia estão mostradas na Fig. 4.5 (c), na qual a anisotropia do cone é facilmente visualizada: quanto mais alongada é a isolinha em uma certa direção, menor é a velocidade de Fermi.

As faixas de energia para as estruturas FG2 ( $\theta=13,3^\circ$ ) e FG3 ( $\theta=9,6^\circ$ ) estão mostradas na Fig. 4.4. Observa-se, novamente, a ocorrência de um ponto de Dirac no nível de Fermi, sobre a linha  $\Gamma$ -**Y**, em ambos os casos, e a anisotropia dos cones de Dirac. As isolinhas de energia para a estrutura FG3, mostradas na Fig. 4.5 (d), são menos anisotrópicas quando comparadas com aquelas para a FG1. Na tabela 4.5, incluímos as velocidades de Fermi para os cones de Dirac das três FGs, ao longo das direções indicadas.

A degenerescência das faixas de valência e de condução no ponto de Dirac está relacionada com a simetria de espelho citada anteriormente. Quando realizamos cálculos da energia com poucos pontos **k**, observamos a abertura de um pequeno *gap* ( $\sim 8$  meV) no ponto de Dirac, relacionada com a quebra de simetria numérica devido à pobre convergência no espaço **k**. Essa observação foi confirmada a partir da realização de um cálculo com muitos pontos **k** ( $\sim 1800$ ), sem impor a simetria de espelho, e um cálculo com poucos pontos **k**



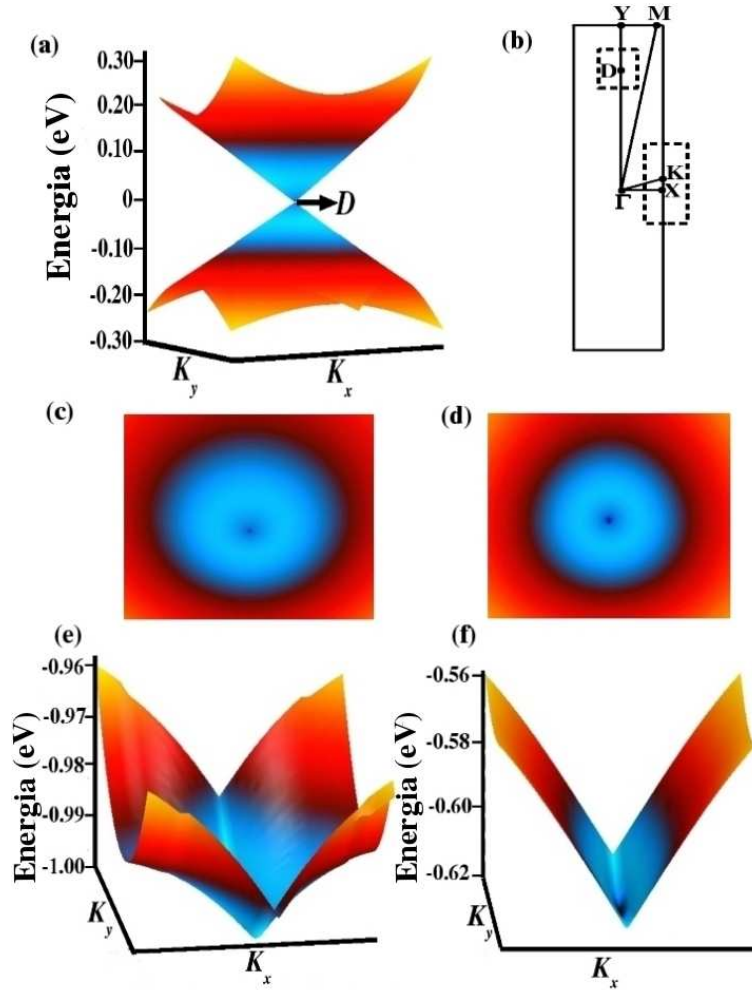
**Figura 4.4:** Estrutura de faixas de energia e densidade de estados para as geometrias (a) FG1, (b) FG2 e (c) FG3. O nível de Fermi está indicado pela linha tracejada. As direções na primeira Zona de *Brillouin* estão mostradas na Fig. 4.5(b).

**Tabela 4.5:** Velocidades de Fermi (em  $10^6$  m/s), ao longo das direções indicadas, para os cones eletrônicos de Dirac de FGs em grafeno.

Estrutura	$-\hat{y}$	$-(\hat{x} + \hat{y})$	$-\hat{x}$	$\hat{x}$	$\hat{x} + \hat{y}$	$\hat{y}$
FG1	0,73	0,69	0,60	0,60	0,52	0,50
FG2	0,64	0,59	0,52	0,52	0,48	0,42
FG3	0,55	0,53	0,57	0,57	0,54	0,45

( $\sim 4$ ), mas com a simetria de espelho imposta por um vínculo geométrico. Ambos cálculos resultaram em uma geometria com *gap* nulo.

A forma da dispersão eletrônica na região ao redor dos pontos **X** e **K** está mostrada nas Figs. 4.5 (e) e (f), para as estruturas FG1 e FG3, respectivamente. Para a FG3, existe pouca dispersão ao longo da direção **X-K**, resultando em planos que se interceptam nessa linha, enquanto que para a FG1, a forma da dispersão de energia é semelhante a uma “borboleta”. O ponto em que duas faixas de energia se tocam nessa direção sobe em direção ao nível de Fermi à medida que  $\theta$  diminui, o que é coerente com a ocorrência do ponto **K** no nível de Fermi no limite  $\theta \rightarrow 0$ . A diferença de energia entre o ponto de Dirac **D** e o ponto **K** é 1,00 eV para a FG1, 0,73 eV para a FG2 e 0,64 eV para a FG3.



**Figura 4.5:** Faixas de energia para o grafeno policristalino. (a) Cone de Dirac anisotrópico ao redor do ponto D, para a estrutura FG1. (b) Zona de *Brillouin* para a FG1 com direções de simetria destacadas. (c) e (d) Isolinhas de energia constante (com a energia aumentando do violeta para o vermelho) para as estruturas FG1 e FG3, respectivamente. (e) e (f) Forma da dispersão de energia eletrônica ao redor da linha  $K$ - $X$  mostrada em (b).

## 4.7 Conclusões

Cálculos de primeiros princípios indicam que a estrutura eletrônica de FGs em grafeno evolui de maneira complexa em direção a estrutura eletrônica de grafeno monocristalino à medida que o ângulo da FG diminui. Um novo cone de Dirac anisotrópico ocorre no nível de Fermi em um ponto  $\vec{k}$  na direção da FG. Essa anisotropia do cone indica que, para excitações de baixas energias, a velocidade de Fermi depende da direção seguida a partir do ponto de Dirac. Nossos cálculos também indicam que a energia de formação comporta-se não monotonicamente com o ângulo da FG, devido à mudança na distribuição espacial e contribuições relativas às deformações angulares e deformações de comprimento quando o defeito é formado.

No próximo capítulo, discutiremos as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas



de monovacâncias em diferentes sítios da fronteira ou do grão.

## Capítulo 5

---

# Vacâncias na Fronteira de Grão em Grafeno

### 5.1 Introdução

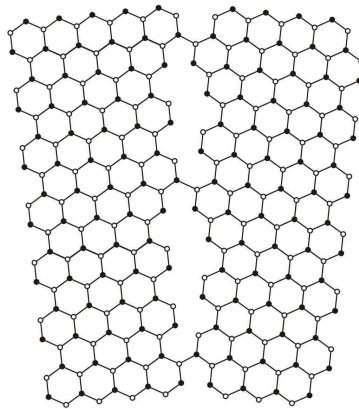
A origem e o controle do magnetismo observado em materiais de carbono são tópicos de interesse, pois a manipulação de tais propriedades será importante para futuras aplicações na *spintrônica* e na nanotecnologia. Como o carbono é biocompatível, o magnetismo manifestado em materiais à base desse elemento químico permitiria, por exemplo, o desenvolvimento de biossensores e de equipamentos eletrônicos integrados em dispositivos médicos que necessitam funcionar diretamente em contato com o corpo humano. Na *spintrônica*, pode ser possível gerar dispositivos que explorem o *spin* do elétron, ao invés da carga, uma vez que o *spin* pode ser facilmente manipulado com a aplicação de um fraco campo magnético.

Apesar de as propriedades de materiais nanografíticos sofrerem significativas modificações na presença de defeitos, tem sido bastante difícil manipular as estruturas para torná-las magnéticas. A observação experimental de magnetismo em materiais de carbono é frequentemente explicada pela presença de impurezas [66], fronteiras de grão [67], defeitos [69] ou magnetismo itinerante, resultante da forte interação elétron-elétron [68, 70]. Defeitos estruturais, tais como vacâncias [71], que alteram a coordenação tripla dos átomos de carbono, vacâncias hidrogenadas [70] e bordas *armchair* e *zigzag* saturadas com hidrogênio, que induzem estados  $\pi$  localizados no nível de Fermi, têm sido apontados em diversos trabalhos como a principal fonte de magnetismo. A irradiação de materiais de carbono com elétrons e íons pode gerar vacâncias em quantidades controladas pela escolha da energia das partículas e da temperatura de irradiação [70]. Vacâncias também podem ser artificialmente introduzidas e usadas para controlar a energia e os estados de *spin* próximos ao nível de Fermi, posicionando-as litograficamente para gerar uma estrutura metaestável de grafeno contendo um arranjo periódico de vacâncias [72].

Na referência [67], Cervenka *et al.* reporta a observação de ferromagnetismo em HOPG, detectado nos defeitos estruturais, via *magnetic force microscopy* (MFM) e *superconducting quantum interference device* (SQUID). Um sinal magnético é medido sobre linhas de

defeitos que são FGs. Segundo esse autor, o ferromagnetismo observado não se deve às impurezas magnéticas, mas aos defeitos estruturais nas FGs, que são defeitos inevitáveis em HOPG devido ao seu caráter policristalino [62]. A Fig. 5.1 mostra um modelo teórico proposto por Cervenka *et al.* para explicar, qualitativamente, as observações MFM e SQUID. Esse modelo representa uma FG do tipo *tilt* com periodicidade dada por  $L=(a/2)\text{sen}(\theta/2)$ , onde  $a=0,246$  nm é a constante de rede do grafeno e  $\theta$  é o ângulo entre os grãos. Esse modelo é semelhante àquele usado no capítulo anterior para estudar FGs em grafeno.

A fim de investigar a estabilidade, a possibilidade de estados magnéticos e a estrutura eletrônica de vacâncias em grafeno policristalino, realizamos cálculos com monovacâncias nos diferentes sítios das FGs consideradas no capítulo anterior, que têm ângulos *tilt* de  $\theta=21,8^\circ$  (FG1) e  $\theta=13,3^\circ$  (FG2). Os resultados indicam que a formação de vacâncias é mais favorável em grafeno policristalino do que em grafeno cristalino e que vacâncias em altíssimas concentrações introduzem estados localizados no nível de Fermi, destruindo a relação de dispersão linear de Dirac existente para excitações de baixas energias, devido aos efeitos de quebra de simetria. Vários sítios contribuem para o momento magnético total, mas a principal contribuição vem de átomos que ficam bi-coordenados com a criação da vacância. O momento magnético máximo obtido nesse trabalho é de  $2,0 \mu_\beta$  por célula unitária.



**Figura 5.1:** Modelo de uma FG *tilt* com defeitos estruturais proposto por Cervenka *et al.* [67].

Nesse capítulo, discutiremos a energética e as características estruturais, eletrônicas e magnéticas de vacâncias em diferentes sítios da FG. Mas, antes, na próxima seção, faremos um estudo comparativo das propriedades de vacâncias em grafeno resultantes de nossos cálculos DFT, com os resultados conhecidos na literatura.

## 5.2 Monovacância em uma Supercélula de Grafeno

Como veremos adiante, a menor célula unitária usada no cálculo de uma monovacância na FG1 é do tipo 10x6, ou seja, com dez e seis repetições da célula unitária primitiva do grafeno nas direções x e y, mostradas na Fig. 5.2, respectivamente. Portanto, inicialmente, consideramos uma supercélula 10x6 de grafeno, com um átomo removido para formar a vacância, com o objetivo de fazer um estudo comparativo da energética e das características estruturais, obtidas em nossos cálculos, com outros resultados conhecidos na literatura. Após a relaxação das coordenadas atômicas e vetores de rede, uma estrutura com simetria  $D_{3h}$  foi obtida, Fig. 5.2. Nessa geometria, três átomos são deixados insaturados quanto ao número de ligações  $sp^2$ , dando origem a três ligações pendentes (LPs). Essa estrutura com simetria  $D_{3h}$  é mencionada em outros trabalhos de cálculos DFT-LDA e *tight-binding* [75, 74]. Esses trabalhos também relatam que, na estrutura que corresponde ao estado fundamental de uma monovacância em grafeno, há a quebra dessa simetria  $D_{3h}$ , gerando uma estrutura com simetria  $C_s$ . Nesse caso, dois átomos se aproximam para formar um pentágono e interagem através de uma ligação covalente relativamente enfraquecida (com distância de ligação igual a 1,8 Å), permanecendo, apenas, uma LP (distorção de Jahn-Teller). A fim de obtermos essa estrutura com energia mais baixa e com simetria  $C_s$ , uma geometria inicial sem simetria  $D_{3h}$  foi considerada e, após a relaxação estrutural, a simetria  $C_s$  foi obtida, Fig. 5.2. Nossos resultados mostram que a energia de formação da estrutura  $C_s$  é 0,41 eV mais baixa que a da estrutura  $D_{3h}$ . As referências [75] e [74] reportam os valores 0,23 eV e 0,20 eV, respectivamente, para uma supercélula 5x5.

A energia de formação de uma vacância em grafeno,  $E_f^V$ , é calculada através da relação:

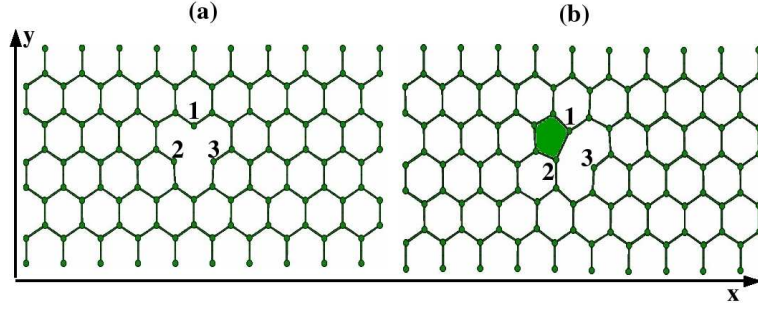
$$E_f^V = E_{N-1}^V - (E_N^g - \mu_c) \quad (5.1)$$

onde  $E_N^g$  e  $E_{N-1}^V$  são as energias totais da folha de grafeno perfeito, com N átomos, e da folha de grafeno com a vacância, respectivamente. O potencial químico do carbono é:

$$\mu_c = \frac{E_N^g}{N} = -154,866 \text{ eV} \quad (5.2)$$

A tabela 5.1 mostra a energia de formação,  $E_f^V$ , e as distâncias,  $d_{ij}$ , entre os átomos 1, 2 e 3 destacados na Fig. 5.2, das estruturas com simetria  $D_{3h}$  e  $C_s$ .

Em grafeno, a criação de uma vacância remove quatro elétrons, sendo três elétrons  $sp^2$  e um elétron  $\pi$ , o que faz o sistema se distorcer e gerar uma polarização de *spin* para acomodar as LPs [72]. Como discutido anteriormente, a rede “favos de mel” do grafeno pode ser vista como duas sub-redes triangulares de carbono A e B superpostas e, quando a vacância é criada na sub-rede A, apenas os orbitais  $p_z$  dos átomos na sub-rede B contribuem para estados quase localizados no nível de Fermi. Esses estados quase



**Figura 5.2:** Monovacância em uma supercélula de grafeno 10x6. Estruturas com simetria (a)  $D_{3h}$  e (b)  $C_s$ .

localizados induzem magnetismo. O momento magnético total é determinado pela soma das contribuições das ligações  $sp^2$  não saturadas no plano e pelos estados de defeito, associados à banda  $\pi$ , quase localizados no nível de Fermi. A estrutura com simetria  $D_{3h}$  apresenta maior momento magnético ( $2,00 \mu_\beta$ ), porque as três LPs contribuem para o momento magnético total, já que nenhuma ligação é reconstruída. Como a estrutura  $C_s$  tem apenas uma LP, seu momento magnético total é menor ( $1,21 \mu_\beta$ ). A contribuição de cada LP para o momento magnético e o momento magnético total,  $\gamma$ , das configurações  $D_{3h}$  e  $C_s$ , também estão na tabela 5.1.

Outros trabalhos DFT com diferentes códigos e parâmetros de cálculo (SIESTA [71, 68], ABINIT [75], VASP [70, 76] e AIMPRO [74]) concordam que a estrutura com simetria  $C_s$  é a de menor energia. Na estrutura  $C_s$  que obtivemos, todos os átomos permanecem no plano em concordância com outro cálculo DFT-SIESTA [71]. No entanto, cálculos que restringem iguais densidades de *spin up* e *down*, com os outros códigos, reportam um deslocamento  $z$ , para fora do plano, do átomo da LP de  $0,43 \text{ \AA}$ ,  $0,47 \text{ \AA}$  e  $0,46 \text{ \AA}$  nas referências [75], [74] e [70], respectivamente. Para um cálculo com polarização de *spin*  $z=0,18 \text{ \AA}$  [70]. Para verificarmos a possibilidade dessa nova solução, consideramos uma célula  $5 \times 5 - C_s$  com o átomo contendo a LP deslocado, inicialmente, de  $0,40 \text{ \AA}$  para fora do plano. Após a relaxação estrutural, foi obtida uma estrutura otimizada com o átomo da LP deslocado para fora do plano de  $0,26 \text{ \AA}$  e  $0,62 \text{ \AA}$  em um cálculo com e sem polarização de *spin*, respectivamente. Nossa solução com polarização de *spin* tem energia de formação  $0,2 \text{ eV}$  mais baixa que a sem polarização, sendo esta diferença de  $0,1 \text{ eV}$  na referência [70]. Nossas soluções com polarização de *spin* para  $z=0$  e  $z=0,26 \text{ \AA}$  são degeneradas.

**Tabela 5.1:** Energia de formação  $E_f^V$ , em eV, distâncias  $d_{ij}$  entre os átomos 1, 2 e 3, mostrados na Fig. 5.2, em  $\text{ \AA}$ , contribuição  $\gamma^i$  de cada átomo  $i$  para o momento magnético total e momento magnético total  $\gamma$ , em  $\mu_\beta$ .

Estrutura	$E_f^V$	$d_{12}$	$d_{13}$	$d_{23}$	$\gamma^1$	$\gamma^2$	$\gamma^3$	$\gamma$
10x6- $D_{3h}$	7,76	2,42	2,42	2,65	-0,14	0,71	0,71	2,00
10x6- $C_s$	7,35	1,82	2,60	2,55	0,05	0,05	0,86	1,21

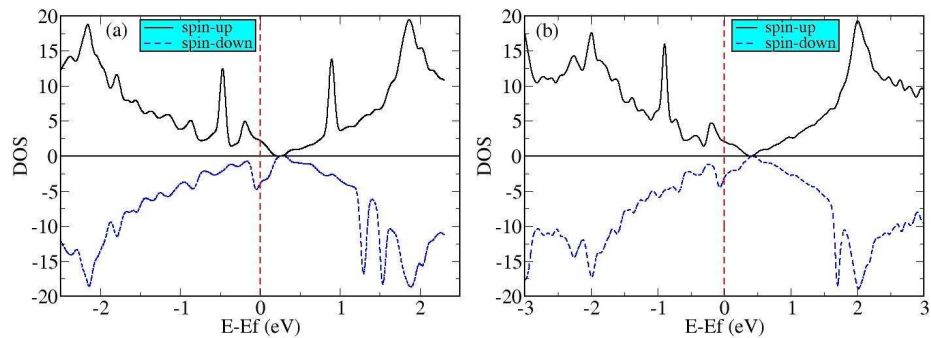
**Tabela 5.2:** Energia de formação  $E_f^V$ , em eV, distâncias  $d_{ij}$  entre os átomos 1, 2 e 3, mostrados na Fig. 5.2, em Å, contribuição  $\gamma^i$  de cada átomo  $i$  para o momento magnético total e momento magnético total  $\gamma$ , em  $\mu_B$ .  $\Delta x$  e  $\Delta y$  são as distâncias entre vacâncias de células vizinhas ao longo das direções  $x$  e  $y$ , respectivamente.

Estrutura	$E_f^V$	$d_{12}$	$d_{13}$	$d_{23}$	$\gamma^1$	$\gamma^2$	$\gamma^3$	$\gamma$	$\Delta x$ (Å)	$\Delta y$ (Å)
5x5- $C_s$	7,49	1,80	2,57	2,57	0,05	0,05	0,87	1,25	12,47	10,73
6x6- $C_s$	7,53	1,80	2,57	2,57	0,05	0,05	0,87	1,25	14,80	13,00
10x6- $C_s$	7,35	1,82	2,60	2,55	0,05	0,05	0,86	1,21	24,92	12,89

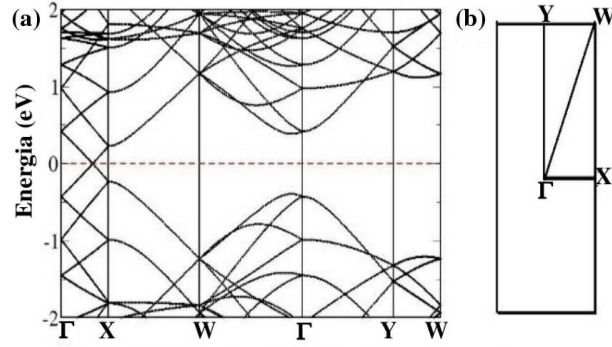
Consideramos também uma supercélula 6x6- $C_s$  a fim de investigarmos qual deve ser o tamanho da célula unitária para termos vacâncias isoladas. As energias de formação resultantes de nossos cálculos são 7,49 eV e 7,53 eV para as células unitárias 5x5- $C_s$  e 6x6- $C_s$ , respectivamente. Portanto, supercélulas 5x5 ou maiores descrevem bem uma vacância isolada. As energias de formação citadas acima concordam com o valor experimental de  $(7,0 \pm 0,5)$  eV [77] e com outros valores DFT de 7,6 eV [78] e 7,4 eV [74]. A tabela 5.2 mostra a energia de formação,  $E_f^V$ , as distâncias,  $d_{ij}$ , entre os átomos 1, 2 e 3 das três LPs, o momento magnético por LP, o momento magnético total,  $\gamma$ , e as distâncias,  $\Delta x$  e  $\Delta y$ , entre vacâncias de células vizinhas ao longo das direções  $x$  e  $y$ , respectivamente, para as supercélulas 5x5, 6x6 e 10x6 e com simetria  $C_s$ .

O resultado que encontramos para a distância entre os dois átomos que se ligam para formar o pentágono é 1,80 Å. Os valores reportados em outros trabalhos, obtidos com diferentes códigos e parâmetros de cálculo, são 2,02 Å [75, 76] e 2,10 Å [74]. Para o momento magnético total, são citados na literatura valores que variam de 1,04  $\mu_B$  a 1,50  $\mu_B$ .

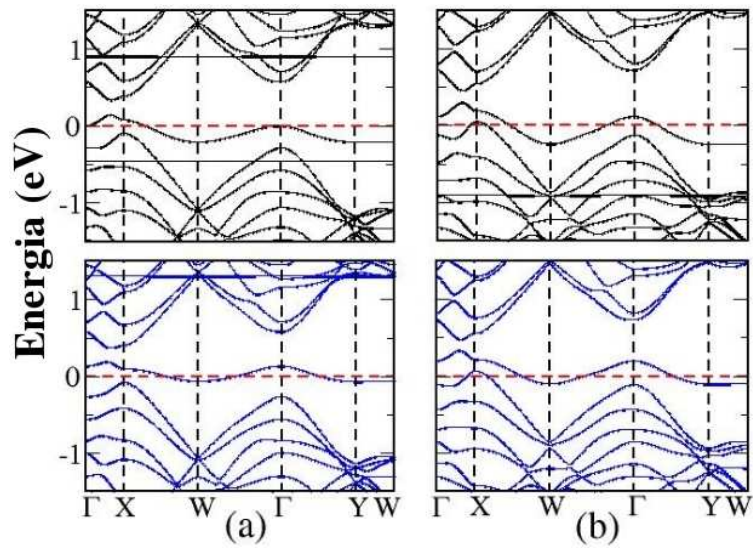
As curvas de DOS das estruturas 10x6 com simetria  $D_{3h}$  e  $C_s$  estão representadas, respectivamente, nas Figs. 5.3 (a) e (b). As curvas contínua (preta) e tracejada (azul) mostram a DOS para os canais de *spin* majoritário e minoritário, respectivamente, que são assimétricas, indicando a existência de polarização de *spin*. A estrutura eletrônica



**Figura 5.3:** DOS de uma vacância em uma supercélula de grafeno 10x6. Estruturas com simetria (a)  $D_{3h}$  e (b)  $C_s$ . As curvas contínua (preta) e tracejada (azul) representam a DOS para os canais de *spin* majoritário e minoritário, respectivamente. A linha vertical tracejada indica a posição do nível de Fermi.



**Figura 5.4:** (a) Faixas de energia de uma supercélula de grafeno 10x6, com 120 átomos de carbono, ao longo das direções  $\Gamma$ -X-W- $\Gamma$ -Y-W, da primeira zona de Brillouin mostrada em (b).

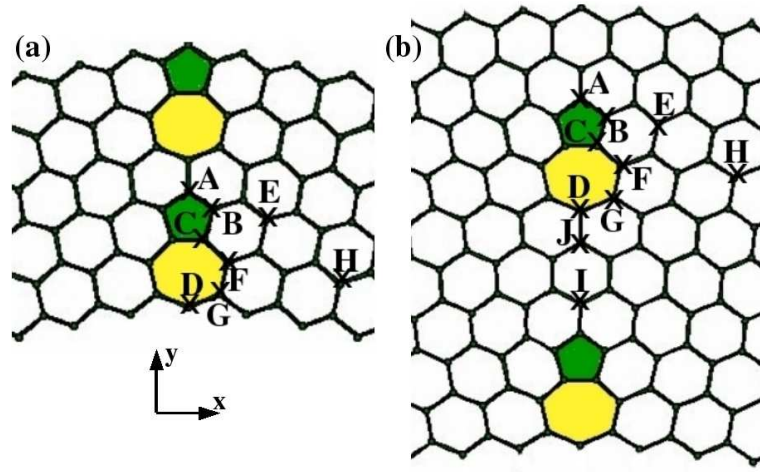


**Figura 5.5:** Faixas de energia das estruturas com simetria (a)  $D_{3h}$  e (b)  $C_s$ . Acima (curvas pretas) para o canal de *spin* majoritário e abaixo (curvas azuis) para o canal de *spin* minoritário.

das configurações  $D_{3h}$  e  $C_s$  não apresentam significativas alterações no nível de Fermi. As faixas de energia foram calculadas ao longo das direções  $\Gamma$ -X-W- $\Gamma$ -Y-W da primeira zona de Brillouin, Fig.5.4 (b), de uma supercélula 10x6. A Fig.5.4 (a) mostra as faixas de energia de uma supercélula 10x6 de grafeno perfeito e as Figs.5.5 (a) e (b) mostram as faixas de energia das estruturas  $D_{3h}$  e  $C_s$ , respectivamente, acima para o *spin* majoritário (curvas pretas) e abaixo para o *spin* minoritário (curvas azuis). Vacâncias exercem uma significativa influência sobre a estrutura eletrônica da rede “favos de mel”. Faixas de energia próximas ao nível de Fermi, que não estão presentes na estrutura de faixas do grafeno perfeito, são planas (baixa velocidade de grupo) e correspondem aos estados localizados próximos ao nível de Fermi. Na DOS, esses estados fortemente localizados dão origem aos picos ressonantes nas vizinhanças do nível de Fermi. Portanto, para os modelos com altíssimas concentrações de vacâncias, esses estados eletrônicos localizados no nível de Fermi destroem a relação de dispersão linear de Dirac que existe em grafeno perfeito para excitações de baixas energias, devido aos efeitos de quebra de simetria.

## 5.3 Monovacância na Fronteira de Grão

### 5.3.1 Características Estruturais



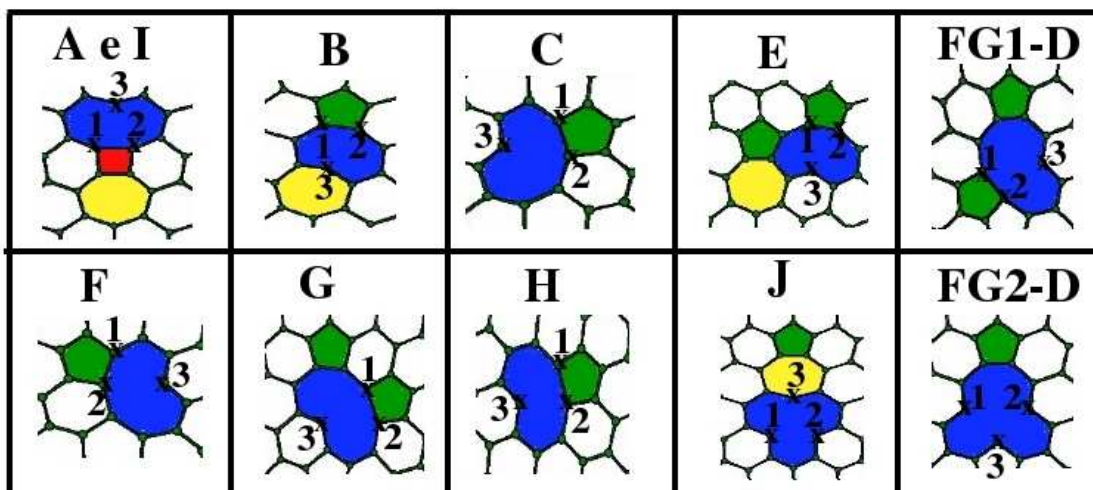
**Figura 5.6:** Sítios onde o átomo de carbono foi removido para a formação da vacância na (a) FG1 e na (b) FG2.

Monovacâncias foram criadas na fronteira ou no interior do grão das estruturas FG1 e FG2, nos diferentes sítios destacados, respectivamente, nas figuras 5.6 (a) e (b). Foram considerados os sítios nomeados de A a H na FG1 e os sítios nomeados de A a J na FG2. Os sítios I e J não existem na FG1, porque essa estrutura tem apenas uma linha de hexágonos separando os defeitos na fronteira, enquanto a FG2 tem três. Em nossos cálculos, consideramos as células unitárias  $1 \times 2 \times 1$  (FG1-2x) e  $1 \times 3 \times 1$  (FG1-3x) da FG1, com 119 e 179 átomos, respectivamente, e uma célula unitária  $1 \times 2 \times 1$  (FG2-2x) da FG2 com 199 átomos. As distâncias entre vacâncias de células vizinhas,  $\Delta x$  e  $\Delta y$ , nas direções  $x$  e  $y$ , respectivamente, e o valor do ângulo  $\theta$  da FG estão mostrados na tabela 5.3. Nas supercélulas FG1-2x e FG1-3x, o ângulo *tilt* é  $\theta = 21,8^\circ$ , a distância  $\Delta x$  entre vacâncias de células vizinhas é  $24,5 \text{ \AA}$  e a distância  $\Delta y$  é  $13,2 \text{ \AA}$  e  $19,8 \text{ \AA}$ , respectivamente. Portanto, ao considerarmos essas duas estruturas, com  $\Delta y$  diferentes, pretendemos investigar se existe interação ou não, ao longo da fronteira, entre vacâncias de células vizinhas. Na FG2-2x,

**Tabela 5.3:** Distâncias entre vacâncias na FG de células vizinhas.

Estrutura	$\theta$ ( $^\circ$ )	$\Delta x$ ( $\text{\AA}$ )	$\Delta y$ ( $\text{\AA}$ )
FG1-2x	21,8	24,5	13,2
FG1-3x	21,8	24,5	19,8
FG2-2x	13,3	24,8	21,8





**Figura 5.7:** Geometrias relaxadas de monovacâncias criadas na FG1 e na FG2. Em sítios correspondentes da FG1 e FG2 ocorrem a mesma reconstrução local, exceto no sítio D, que está mostrado como FG1-D e FG2-D.

o ângulo *tilt* é  $\theta = 13,3^\circ$ , a distância  $\Delta x$  entre vacâncias de células vizinhas é  $24,8 \text{ \AA}$  e a distância  $\Delta y$  é  $21,8 \text{ \AA}$ . Realizamos cálculos para a FG1 e FG2 com o objetivo de verificar em qual estrutura a formação da vacância é energeticamente mais favorável.

A reconstrução da geometria na região vizinha à vacância, após a relaxação estrutural, é a mesma em sítios correspondentes da FG1 e da FG2, exceto no sítio D, cujas geometrias relaxadas estão especificadas na Fig.5.7 como FG1-D e FG2-D. Dependendo do sítio onde o átomo de carbono foi, inicialmente, removido para a formação da vacância, observa-se a reconstrução ou não de uma das ligações C-C insaturadas. Quando uma ligação é reconstruída, apenas uma LP permanece no átomo 3 vizinho à vacância, contra três LPs em sistemas onde as três ligações permanecem insaturadas. O átomo 3 está destacado na Fig. 5.7 para cada estrutura. Quando a vacância é criada em um sítio que se situa no plano de simetria de espelho, perpendicular à folha de grafeno e que passa pelo centro geométrico da FG - sítios A, D, I e J - observamos que ocorre a quebra dessa simetria, após a relaxação, apenas para o caso onde a vacância foi criada no sítio D da FG1, como pode ser visualizado na Fig. 5.7. Observamos, também, que a reconstrução local para uma vacância criada no sítio I é semelhante àquela ocorrida para uma vacância no sítio A, na qual ocorre a formação de um tetrágono. A diferença entre esses dois casos é que em I os átomos saem espontaneamente do plano e em A, assim como nos demais casos, não. O átomo 3 da DB na estrutura FG2 com uma vacância no sítio I, destacado na Fig. 5.8, está deslocado de  $0,62 \text{ \AA}$  para fora do plano. Os demais átomos dessa estrutura sofrem um deslocamento para fora do plano que varia de  $-0,25 \text{ \AA}$  a  $0,77 \text{ \AA}$ . Essa estrutura I tem energia de formação menor  $1 \text{ eV}$ , quando comparada com a estrutura com uma vacância no sítio A. Com o intuito de investigar, se as estruturas não planares possuem energia de formação menor, provocamos um deslocamento aleatório máximo de  $0,5 \text{ \AA}$  dos átomos



**Figura 5.8:** Estrutura FG2-2xI. O átomo 3 destacado corresponde à LP.

vizinhos à vacância, na direção perpendicular à geometria e, após a relaxação estrutural, obtivemos estruturas não planares com energias de formação  $\sim 0,2$  eV mais baixa. Nessas novas estruturas não planares, o deslocamento máximo do átomo 3 da LP é de  $0,38 \text{ \AA}$ .

A tabela 5.4 apresenta o número de LPs por célula unitária, se a simetria de espelho ( $\sigma_v$ ), mencionada acima, é preservada e as distâncias  $d_{i-j}$  ( $i,j=1,2,3$ ) entre os átomos 1, 2 e 3, destacados na Fig. 5.7 para cada caso. A energia de formação será discutida e apresentada na próxima seção.

**Tabela 5.4:** Características estruturais de vacâncias na FG.

Estrutura	n <sup>o</sup> de LPs	simetria $\sigma_v$	$d_{1-2}$ (Å)	$d_{1-3}$ (Å)	$d_{2-3}$ (Å)
FG1-2xA	1	sim	1,62	2,69	2,69
FG1-2xB	1	não	1,62	2,50	2,59
FG1-2xC	1	não	1,71	2,48	2,67
FG1-2xD	1	não	1,73	3,08	2,68
FG1-2xE	1	não	1,67	2,60	2,68
FG1-2xF	1	não	1,62	2,62	2,60
FG1-2xG	1	não	1,85	2,89	2,94
FG1-2xH	1	não	1,87	2,64	2,60
FG2-2xA	1	sim	1,59	2,45	2,45
FG2-2xB	1	não	1,55	2,65	2,46
FG2-2xC	1	não	1,66	2,47	2,69
FG2-2xD	3	sim	3,58	2,91	2,91
FG2-2xE	1	não	1,62	2,81	2,63
FG2-2xF	1	não	1,62	2,53	2,67
FG2-2xG	1	não	1,79	3,10	3,15
FG2-2xH	1	não	1,72	2,74	2,66
FG2-2xI	1	sim	1,58	2,47	2,47
FG2-2xJ	3	sim	2,47	2,87	2,88

### 5.3.2 Energética

A energia de formação do complexo (FG + vacância),  $E_f^{cx}$ , é dada pela relação:

$$E_f^{cx} = E_{N-1}^{cx} - (E_N^g - \mu_c), \quad (5.3)$$

na qual  $E_{N-1}^{cx}$  é a energia total do complexo com N-1 átomos,  $E_N^g$  é a energia total de uma supercélula de grafeno com N átomos e  $\mu_c$  é o potencial químico do carbono ( $E_N^g/N$ ). Para determinarmos a energia de formação de uma vacância na FG,  $E_f^{V(FG)}$ , devemos subtrair de 5.3 a energia de formação de uma FG,  $E_f^{FG}$ , em uma supercélula de grafeno com N átomos.

$$E_f^{V(FG)} = E_f^{cx} - E_f^{FG}. \quad (5.4)$$

De cálculos anteriores [73], concluímos que  $E_f^{FG}$  é 8,71 eV e 18.31 eV\* para as supercélulas 1 x 2 x 1 das estruturas FG1 e FG2, respectivamente.

Devemos subtrair de 5.4 a energia de formação de uma vacância em grafeno, a fim de obtermos a diferença entre as energias de formação de uma vacância na FG e uma vacância em grafeno,  $\Delta E_f$ :

$$\Delta E_f = E_f^{V(FG)} - E_f^{V(g)} = E_f^{cx} - E_f^{FG} - E_f^{V(g)}. \quad (5.5)$$

Nesse cálculo, usamos a energia de formação de uma vacância em uma supercélula de grafeno, 10x6, com 119 átomos,  $E_f^{V(g)}=7,35$  eV. Os resultados para  $\Delta E_f$  representam a energia de interação entre uma vacância e a FG.

\*Estes valores foram obtidos considerando-se a fronteira e a anti-fronteira

**Tabela 5.5:** Energia de formação, em eV, de uma vacância na FG1 e na FG2.

sítio	FG1						FG2		
	$\Delta y=13,2 \text{ \AA}$			$\Delta y=19,8 \text{ \AA}$			$\Delta y=21,8 \text{ \AA}$		
	$E_f^V$	$\Delta E_f$	$E_{F-AF}$	$E_f^V$	$\Delta E_f$	$E_{F-AF}$	$E_f^V$	$\Delta E_f$	$E_{F-AF}$
A	5,11	-2,24	-0,01	4,98	-2,37	-0,16	4,02	-3,33	-0,24
B	4,72	-2,63	0,18	4,60	-2,75	-0,69	3,00	-4,35	0,15
C	5,90	-1,45	-0,11	5,75	-1,60	0,00	4,39	-2,96	0,00
D	6,12	-1,23	0,00	6,41	-0,93	-	6,76	-0,59	-3,01
E	6,04	-1,31	0,01	5,93	-1,42	-	4,00	-3,35	-0,01
F	6,08	-1,27	0,00	5,96	-1,39	-	4,92	-2,43	0,01
G	5,96	-1,39	-0,01	5,78	-1,57	-	4,33	-3,02	0,02
H	7,36	0,01	0,00	7,12	-0,23	-	6,12	-1,23	-0,01
I	-	-	-	-	-	-	3,01	-4,34	-
J	-	-	-	-	-	-	7,19	-0,16	0,02

A tabela 5.5 mostra as energias de formação convergidas em 1 meV/atom com relação aos parâmetros do cálculo com polarização de *spin* (cálculo ferromagnético). Analisando os resultados, observamos que:

- Em todos os casos, é mais favorável a formação de vacâncias na fronteira de grão do que em grafeno cristalino, pois  $\Delta E < 0$ .
- Comparando a energia de formação de uma vacância na FG1 e na FG2, observamos que, na FG2, há uma redução que varia de 1,1 eV a 1,7 eV, dependendo do sítio no qual a vacância é criada. Isso acontece porque, como estudado no capítulo anterior, a energia elástica total, devido às deformações angulares e de comprimento, é maior na FG2. Portanto, a vacância é mais favorável na FG2, por permitir uma relaxação dessas deformações.
- Na FG1, a ordem crescente da energia de formação de uma vacância nos diferentes sítios é: B, A, C (sítios do pentágono), G (sítio do heptágono), E (sítio próximo do pentágono), F, D (sítios do heptágono) e H (sítio no interior do grão). Portanto, é mais favorável a formação de vacâncias em sítios da FG. Esta conclusão pode ser explicada porque, como estudado no capítulo anterior, a energia elástica na FG1 se concentra em átomos da fronteira, tornando os sítios da fronteira ou próximos a ela favoráveis para a vacância.
- Na FG2, a ordem crescente da energia de formação de uma vacância é: B (sítio do pentágono), I (sítio da fronteira, próximo do pentágono), E (sítio próximo do pentágono), A (sítio do pentágono), G (sítio do heptágono), C (sítio do pentágono), F (sítio do heptágono), H (sítio no interior do grão), D (sítio do heptágono) e J (sítio da fronteira, próximo do heptágono). Essa ordem pode ser entendida, recorrendo-se novamente aos resultados do capítulo anterior, para a distribuição da energia elástica. Na FG2, átomos do interior do grão, principalmente das linhas de hexágonos que separam os pares de pentágonos e heptágonos, contribuem significativamente para a energia elástica total. Portanto, na FG2, a energia elástica não se concentra apenas nos átomos da fronteira, o que explica, por exemplo, o fato de o sítio H no interior do grão ser mais favorável que o sítio D do heptágono.
- Comparando a energia de formação de uma vacância em todos os possíveis sítios da fronteira, observamos que o sítio B do pentágono é o mais favorável, enquanto que o sítio D do heptágono é o menos favorável. Para entendermos esse resultado, determinamos, na FG antes da formação da vacância, os comprimentos das ligações entre um átomo de carbono e seus três vizinhos mais próximos e definimos, heurísticamente, uma deformação total,  $\Delta d$ , dada por:

$$\Delta d = \sum_{i=1}^3 (d_i - d_0), \quad (5.6)$$

onde  $d_0=1,42 \text{ \AA}$  é a distância entre dois átomos de carbono numa folha de grafeno perfeito. Na FG1 e na FG2 encontramos, respectivamente, para o sítio B os valores  $-0,02 \text{ \AA}$  e  $-0,01 \text{ \AA}$  e para o sítio D  $+0,17 \text{ \AA}$  e  $+0,35 \text{ \AA}$ . Os resultados negativos e positivos indicam que existem, respectivamente, uma região sob compressão nas vizinhanças do sítio B e uma região sob tensão nas vizinhanças do sítio D. Portanto, a formação de vacâncias é favorecida em regiões sob compressão.

Fizemos também o cálculo da energia de formação de uma vacância na célula  $1 \times 3 \times 1$  da FG1 (FG1-3x) para verificarmos se uma vacância na FG1-2x está isolada. Os resultados estão na tabela 5.5. Observamos que:

- A energia de formação sofre uma redução de 0,11 eV a 0,30 eV, dependendo do sítio, o que indica que existe uma interação repulsiva entre vacâncias de células vizinhas e que, portanto, a vacância não está isolada numa célula  $1 \times 2 \times 1$ . A redução observada na energia de formação, com o aumento da separação na direção y entre duas vacâncias de células vizinhas, é pequena quando comparada com a redução de 1,1 a 1,7 eV, que ocorreu com o aumento do período da FG. Portanto, a menor energia de formação de uma vacância na FG2 se deve, principalmente, ao fato dessa possuir maior energia elástica do que possuir maior separação entre as vacâncias.

Fizemos o cálculo anti-ferromagnético (AF) para todos os casos de vacâncias na FG1-2x e FG2-2x, exceto para a FG2-2xI<sup>†</sup>, a fim de verificarmos se a solução ferromagnética (F) é a mais favorável. A diferença de energia entre os cálculos ferromagnético e anti-ferromagnético,  $\Delta E_{F-AF}$ , em eV, é:

$$\Delta E_{F-AF} = E_F - \frac{E_{AF}}{2} \quad (5.7)$$

onde  $E_F$  e  $E_{AF}$  são as energias totais dos cálculos F e AF, respectivamente. O termo  $E_{AF}$  é dividido por 2, porque o número de átomos na célula unitária em um cálculo AF é duas vezes maior que em um cálculo F. Na expressão 5.7, se  $\Delta E_{F-AF} < 0$ , a solução F é a mais favorável. Em alguns casos, as duas soluções são degeneradas. Os resultados estão na tabela 5.5 e, abaixo, segue um relato do que observamos em cada sítio:

- A ordem F é a mais favorável para uma vacância no sítio A. A diferença de energia entre as soluções F e AF é de apenas -0,01 eV na FG1 e de -0,24 eV na FG2.
- Para a vacância no sítio B, a ordem mais favorável é a AF. A diferença de energia entre as soluções F e AF é de 0,18 eV e 0,15 eV na FG1 e na FG2, respectivamente.

---

<sup>†</sup>A estrutura com uma vacância no sítio I não apresenta polarização de *spin*.

- A solução F para uma vacância no sítio C é a mais favorável na FG1, mas, na FG2, as duas soluções são degeneradas.
- Na FG1, as soluções F e AF para uma vacância no sítio D são degeneradas. Já na FG2, a ordem F é a mais favorável e a diferença de energia entre as soluções F e AF é de -3,01 eV.
- Para uma vacância no sítio E, a diferença de energia entre as soluções F e AF é muito pequena, 10 meV na FG1 e -10 meV na FG2.
- Na FG1, as soluções F e AF para vacâncias nos sítios F, G e H são degeneradas, com uma pequena diferença de energia (-10 meV) no caso do sítio G. Na FG2, a diferença entre as soluções F e AF também é pequena, 10 meV, 20 meV e -10 meV, respectivamente, para os sítios F, G e H. Portanto, nesses casos, as duas soluções são aproximadamente degeneradas.

Efetuamos o cálculo da solução AF apenas para os sítios A, B e C da FG1-3x. Os resultados também estão na tabela 5.5. Observamos que, no sítio B do pentágono, o sítio energeticamente mais favorável para a formação da vacância, ocorre a transição da ordem AF para a ordem F. A diferença de energia entre as soluções F e AF é de 0,18 eV na FG1-2x e de -0,69 eV na FG1-3x.

Repetimos o cálculo da energia total das estruturas FG1-2xA, FG1-2xB e FG1-2xD, com uma maior distância,  $\Delta x$ , ao longo da direção x, para verificarmos se uma vacância interage com sua imagem periódica. A tabela 5.6 compara os resultados para diferentes  $\Delta x$ . Observamos que há um aumento na energia de formação de 0,05 eV para os sítios A e B. No sítio D ocorre uma redução de 0,13 eV.

**Tabela 5.6:** Energia de formação, em eV, de uma vacância na FG para diferentes  $\Delta x$ .

Estrutura	$E_f^V$ (eV)	$\Delta E_f$ (eV)	$E_f^V$ (eV)	$\Delta E_f$ (eV)
	$\Delta x = 24,5 \text{ \AA}$		$\Delta x = 29,3 \text{ \AA}$	
FG1-2xA	5,11	-2,24	5,16	-2,19
FG1-2xB	4,72	-2,63	4,77	-1,78
FG1-2xD	6,71	-0,64	6,58	-0,77

### 5.3.3 Momento Magnético

Quando um átomo de carbono é removido para formar a vacância, três átomos são deixados insaturados quanto ao número de ligações  $sp^2$ . Após a relaxação, as estruturas

ficam com uma ou três LPs- $sp^2$ , dependendo da ocorrência ou não de reconstrução de uma ligação C-C. A tabela 5.7 mostra a polarização de *spin*,  $\gamma^{(1)}$ ,  $\gamma^{(2)}$  e  $\gamma^{(3)}$  dos átomos 1, 2 e 3, destacados na Fig. 5.7, e o momento magnético total  $\gamma$ . O momento magnético (densidade de magnetização) é dado por:

$$\gamma = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})\mu_{\beta}, \quad (5.8)$$

onde  $n_{\uparrow}$  e  $n_{\downarrow}$  são as densidades de *spin* majoritário e minoritário, respectivamente, e  $\mu_{\beta}$  é o *magneton de Bohr*.

Os momentos magnéticos foram convergidos com 8 pontos-k, temperatura eletrônica de 0,0001 Ry e *mesh cutoff* de 250 Ry. Observamos que:

- Em todos os casos onde ocorreu a reconstrução de um ligação C-C, o momento magnético total é determinado pela contribuição ( $\sim 1\mu_{\beta}$ ) do estado localizado no átomo com uma LP- $sp^2$  e pela contribuição dos estados de defeito estendidos, que depende da separação  $\Delta y$  entre duas vacâncias de células vizinhas e do ângulo da FG, sendo  $\leq 1\mu_{\beta}$ .
- Nos poucos casos onde os três átomos vizinhos à vacância permanecem insaturados quanto ao número de ligações  $sp^2$ , os estados localizados nos três átomos com LPs contribuem significativamente para o momento magnético total. No entanto, o momento magnético total nessas situações não é necessariamente maior que aquele em sistemas com apenas uma LP. Isso porque dois estados apresentam *spin* majoritário e um *spin* minoritário, resultando, na soma dos três, em uma contribuição média da ordem de  $0,9 \mu_{\beta}$ .
- O momento magnético não depende da separação  $\Delta x$  entre duas vacâncias de células vizinhas.
- O momento magnético total, dependendo do sítio em que a vacância foi inicialmente criada, é um valor entre  $1,00 \mu_{\beta}$  e  $2,00 \mu_{\beta}$ , sendo, portanto, um valor próximo àquele obtido em uma folha de grafeno com uma vacância.

A tabela 5.7 também mostra a polarização de *spin*,  $\gamma_{af}^{(3)}$ , do átomo 3 em um cálculo AF. Nesse cálculo, existem duas LPs por célula unitária com *spins* opostos, resultando em momento magnético total nulo, como esperado no caso de interação AF. Comparando os resultados para  $\gamma^{(3)}$  e  $\gamma_{af}^{(3)}$ , observa-se uma variação menor que  $0,06 \mu_{\beta}$ .

**Tabela 5.7:** Momento Magnético, em  $\mu_\beta$ , de vacâncias em diferente sítios da FG1 e FG2.

Estrutura		$\gamma$	$\gamma^{(1)}$	$\gamma^{(2)}$	$\gamma^{(3)}$	$\gamma_{af}^{(3)}$
sítio A	FG1-2x	1,00	0,02	0,02	0,89	$\pm 0,93$
	FG1-3x	1,50	0,05	0,05	0,97	$\pm 0,99$
	FG2-2x	1,19	0,04	0,04	0,85	$\pm 0,84$
sítio B	FG1-2x	1,00	0,09	0,01	0,89	$\pm 0,95$
	FG1-3x	2,00	0,03	0,13	0,98	$\pm 0,98$
	FG2-2x	1,32	0,05	0,00	0,93	$\pm 0,91$
sítio C	FG1-2x	1,50	0,03	0,04	0,89	$\pm 0,90$
	FG1-3x	1,75	0,03	0,04	0,90	$\pm 0,91$
	FG2-2x	1,12	0,00	0,02	0,87	$\pm 0,87$
sítio D	FG1-2x	1,00	0,58	0,58	-0,30	$\pm 0,38$
	FG1-3x	0,50	0,57	0,57	-0,45	-
	FG2-2x	1,00	0,78	0,78	-0,67	$\pm 0,66$
sítio E	FG1-2x	1,50	0,06	0,05	0,90	$\pm 0,91$
	FG1-3x	1,50	0,07	0,05	0,91	-
	FG2-2x	1,81	0,01	0,02	0,92	$\pm 0,92$
sítio F	FG1-2x	1,50	0,02	0,02	0,88	$\pm 0,88$
	FG1-3x	1,50	0,00	0,01	0,88	-
	FG2-2x	1,06	0,00	0,01	0,87	$\pm 0,86$
sítio G	FG1-2x	1,00	0,01	0,01	0,85	$\pm 0,86$
	FG1-3x	1,00	0,01	0,01	0,85	-
	FG2-2x	1,08	0,01	0,01	0,89	$\pm 0,89$
sítio H	FG1-2x	1,50	0,08	0,09	0,87	$\pm 0,87$
	FG1-3x	1,50	0,07	0,07	0,88	-
	FG2-2x	1,25	0,03	0,04	0,85	$\pm 0,86$
sítio I	FG2-2x	0,00	0,00	0,00	0,00	-
sítio J	FG2-2x	1,38	-0,44	0,63	0,90	$\pm 0,94$

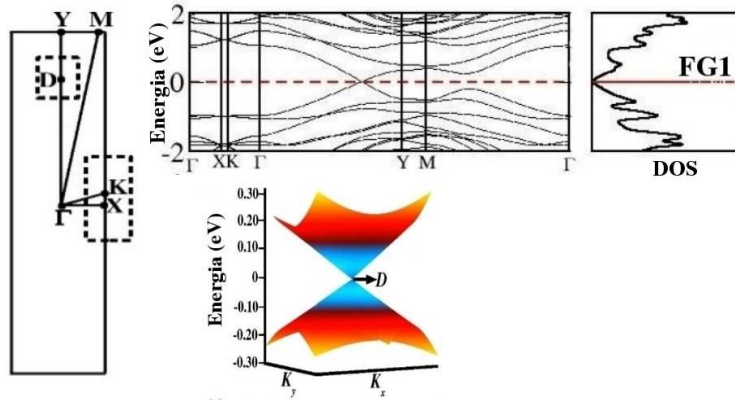
**Tabela 5.8:** Momento Magnético, em  $\mu_\beta$ , de vacâncias em sítios da FG1-2x para diferentes  $\Delta x$ .

FG1-2x	A	B	D
$\Delta x = 24,5 \text{ \AA}$	1,00	1,00	1,00
$\Delta x = 29,3 \text{ \AA}$	1,00	1,00	1,00



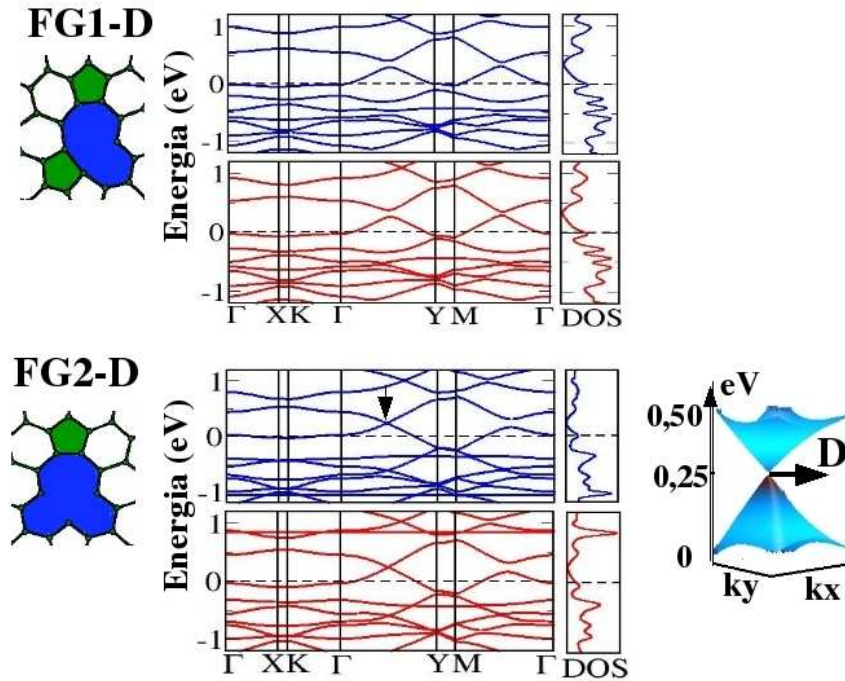
## 5.4 Estrutura Eletrônica

Defeitos pontuais na FG, assim como na folha de grafeno, introduzem estados localizados no nível de Fermi. As faixas de energia da FG sem vacância, obtidas no capítulo anterior e representadas novamente nessa seção, na Fig. 5.9, mostram a ocorrência de um cone de Dirac anisotrópico no nível de Fermi, ao redor de um novo ponto de Dirac D na direção  $\Gamma$ -Y da zona de *Brillouin*, também mostrada na Fig. 5.9. A direção  $\Gamma$ -Y está ao longo da FG e a direção  $\Gamma$ -X está na direção perpendicular à FG. As linhas  $\Gamma$ -M and  $\Gamma$ -K correspondem às direções de alta simetria, porque o plano de espelho, perpendicular à folha de grafeno e que passa pelo centro geométrico da FG, relaciona essas linhas de dois grãos adjacentes. Quando um átomo de carbono é removido, a energia de Fermi diminui e um estado metálico é obtido. Portanto, a ordem ferromagnética se deve aos elétrons itinerantes, isto é, à instabilidade na interação de troca entre os elétrons.



**Figura 5.9:** Faixas de energia da FG1, ao longo das direções  $\Gamma$ -X-K- $\Gamma$ -Y-M- $\Gamma$  da primeira zona de *Brillouin* mostrada à esquerda, e DOS. O cone de Dirac anisotrópico, para baixas energias de excitação, também é mostrado.

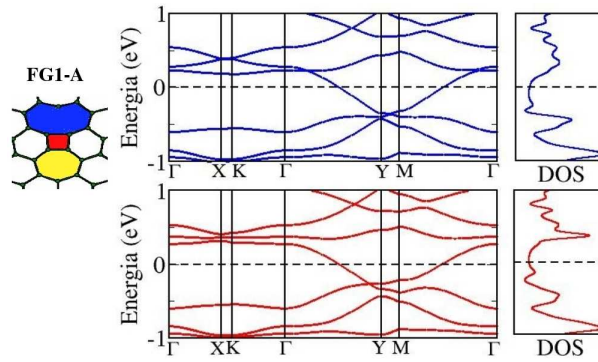
A simetria de espelho mencionada acima está relacionada à degenerescência de faixas de energia no ponto de Dirac, como indicado, na Fig.5.10, pelas faixas de energia das estruturas FG1-D e FG2-D. Nessa figura, as faixas de energia e DOS para os canais de *spin* majoritário e minoritário estão representadas por linhas azuis e vermelhas, respectivamente. Se a simetria de espelho é preservada (FG2-D), um cone de Dirac anisotrópico ocorre a  $\sim 0,25$  eV acima do nível de Fermi, em um ponto D que se situa na direção  $\Gamma$ -Y da zona de *Brillouin*. Mas, se a simetria de espelho é quebrada (FG1-D), existe *gap* entre as faixas de energia próximas ao nível de Fermi. Essas observações também são verdadeiras para os outros casos em que a simetria de espelho é conservada ( casos A, I e J) e para aqueles em que essa simetria é quebrada (casos B, C e de E a H).



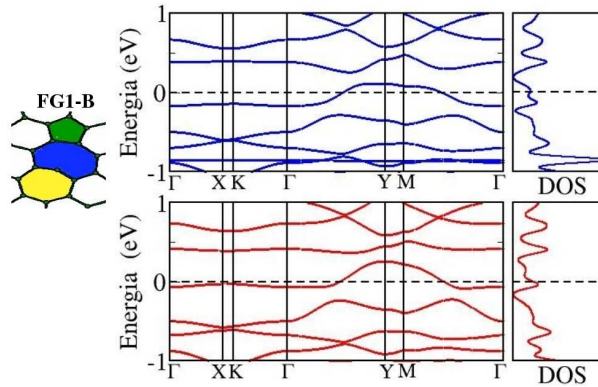
**Figura 5.10:** Faixas de energia das estruturas FG1-D e FG2-D para os canais de *spin* majoritário (linhas azuis) e minoritário (linhas vermelhas) e as respectivas densidades de estados.

As Figs. 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17 mostram, respectivamente, as faixas de energia e DOS, das estruturas FG1-2xA, FG1-2xB, FG1-2xC, FG1-2xE, FG1-2xF, FG1-2xG e FG1-2xH, para os canais de *spin* majoritário e minoritário. Os estados eletrônicos são polarizados, devido às interações repulsivas entre os elétrons, o que implica na existência de momentos magnéticos locais. Observa-se que, para ambos canais de *spin*, os átomos vizinhos à vacância dão origem a uma faixa de energia no nível de Fermi com pequena dispersão na direção  $\Gamma - X - K - \Gamma$ , levando à existência de estados fortemente localizados nas vizinhanças do nível de Fermi.

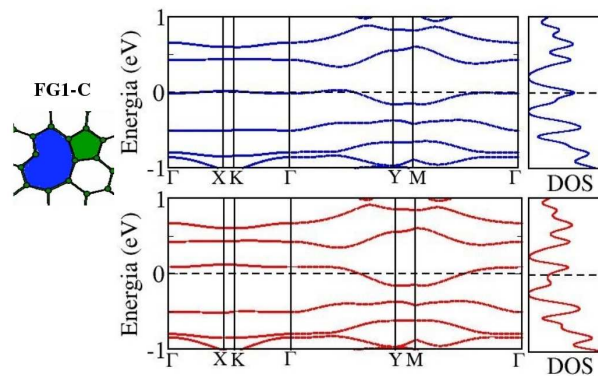
A tabela 5.9 mostra a DOS no nível de Fermi para os canais de *spin* majoritário (DOS-*up*) e minoritário (DOS-*down*) para todas as monovacâncias investigadas na FG1-2x e na FG2-2x. A Fig. 5.18 mostra as curvas de DOS das estruturas resultantes de monovacâncias produzidas em diferentes sítios da FG2-2x. A assimetria observada na DOS para os canais de *spin* majoritário e minoritário evidencia o comportamento magnético dessas estruturas. A estrutura FG2-I é a única que tem momento magnético nulo e, portanto, suas curvas de DOS para os *spins* majoritário e minoritário são simétricas.



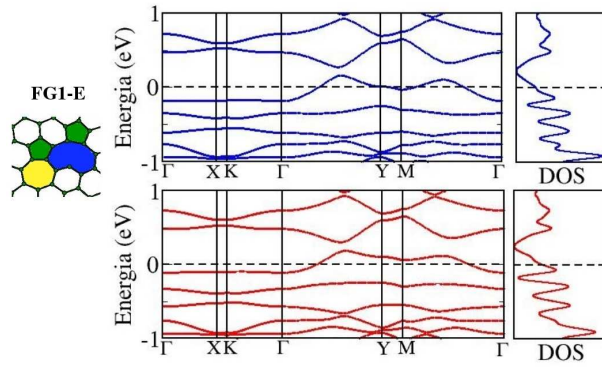
**Figura 5.11:** Faixas de energia da estrutura FG1-2xA para os canais de *spin* (a) majoritário e (b) minoritário e as respectivas Densidades de Estados.



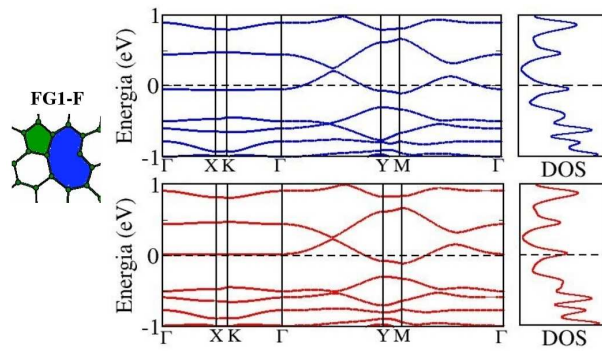
**Figura 5.12:** Faixas de energia da estrutura FG1-2xB para os canais de *spin* (a) majoritário e (b) minoritário e as respectivas Densidades de Estados.



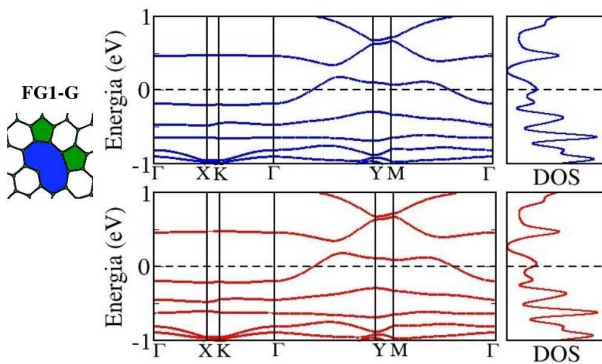
**Figura 5.13:** Faixas de energia da estrutura FG1-2xC para os canais de *spin* (a) majoritário e (b) minoritário e as respectivas Densidades de Estados.



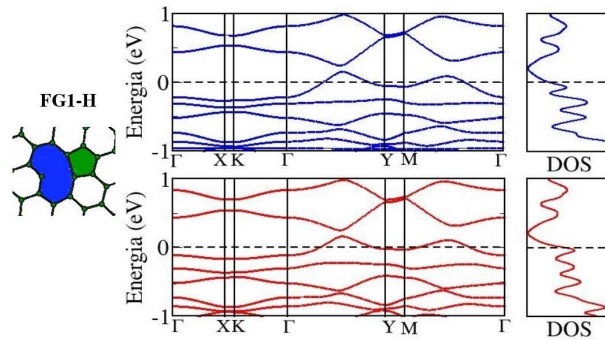
**Figura 5.14:** Faixas de energia da estrutura FG1-2xE para os canais de *spin* (a) majoritário e (b) minoritário e as respectivas Densidades de Estados.



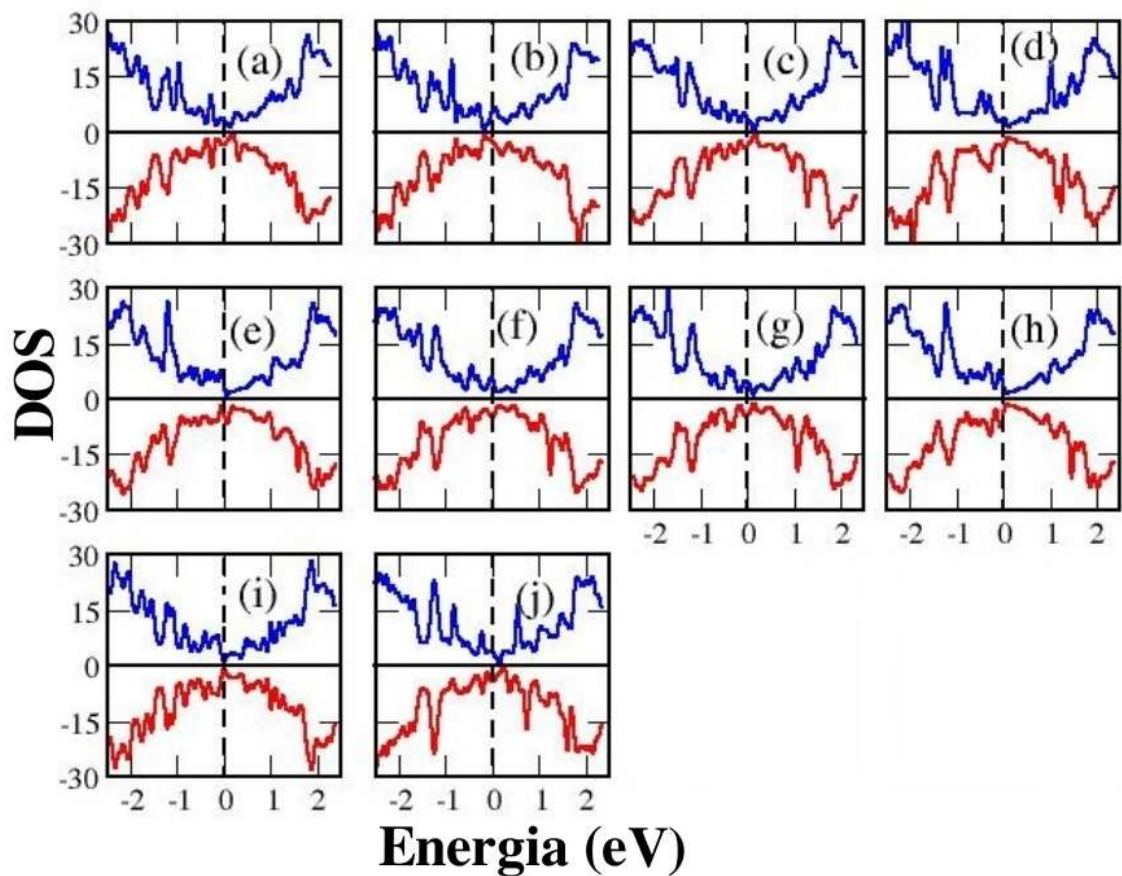
**Figura 5.15:** Faixas de energia da estrutura FG1-2xF para os canais de *spin* (a) majoritário e (b) minoritário e as respectivas Densidades de Estados.



**Figura 5.16:** Faixas de energia da estrutura FG1-2xG para os canais de *spin* (a) majoritário e (b) minoritário e as respectivas Densidades de Estados.



**Figura 5.17:** Faixas de energia da estrutura FG1-2xH para os canais de *spin* (a) majoritário e (b) minoritário e as respectivas Densidades de Estados.



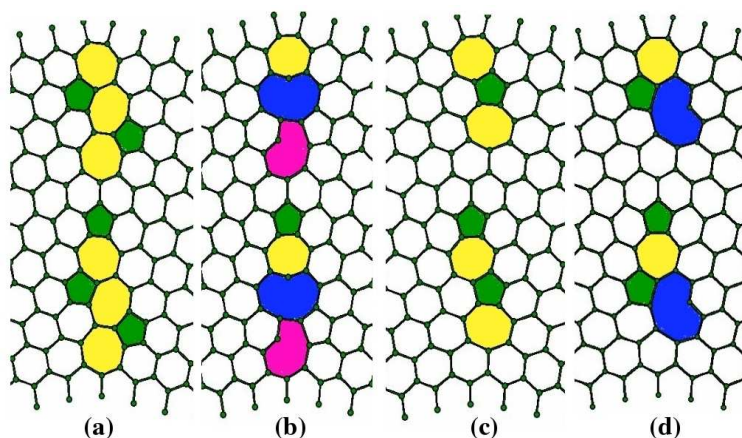
**Figura 5.18:** DOS para vacâncias em diferentes sítios da FG2-2x. A linha vertical tracejada indica a posição do nível de Fermi. As curvas acima e abaixo da linha horizontal são para os canais de *spin* majoritário e minoritário, respectivamente.

**Tabela 5.9:** Densidade de estados no nível de Fermi para os canais de *spin* majoritário, DOS-*up*, e minoritário, DOS-*down*.

sítio	FG1		FG2	
	DOS- <i>up</i>	DOS- <i>down</i>	DOS- <i>up</i>	DOS- <i>down</i>
A	1,44	1,46	3,19	3,57
B	3,11	3,65	5,16	2,47
C	5,09	2,25	3,56	3,77
D	3,87	2,88	3,66	4,20
E	2,40	3,42	4,20	3,38
F	3,69	4,51	5,55	4,90
G	3,05	2,71	4,40	4,40
H	2,45	4,15	3,70	4,30
I	-	-	1,26	1,26
J	-	-	3,68	4,12

## 5.5 Múltiplas Vacâncias

Bivacâncias foram criadas na FG1-2x, removendo-se átomos de carbono dos sítios A-B, A-C e B-C. As seguintes estruturas relaxadas FG1-2xAB, FG1-2xAC e FG1-2xBC estão mostradas, respectivamente, nas Figs. 5.19 (a), (b) e (c). Nas estruturas FG1-2xAB e FG1-2xBC as ligações C-C foram reconstruídas, conseqüentemente, não há polarização de *spin* e ocorreu a formação de três e dois pares adjacentes de pentágonos e heptágonos, respectivamente. Na estrutura FG1-2xAC, dois átomos são deixados insaturados quanto ao número de ligações  $sp^2$  e o momento magnético resultante é de  $2,00 \mu_\beta$ . Uma trivacância foi produzida nos sítios A, B e C e a estrutura otimizada, FG1-2xABC, está mostrada na Fig. 5.19 (d). Uma ligação é deixada insaturada e o momento magnético resultante é  $1,00 \mu_\beta$ .



**Figura 5.19:** Estruturas (a)FG1-2xAB; (b)FG1-2xAC, (c) FG1-2xBC e (d) FG1-2xABC.

A energia de formação do complexo,  $E_f^{cx}$ , obtida através da relação:

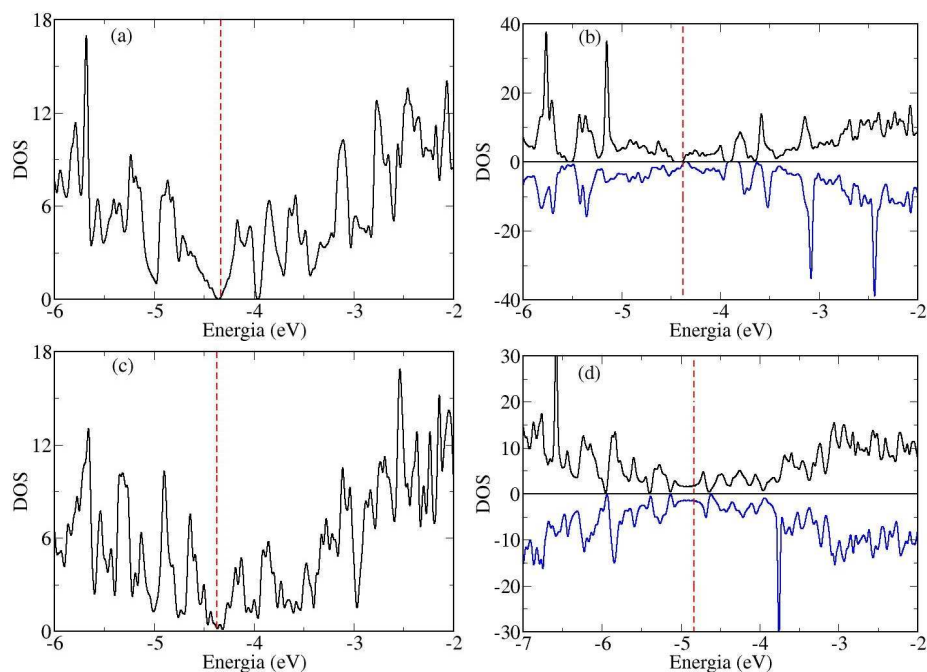
$$E_f^{cx} = E_{total}^{cx} - N\mu_c, \quad (5.9)$$

onde  $E_{total}^{cx}$  é a energia total do complexo, N é o número de átomos de carbono e  $\mu_c$  o potencial químico do carbono, está na tabela 5.10.

**Tabela 5.10:** Energia de formação, em eV, e momento magnético ( $\gamma$ ), em  $\mu_B$ .

Estrutura	$E_f^{cx}$	$\gamma$
FG1-2xAB	11,93	0,00
FG1-2xAC	18,17	2,00
FG1-2xBC	10,88	0,00
FG1-2xABC	16,73	1,00

Essas estruturas têm densidade de estados muito pequena no nível de Fermi e vários picos ressonantes na vizinhanças do nível de Fermi. As curvas de DOS estão representadas na Fig. 5.20.



**Figura 5.20:** DOS das estruturas (a) FG1-2xAB, (b) FG1-2xAC, (c) FG1-2xBC e (d) FG1-2xABC. Para aquelas que apresentam polarização de spin, as curvas preta e azul representam a DOS para os canais de *spin* majoritário e minoritário, respectivamente.

## 5.6 Conclusões

Nesse trabalho, realizamos cálculos por primeiros princípios para investigar a estabilidade e as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de vacâncias na FG em grafeno. Concluímos que vacâncias são mais favoráveis na FG do que na área de grafeno cristalino. Na FG, os sítios do pentágono são os mais favoráveis para a vacância, pois esta é a região que está sob compressão na FG. Vacâncias são mais favoráveis na FG2 do que na FG1, porque a primeira apresenta maior energia elástica e a presença de uma vacância tende a reduzir as deformações angulares e de comprimento.

Momento magnético é observado nas estruturas com átomos de carbono insaturados quanto ao número de ligações  $sp^2$ . O valor do momento magnético varia de  $1,0 \mu_B$  a  $2,0 \mu_B$ , dependendo da estrutura. Portanto, o magnetismo medido experimentalmente em FGs pode ser explicado pela presença de átomos com baixa coordenação na FG. Interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas entre momentos magnéticos localizados em células unitárias vizinhas são possíveis e, em alguns casos, essas interações são degeneradas.

A estrutura eletrônica de FGs em grafeno é completamente modificada em modelos com altíssimas concentrações de vacâncias, porque os estados eletrônicos localizados no nível de Fermi destroem a relação de dispersão linear de Dirac que existe para excitações de baixas energias, devido aos efeitos de quebra de simetria. A existência de *gap* entre as faixas de energia próximas ao nível de Fermi também está relacionada com a quebra da simetria de espelho em um plano perpendicular à folha de grafeno e que passa pelo centro geométrico da FG. Quando essa simetria é preservada as faixas de energia próximas ao nível de Fermi são degeneradas em um ponto da zona de *Brillouin*, situado na direção da FG.



## Capítulo 6

---

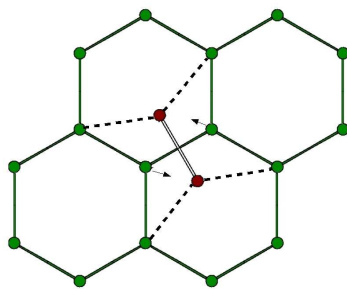
# Abertura de *Gap* em Folhas de Grafeno Topologicamente Modificadas

### 6.1 Introdução

Os mecanismos de controle de *gap* ou abertura de *gap* são questões importantes relacionadas com a futura aplicação de grafeno em dispositivos eletrônicos [15, 79]. A abertura de *gap* no ponto de Dirac do grafeno tem sido justificada em trabalhos experimentais e teóricos pela interação com substratos isolantes [80]. A geração de novos cones de férmions Dirac sem massa tem sido provocadas por perturbações periódicas impostas na folha de grafeno [65, 81] ou por superestruturas periódicas de pentágonos e heptágonos ou por FGs em grafeno policristalino, como discutido no capítulo 4. Também de grande relevância é o estudo dos efeitos da corrugação sobre a estabilidade termodinâmica e propriedades de transporte de grafeno sobre substrato ou de folhas de grafeno livre [15, 82, 83, 84, 85]. A causa de corrugação em grafeno ainda é uma questão em aberto: pode ser uma característica intrínseca do material [83, 84], pode ser devido às interações com os substratos [85] ou efeitos de adsorção [86].

Neste trabalho, realizamos cálculos de primeiros princípios para investigar a possibilidade de curvatura topológica e sua estabilidade, assim como a energética e os efeitos sobre a estrutura eletrônica de folhas de grafeno. Campos de curvatura podem ser gerados pela completa dissociação de um defeito *Stone-Wales* (SW). Um defeito SW é formado na folha de grafeno quando uma ligação C-C sofre uma rotação de  $90^\circ$ , gerando dois pares de pentágonos e heptágonos adjacentes, como mostra a Fig. 6.1. Quando esse defeito é dissociado, os pentágonos e os heptágonos introduzem campos locais de curvatura [87, 88], deixando a folha de grafeno com uma curvatura média igual a zero. Neste trabalho, consideramos redes periódicas, com dois pentágonos e dois heptágonos por célula unitária, que podem ser consideradas uma generalização da estrutura *pentaheptite*, investigada anteriormente por Crespi e colaboradores [30].

Os resultados indicam a possibilidade de geração de folhas de grafeno metálicas, semicondutoras de *gap* nulo, assim como no grafeno perfeito, ou semicondutoras com



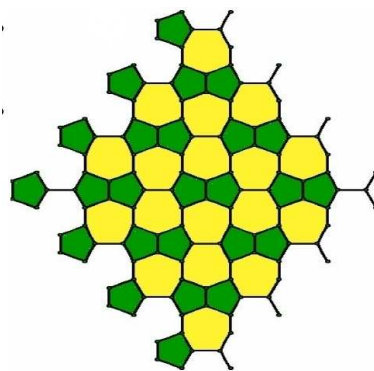
**Figura 6.1:** O defeito *Stone-Wales* é formado quando uma ligação C-C é girada por  $90^\circ$ , dando origem a dois pares adjacentes de pentágonos e heptágonos.

um *gap* variando de 0,02 eV a 0,75 eV, pela introdução de defeitos topológicos (DT). Estruturas com baixas energias de formação em relação ao grafeno, de aproximadamente 0,1 eV/átomo, são possíveis, sendo a corrugação induzida pelos TDs responsável pela redução das energias de formação.

## 6.2 Motivação

Crespi e colaboradores [30] propuseram uma estrutura plana de carbonos tri-coordenados, composta inteiramente por um arranjo periódico de pentágonos e heptágonos, como mostra a Fig. 6.2, conhecida na literatura como estrutura *pentaheptite*. As características eletrônicas e a energética dessa estrutura covalente metálica será apresentada posteriormente neste capítulo.

Os pesquisadores supracitados especulam que a *pentaheptite* pode ser obtida diretamente a partir do grafite. Segundo eles, embora a densidade superficial (átomo/área) da *pentaheptite* seja menor que a do grafite, a sua natureza metálica sugere que a distância interplanar no *bulk* desse material seja menor que a distância interplanar no *bulk* de grafite. Sendo assim, a síntese da *pentaheptite* pode ser favorecida por pressão.



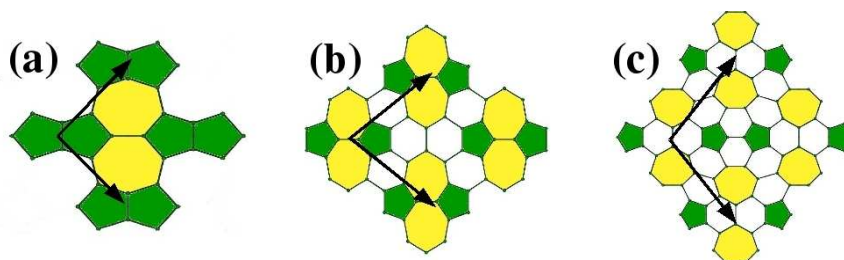
**Figura 6.2:** Estrutura *pentaheptite*.

Outra estratégia de síntese, também proposta por Crespi e colaboradores, é o crescimento epitaxial sobre um substrato adequado. Segundo eles, embora a interação entre uma estrutura de carbono e um substrato seja fraca, as interações entre *dangling bonds* e substrato, pode modificar o caminho cinético suficientemente para induzir o crescimento epitaxial da primeira camada.

Nas próximas seções, apresentaremos novas geometrias, que são uma generalização da *pentaheptite*, assim como os resultados de energia de formação e estrutura eletrônica, obtidos através de cálculos DFT, usando a mesma metodologia empregada nos cálculos de FGs em grafeno.

## 6.3 Propriedades Estruturais de Defeitos Topológicos em Grafeno

### 6.3.1 Estruturas sementes



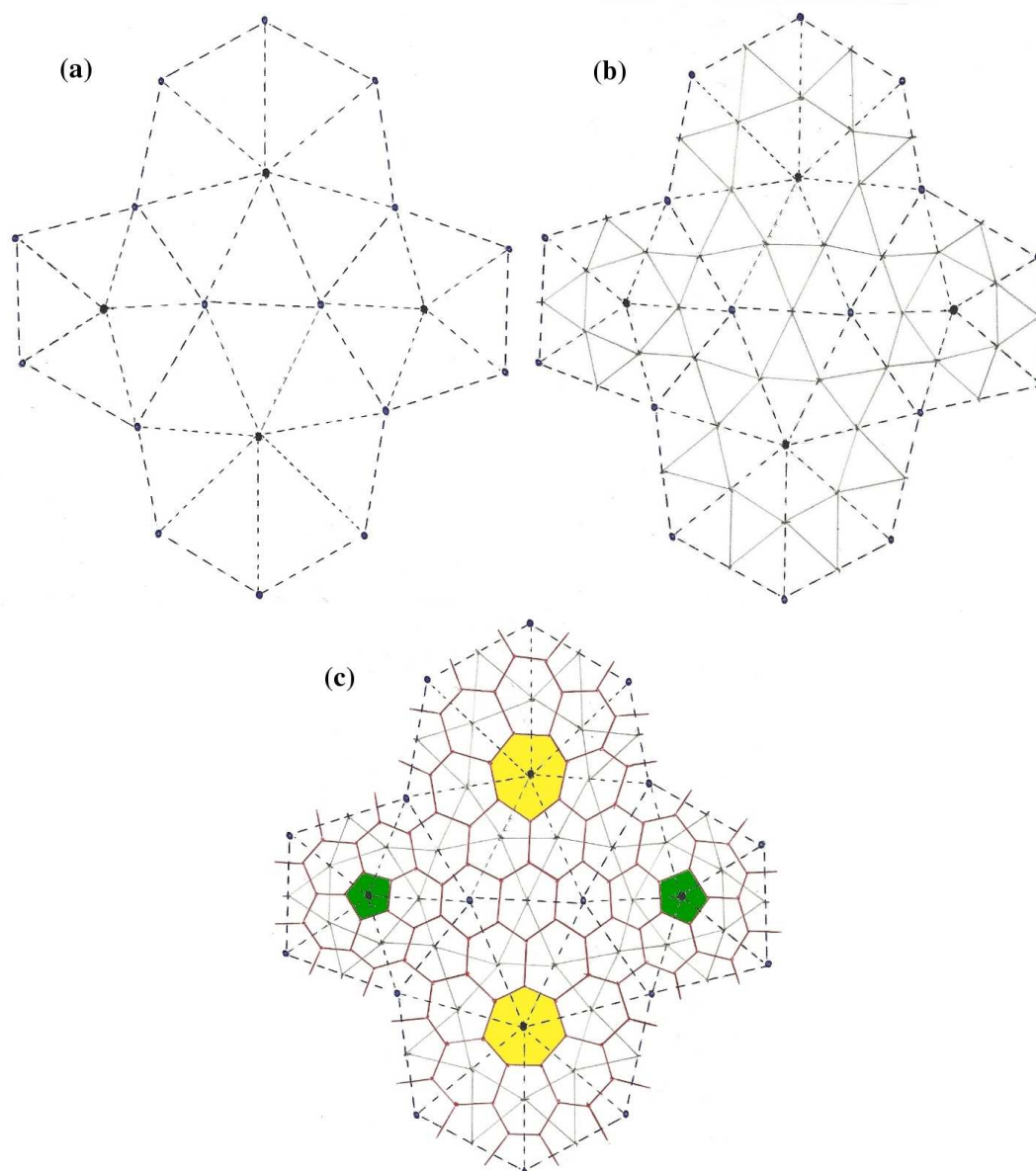
**Figura 6.3:** Célula unitária 2 x 2 das estruturas sementes (a)  $S_{11}$ , (b)  $S_{21}$  e (c)  $S_{31}$ . Os vetores das células unitárias estão indicados.

As estruturas investigadas neste trabalho são geradas a partir de três estruturas sementes. A Fig. 6.3 mostra a supercélula 2x2 dessas estruturas sementes, que denominamos  $S_{12}$ ,  $S_{21}$  e  $S_{31}$ . A primeira semente, a  $S_{12}$  na Fig. 6.3 (a), é a *pentaheptite* com oito átomos por célula unitária. A segunda semente, a  $S_{21}$  na Fig. 6.3 (b), tem 16 átomos por célula unitária e, nesta estrutura, cada defeito SW é circundado por hexágonos. A terceira semente, a  $S_{31}$  mostrada na Fig. 6.3 (c), tem 24 átomos por célula unitária e os pentágonos e heptágonos estão dissociados, estando cada um circundado por uma camada de hexágonos. Células unitárias maiores, com menor densidade de defeitos e com os defeitos dissociados, podem ser construídas a partir dessas sementes, introduzindo-se camadas de hexágonos ao redor dos DTs. Portanto, cada semente pode gerar uma família de estruturas.

### 6.3.2 Algoritmo de geração de famílias de estruturas

Determinamos as coordenadas atômicas das estruturas geradas a partir das sementes  $S_{12}$  e  $S_{21}$ , seguindo-se os passos do algoritmo descrito a seguir e exemplificado na Fig. 6.4 para a semente  $S_{21}$ :

1. Multiplicamos as coordenadas atômicas da semente por  $j\sqrt{3}$ , onde  $j \geq 1$  é um número



**Figura 6.4:** Algoritmo para gerar estruturas com menor densidade de defeitos. As coordenadas da estrutura semente são escaladas por  $j\sqrt{3}$ , onde  $j$  é um número inteiro. Os centros geométricos dos polígonos presentes na estrutura semente são determinados, fazendo-se uma média aritmética dos vértices de cada polígono. Em (a),  $j=2$  e consideramos os triângulos, cujos vértices são o centro geométrico de um polígono e dois vértices adjacentes do mesmo polígono. Cada triângulo é dividido em  $j^2$  triângulos menores (b) e as coordenadas atômicas da nova estrutura são os centros geométricos desses triângulos menores (c).

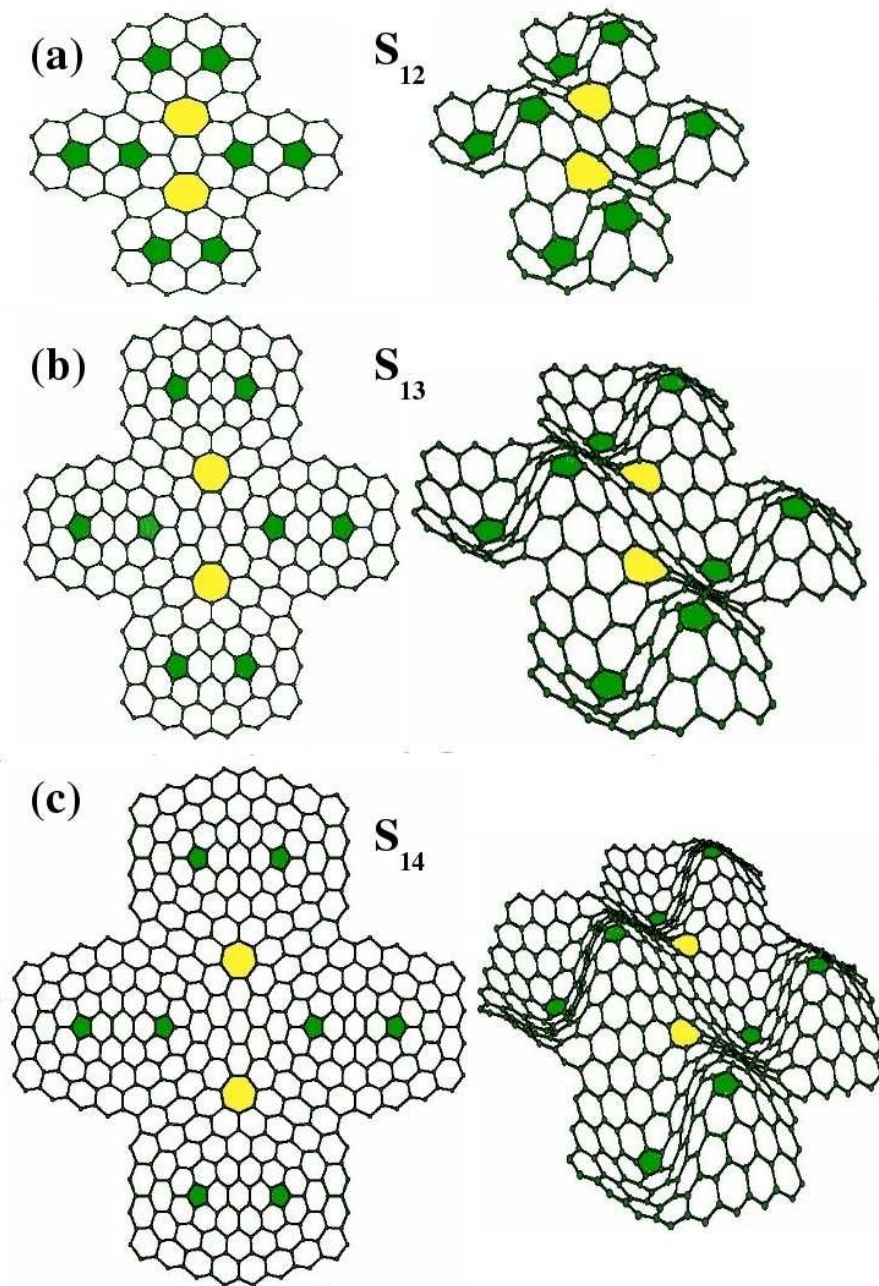
inteiro. Na Fig. 6.4 (a)  $j=2$ .

2. Determinamos o centro geométrico de cada polígono, fazendo-se uma média aritmética das coordenadas de seus vértices.
3. Consideramos todos os triângulos, cujos vértices são o centro geométrico de um polígono e dois vértices adjacentes do mesmo polígono, Fig. 6.4 (a).
4. Dividimos cada triângulo, especificado no passo 3, em  $j^2$  triângulos menores, como mostrado na Fig. 6.4 (b) para  $j=2$ .
5. As coordenadas atômicas da nova estrutura são obtidas, desprezando-se as velhas coordenadas e introduzindo-se átomos nos centros geométricos de cada triângulo menor, como mostrado na Fig. 6.4 (c).

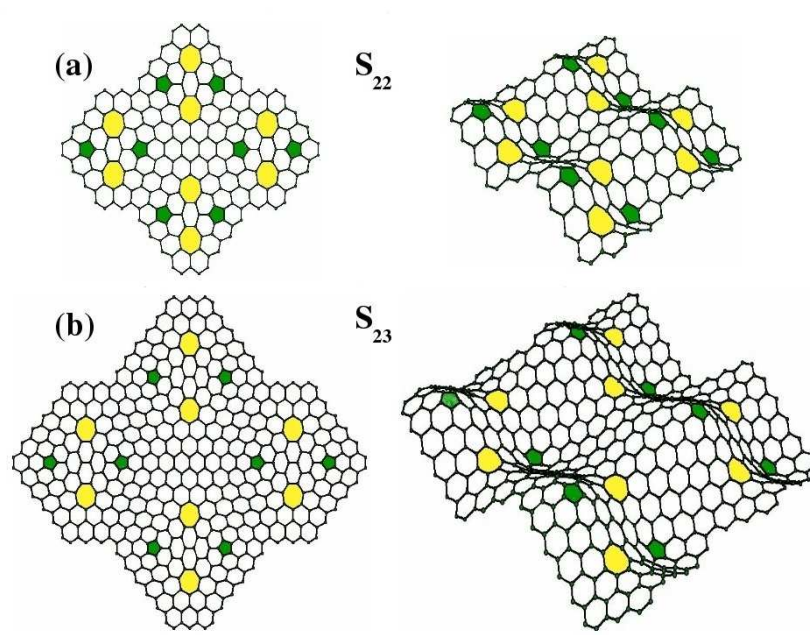
O algoritmo para determinação das coordenadas atômicas das estruturas geradas a partir da semente  $S_{31}$  é diferente apenas no passo 3. Ao invés de considerarmos os triângulos, cujos vértices são o centro geométrico de um polígono e dois vértices adjacentes do mesmo polígono, consideramos todos os triângulos formados pelos vértices de três centros geométricos mais próximos.

### 6.3.3 Famílias de estruturas e terminologia

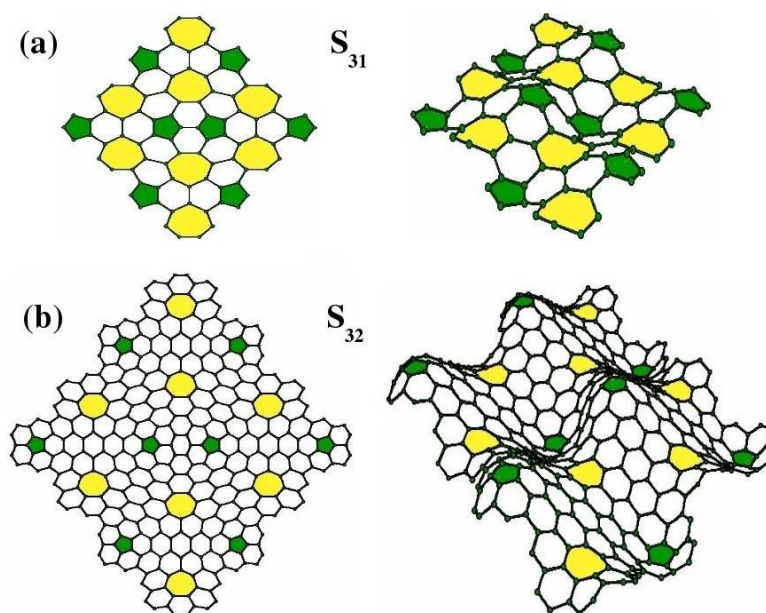
A fim de distinguir as geometrias, uma nomenclatura relacionada com a densidade superficial de DTs é introduzida. A semente com oito átomos por célula unitária, a  $S_{11}$ , tem densidade de DTs igual a  $n(1,1)=0,18$  (em unidades de  $\text{Å}^{-2}$ ). A estrutura gerada a partir de cada semente é chamada de  $S_{ij}$ , o que quer dizer que ela é um  $j$ -ésimo membro da família  $i$ , tem  $8 \times i \times j^2$  átomos por célula unitária e densidade de DTs igual a  $n(i,j)=n(1,1)/(i \times j^2)$ . Foram consideradas, na pesquisa desenvolvida, um total de nove estruturas planares, das quais quatro pertencem à família  $i=1$  e são chamadas de  $S_{11}$ ,  $S_{12}$ ,  $S_{13}$  e  $S_{14}$ , Fig. 6.5; três à família  $i=2$ , chamadas de  $S_{21}$ ,  $S_{22}$  e  $S_{23}$ , Fig. 6.6, e duas à família  $i=3$ , chamadas de  $S_{31}$  e  $S_{32}$ , Fig. 6.7.



**Figura 6.5:** Célula unitária 2 x 2 das estruturas (a)  $S_{12}$ , (b)  $S_{13}$  e (c)  $S_{14}$  planas e corrugadas.

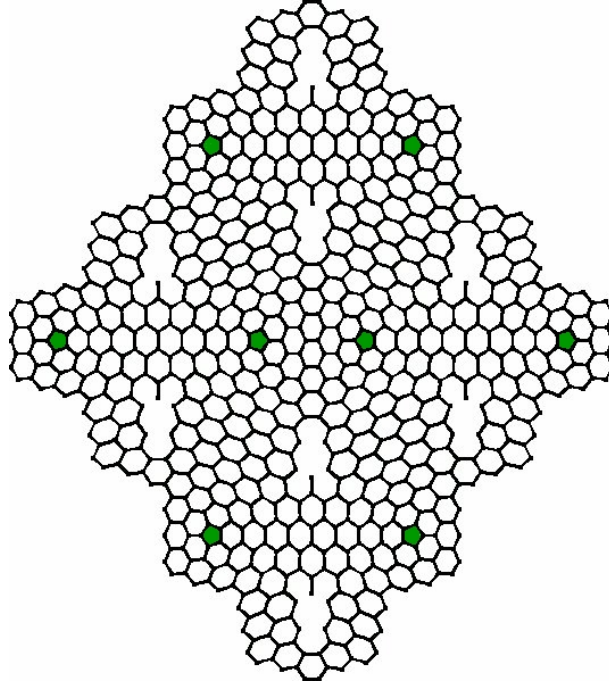


**Figura 6.6:** Célula unitária 2 x 2 das estruturas (a)  $S_{22}$  e (b)  $S_{23}$  planas e corrugadas.



**Figura 6.7:** Célula unitária 2 x 2 das estruturas (a)  $S_{31}$  e (b)  $S_{32}$  planas e corrugadas.

Pentágonos e heptágonos introduzem campos locais de curvaturas positivas e negativas, respectivamente, e as seções cônicas e as regiões do tipo sela tornam-se maiores à medida que a densidade de DTs diminui. Observamos que, a partir de um certo valor para a



**Figura 6.8:** Célula unitária 2 x 2 da estrutura  $S_{33}$  não otimizada.

densidade de DTs, não é possível construir uma estrutura que mantenha a tri-coordenação dos átomos de carbonos, sem introduzir corrugação. Na prática, verificamos a veracidade desta afirmação ao tentarmos construir a estrutura planar  $S_{33}$  com  $n(3,3)=0,007$ , para a qual não conseguimos construir uma estrutura plana com todos os átomos tri-coordenados. A Fig. 6.8 mostra a supercélula 2x2 da  $S_{33}$  não relaxada, obtida após vários ciclos do cálculo *ab initio* de otimização de uma geometria. Observamos buracos na folha, que deixam a estrutura instável.

Em todas as estruturas, exceto a  $S_{11}$  e a  $S_{21}$ , os defeitos SW estão completamente dissociados e estruturas corrugadas podem ser geradas permitindo-se que um campo de curvatura local seja gerado pelos DTs isolados. Assim, um total de 16 estruturas foram consideradas, das quais nove são planares e sete são corrugadas. Em todos os casos, a estrutura planar não desenvolve uma corrugação espontânea sob relaxação estrutural. Para verificarmos a metaestabilidade das formas planares, introduzimos um pequeno deslocamento aleatório ( $\Delta z$ ) dos átomos de carbono dos DTs para fora do plano e, após a otimização, as geometrias  $S_{31}$  [ $n(3,1)=0,060$ ],  $S_{12}$  [ $n(1,2)=0,045$ ] e  $S_{22}$  [ $n(2,2)=0,023$ ] relaxaram de volta para o plano para  $\Delta z=0,01 \text{ \AA}$  e desenvolveram uma corrugação para  $\Delta z>0,01 \text{ \AA}$ , exceto a  $S_{31}$ , com alta concentração de defeitos, que apenas desenvolveu corrugação para  $\Delta z>0,1 \text{ \AA}$ . Procedendo assim, encontramos uma evidência numérica para a metaestabilidade das estruturas planares com concentração de defeitos maior que o valor crítico  $n_c \sim 0,023$ . Portanto, as estruturas planares, representadas pelos símbolos preenchidos na Fig. 6.9, são instáveis para  $n < n_c$  e metaestáveis para  $n > n_c$ . A instabilidade ocorre porque, conforme relatado anteriormente, para estruturas mais diluídas, as regiões cônicas e do tipo sela,



associadas com os pentágonos e heptágonos isolados, respectivamente, são maiores e, conseqüentemente, o custo energético para mantê-las planas também se torna maior.

Na ref. [30] foi sugerido que distribuições homogêneas com igual número de pentágonos e heptágonos poderiam ser estáveis em sua forma planar. No entanto, nossos cálculos indicam que distribuições com  $n < n_c$  são instáveis. As estruturas corrugadas obtidas a partir de cada estrutura planar estão mostradas nas Fig.s 6.5, 6.6 e 6.7.

## 6.4 A Energética

A Fig. 6.9 mostra a energia de formação,  $E_f$ , calculada através da relação:

$$E_f = \frac{E_N^{DT} - E_N^g}{N}, \quad (6.1)$$

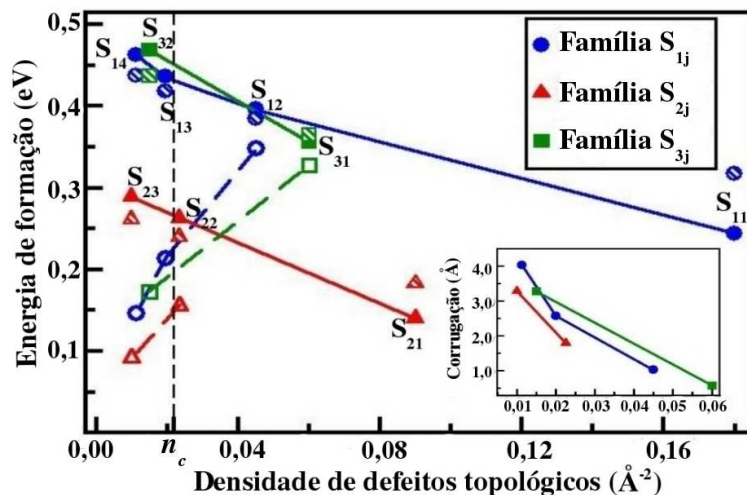
em função da densidade de DTs, onde  $E_N^{DT}$  e  $E_N^g$  são as energias totais de uma célula de grafeno com DTs e grafeno perfeito, respectivamente, com N átomos. Como as estruturas planares são numericamente estáveis, as energias de formação de suas geometrias relaxadas também foram incluídas nessa figura. É possível ver claramente que a dissociação dos DTs no plano, incorre em um custo energético que cresce linearmente com a redução de n, com exceção da  $S_{14}$ , que está no limite da conectividade\* de tais estruturas planares. Em todas as estruturas, a corrugação leva a uma significativa redução da energia de formação, em torno de 40 a 70 %, com exceção das estruturas  $S_{31}$  e  $S_{12}$ , para as quais a redução de energia de formação é, aproximadamente, apenas de 10%. Definimos a energia de corrugação,  $E_c$ , pela diferença entre as energias de formação das estruturas planares e corrugadas,

$$E_c = E_f^{plana} - E_f^{corrugada}.$$

Os valores de  $E_f$  e  $E_c$  estão na tabela 6.1. Note, na Fig. 6.9, a correlação entre  $E_f$  das geometrias planares e  $E_c$ : as estruturas mais diluídas têm maiores valores de  $E_f$  na forma planar e também maiores valores de  $E_c$ . Portanto, em cada família, quanto menor a densidade de DTs, menor é a energia de formação da estrutura corrugada. Observe, também, na Fig. 6.9, que a família  $S_{2j}$ , para as formas planares e corrugadas, é a de mais baixa energia e que as famílias  $S_{1j}$  e  $S_{3j}$  têm energias comparáveis. Das estruturas sementes, a  $S_{21}$  tem a menor energia de formação, o que pode ser entendido, comparando a geometria dessas sementes: as sementes  $S_{11}$ ,  $S_{21}$  e  $S_{31}$  têm zero, quatro

---

\*Conforme dito anteriormente, quando a densidade de defeitos é muito pequena, é impossível relaxar uma estrutura planar que mantém a tricoordenação dos átomos de carbono.



**Figura 6.9:** Energias de formação de folhas de grafeno com DTs planares (símbolos preenchidos) e corrugadas (símbolos vazios), em função da densidade de DTs. Os símbolos com uma linha diagonal mostram as energias elásticas do modelo de *Keating* das geometrias planares. Estruturas planares à direita da linha tracejada vertical são metaestáveis. O *inset* mostra a altura da corrugação em função da densidade de DTs e as linhas são apenas guias para os olhos.

e oito hexágonos, respectivamente, e quatro DTs por célula unitária. Os hexágonos da  $S_{31}$  sofrem maiores deformações angulares e de comprimento devido à dissociação do defeito SW, resultando em uma maior energia de formação. A  $S_{21}$  tem quatro hexágonos menos deformados, resultando em uma menor energia de formação. Como resultado do balanço entre número de hexágonos e DTs na semente, as deformações angulares e de comprimento são menores na família  $S_{2j}$  do que nas outras famílias. Para quantificar estas características estruturais, calculamos a energia elástica, usando o modelo de *Keating*, das 16 estruturas. Os resultados estão incluídos na Fig. 6.9 e na tabela 6.1. Observe que a energia de formação obtida em nossos cálculos de primeiros princípios,  $E_f$ , e as energias do modelo de *Keating* têm o mesmo comportamento, com a família  $S_{2j}$  tendo a mais baixa energia elástica.

Os cinco sistemas metaestáveis energeticamente mais favoráveis têm energias de formação menores que 0,2 eV/átomo que é, aproximadamente, a metade da energia de formação de uma molécula de fullereno, 0,39 eV/átomo, calculada com a mesma metodologia. A corrugada  $S_{23}$  é uma estrutura semicondutora com baixíssima energia de formação (0,09 eV/átomo). A baixa energia de formação indica que a síntese de tais estruturas pode ser fácil, com apenas a cinética sendo um fator potencialmente limitante, pois, a barreira que impede tais estruturas se transformarem em grafeno é estimada, na Ref. [30], em 7 eV para a  $S_{11}$ . Ademais, a densidade superficial de todas as estruturas corrugadas investigadas aqui é menor que a densidade superficial do grafeno. A  $S_{23}$ , por exemplo, tem um átomo de carbono por  $2,35 \text{ \AA}^2$ , enquanto que o grafeno tem um átomo de carbono por  $2,69 \text{ \AA}^2$ . Portanto, a transformação topológica pode ser favorecida em amostras sob pressão, como sugerido na Ref. [30].

**Tabela 6.1:** Propriedades físicas de redes de grafeno com DTs. A energia de formação  $E_f$ , a energia de corrugação  $E_c$  e a energia elástica  $E_{el}$  estão em unidades de eV/átomo.  $Z_c$  (em Å) é a medida da corrugação.  $E_g$  (em eV) é o *gap* de energia para os sistemas semicondutores. O valor da DOS no nível de Fermi (em número de estados/eV átomo) é dado para os sistemas metálicos. A carga acumulada sobre os pentágonos  $Q_P$  é dada para as geometrias corrugadas.

$S_{ij}$	plana				corrugada					
	$E_f$	$E_{el}$	$E_g$	DOS	$E_f$	$E_c$	$Z_c$	$E_g$	DOS	$Q_P$
$S_{11}$	0,24	0,32	-	0,05	-	-	-	-	-	-
$S_{12}$	0,40	0,38	-	0,07	0,35	0,05	1,03	-	0,04	-0,016
$S_{13}$	0,44	0,42	0,53	-	0,21	0,23	2,58	0,67	-	-0,015
$S_{14}$	0,46	0,44	0,02	-	0,15	0,31	4,03	-	0,02	-0,015
$S_{21}$	0,14	0,18	0,00	0,00	-	-	-	-	-	-
$S_{22}$	0,26	0,24	-	0,03	0,16	0,10	1,80	0,03	-	-0,009
$S_{23}$	0,29	0,26	0,42	-	0,09	0,20	3,29	0,39	-	-0,012
$S_{31}$	0,36	0,37	0,61	-	0,33	0,03	0,58	0,74	-	0,000
$S_{32}$	0,47	0,44	0,00	0,00	0,17	0,30	3,28	0,50	-	-0,013

Também relacionamos as características estruturais com o grau de corrugação de cada estrutura. Definimos a corrugação  $Z_c$  das estruturas não planares, como a menor distância entre o centro do pentágono e o plano médio do grafeno. Os valores de  $Z_c$  das estruturas corrugadas, que têm baixas energias de formação, incluídos na tabela 6.1, são da mesma ordem da corrugação observada experimentalmente [15, 82, 83, 84, 85], sugerindo que essas estruturas podem ser um bom modelo para as amostras de grafeno ondulado dos experimentos. O *inset* na Fig. 6.9 mostra o comportamento de  $Z_c$  em função de  $n$ . Observe que o ramo de corrugação da família  $S_{2j}$  é o mais baixo, o que significa que, à medida que a estrutura fica mais diluída, a corrugação das estruturas da família  $S_{2j}$  é menor que das estruturas de outras famílias.

Uma característica de grafeno corrugado que tem sido observada experimentalmente é a concentração de elétrons nas partes mais altas das amostras [89]. Em nossas geometrias, observamos que os pentágonos nas cristas ou vales das ondulações são ricos em elétrons (exceto na corrugada  $S_{31}$ ), como mostra a tabela 6.1.

## 6.5 Estrutura Eletrônica

As redes de defeitos topológicos investigadas nesse trabalho exibem toda a gama de comportamentos eletrônicos, incluindo metais, semicondutores de *gap* nulo e semicondutores de *gap* finito, dependendo da concentração de defeitos e da relaxação do sistema.

A estrutura eletrônica das três sementes,  $S_{11}$ ,  $S_{21}$  e  $S_{31}$ , pode ser visualizada nas Figs. 6.10, 6.11 e 6.12, respectivamente. Em (a) são mostradas a primeira ZB da semente  $S_{ij}$  antes de

qualquer relaxação (hexágono menor centrado em  $\Gamma$ ) e a primeira ZB do grafeno perfeito (hexágono maior centrado em  $\Gamma$ ). Os dois pontos X e X', destacados na Fig. 6.10 (a), e os dois pontos Y e Y', destacados nas Figs. 6.11 (a) e 6.12 (a), não são equivalentes, mas são degenerados. A primeira ZB da semente  $S_{ij}$ , após a otimização, está mostrada à direita da figura (a).

As faixas de energia do grafeno perfeito, calculadas ao longo das direções M- $\Gamma$ -K-M, foram dobradas ao longo das direções Y- $\Gamma$ -X(X')-Y da primeira ZB da  $S_{11}$  não otimizada, Fig. 6.10 (b); X-Y'(Y)- $\Gamma$ -X da primeira ZB da  $S_{21}$  não otimizada, Fig. 6.11 (b), e Y- $\Gamma$ -X-Y' da primeira ZB da  $S_{31}$  também não otimizada, Fig. 6.12 (b). Podemos observar nesse *folding* das faixas de energia do grafeno perfeito, que o ponto de Dirac do grafeno ocorre no ponto X(X') da primeira ZB da  $S_{11}$ , em algum ponto ao longo da direção  $\Gamma$ -X da primeira ZB da  $S_{21}$  e no ponto  $\Gamma$  da primeira ZB da  $S_{31}$ .

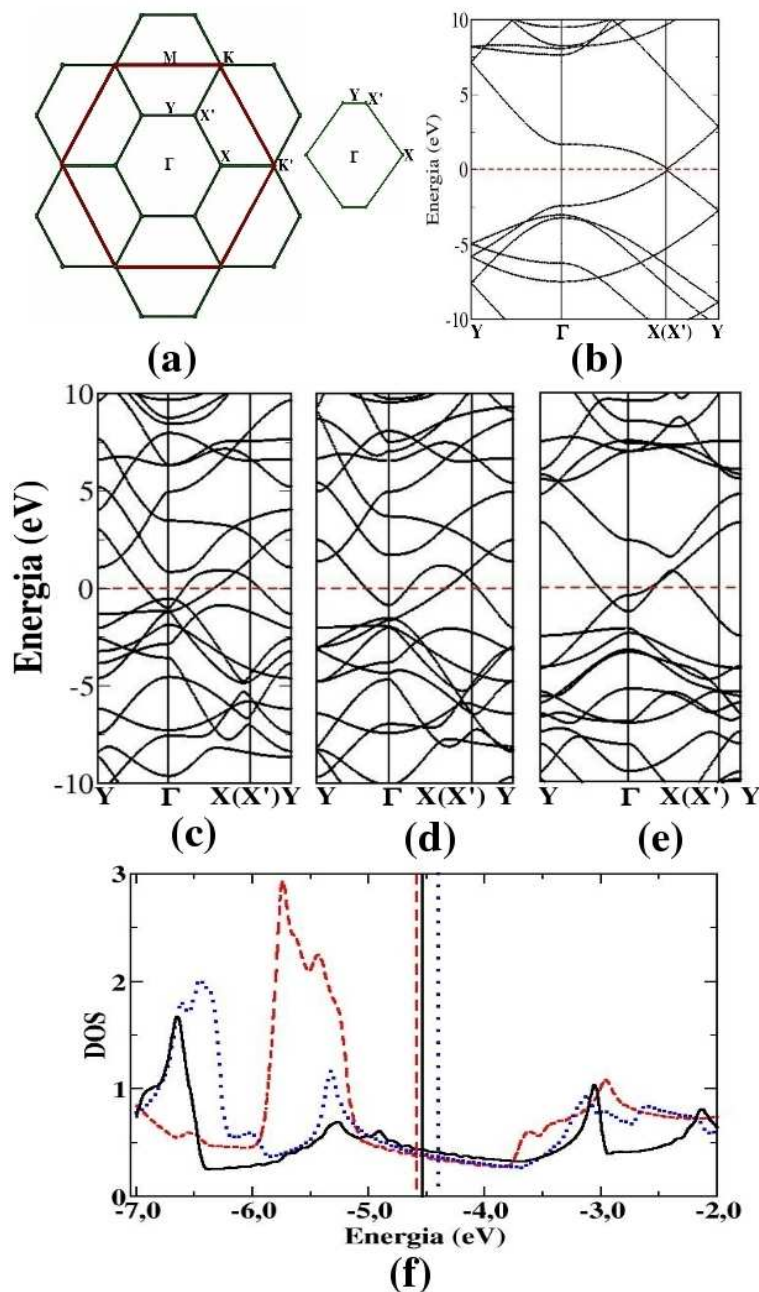
Para entendermos os efeitos da transformação topológica sobre a estrutura eletrônica, calculamos a DOS e as faixas de energia dessas sementes em três situações diferentes: (1) grafeno transformado topologicamente (grafeno TT), sem qualquer relaxação das posições atômicas ou vetores de rede; (2) grafeno TT com apenas as posições atômicas relaxadas e (3) grafeno TT com relaxação dos vetores de rede e posições atômicas.

Para a  $S_{11}$ , nas Figs. 6.10 (c), (d) e (e) para as faixas de energia e Fig. 6.10 (f) para DOS, podemos observar que a relaxação não introduz mudanças significativas na estrutura eletrônica, sendo essa semente metálica nos três casos com uma pequena mudança na posição do nível de Fermi. Esses resultados de primeiros princípios para a  $S_{11}$  otimizada concordam com os resultados *tight-binding* citados na Ref. [30], mas nós obtivemos uma DOS no nível de Fermi que é metade do valor citado nesta referência.

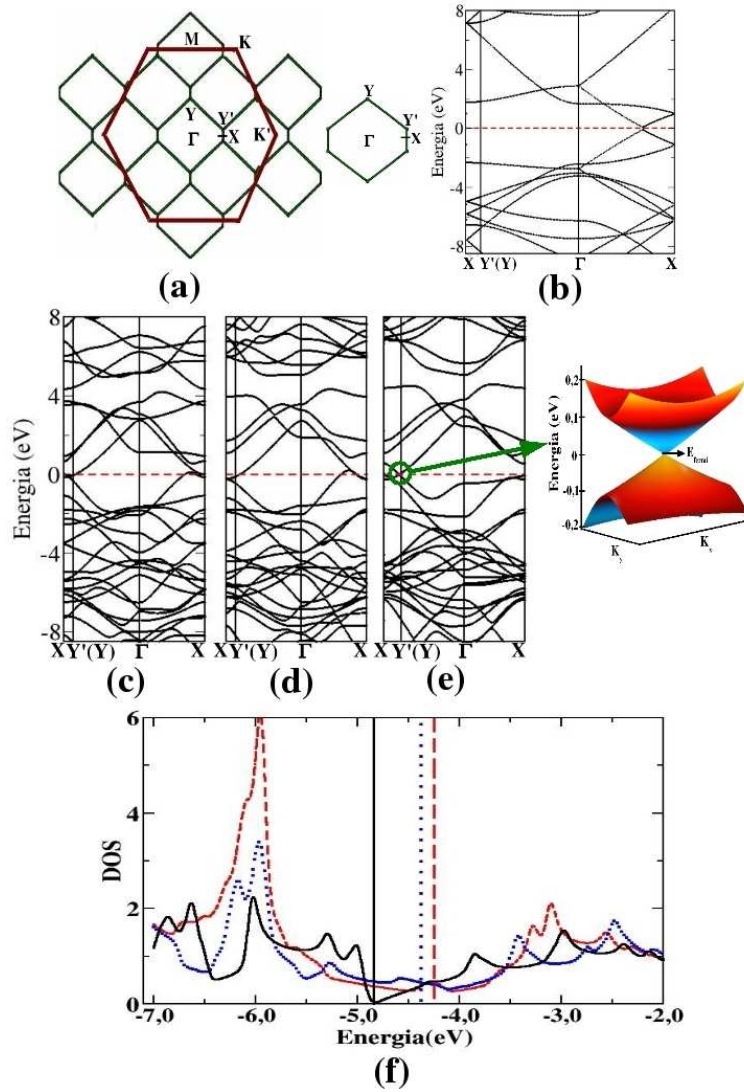
Os efeitos de relaxação são importantes para a definição da estrutura eletrônica da  $S_{21}$ , que é metálica nos dois primeiros casos, Figs. 6.11 (c), (d) e (f), mas desenvolve, no terceiro caso, uma estrutura de faixas de energia do tipo cone de Dirac em um intervalo de energia bastante reduzido ( $\sim[-0,1;0,1]$  eV), Figs. 6.11 (e) e (f). Esse novo cone de Dirac, mostrado no *inset* da Fig. 6.11 (e), que ocorre em um ponto k próximo ao ponto Y da primeira ZB, é anisotrópico e as faixas de condução e de valência são assimétricas. Para a  $S_{31}$ , calculamos os estados eletrônicos apenas para os casos (1) e (3). As faixas de energia estão mostradas nas Figs. 6.12 (c) e (d) e a DOS na Fig. 6.12 (e).

Na situação (1), a  $S_{31}$  apresenta um comportamento metálico, com o nível de Fermi ocorrendo no topo de um conjunto de faixas que começam a 0,5 eV acima do *gap* de energia, Figs. 6.12 (c) e (e). Depois da relaxação, os autovalores sofrem um acréscimo de energia e o nível de Fermi passa a ocorrer no *gap* de energia, tornando esse sistema semicondutor com um *gap* de  $\sim 0,6$  eV, Figs. 6.12 (d) e (e). Após essas análises chegamos a conclusão de que a transformação topológica apenas não explica o comportamento

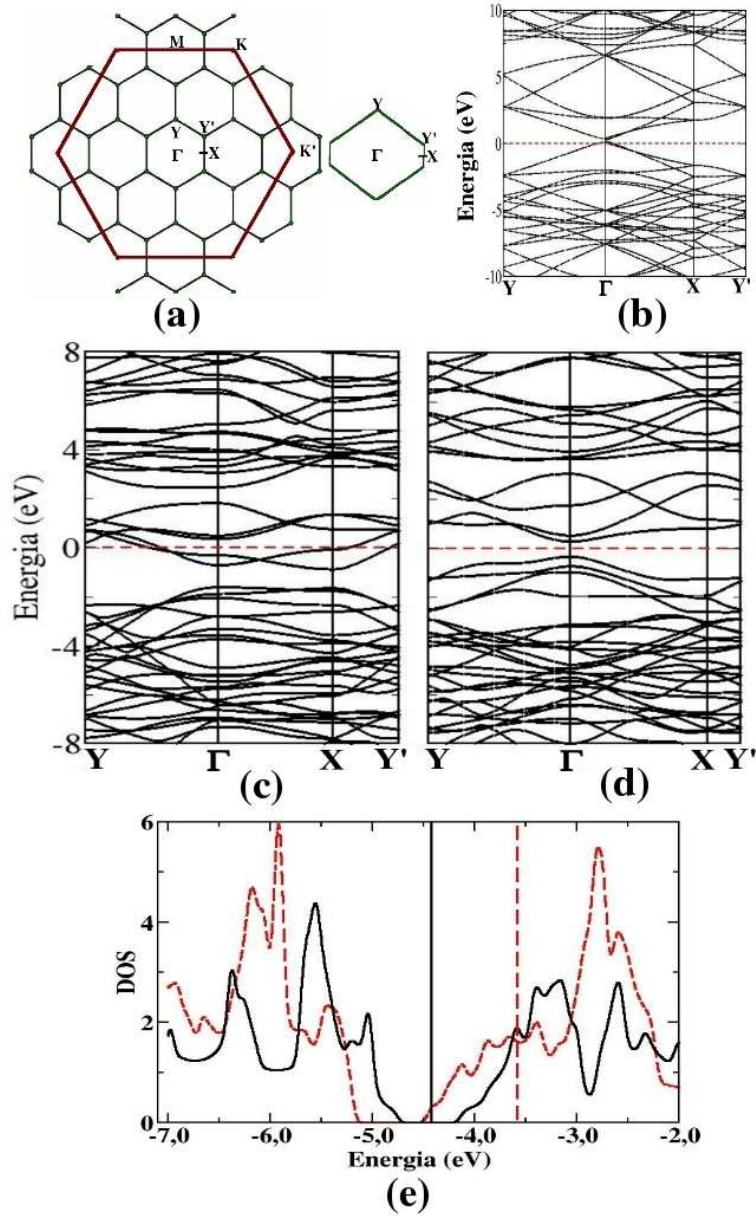
dos estados eletrônicos, sendo os efeitos de relaxação importantes para determinação da estrutura eletrônica.



**Figura 6.10:** Estrutura eletrônica da semente  $S_{11}$ . (a) Primeiras zonas de *Brillouin*, centradas no ponto  $\Gamma$ , da  $S_{11}$  (hexágono verde menor) sem nenhuma relaxação e do grafeno (hexágono vermelho maior). À direita a primeira zona de *Brillouin* da  $S_{11}$  relaxada. (b) Faixas de energias do grafeno nas direções  $M-\Gamma-K-M$  dobradas nas direções  $Y-\Gamma-X(X')-Y$  da primeira ZB da  $S_{11}$ . Faixas de energias da  $S_{11}$  (c) sem nenhuma relaxação, (d) com apenas as posições atômicas relaxadas e (e) com relaxação das posições atômicas e vetores de rede. (f) DOS da  $S_{11}$  sem nenhuma relaxação (curva vermelha tracejada), com apenas posições atômicas relaxadas (curva azul pontilhada) e com relaxação das posições atômica e dos vetores de rede (curva preta contínua).

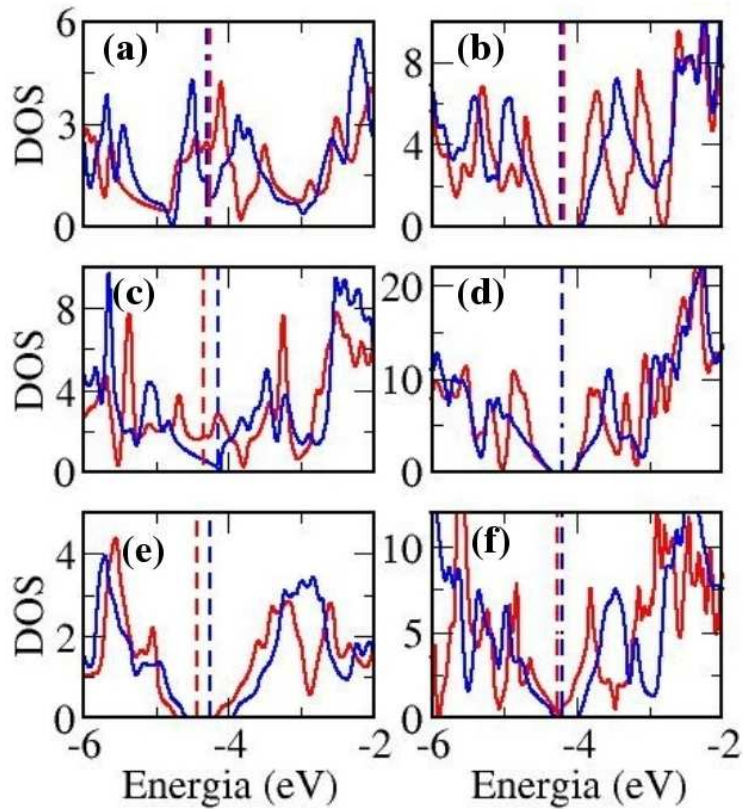


**Figura 6.11:** Estrutura eletrônica da semente  $S_{21}$ . (a) Primeiras zonas de *Brillouin*, centradas no ponto  $\Gamma$ , da  $S_{21}$  (hexágono verde menor) sem nenhuma relaxação e do grafeno (hexágono vermelho maior). À direita a primeira zona de *Brillouin* da  $S_{21}$  relaxada. (b) Faixas de energias do grafeno nas direções M- $\Gamma$ -K-M dobradas nas direções X-Y'(Y)- $\Gamma$ -X da primeira ZB da  $S_{21}$ . Faixas de energias da  $S_{21}$  (c) sem nenhuma relaxação, (d) com apenas as posições atômicas relaxadas e (e) com relaxação das posições atômicas e vetores de rede. (f) DOS da  $S_{21}$  sem nenhuma relaxação (curva vermelha tracejada), com apenas posições atômicas relaxadas (curva azul pontilhada) e com relaxação das posições atômica e dos vetores de rede (curva preta contínua).



**Figura 6.12:** Estrutura eletrônica da semente  $S_{31}$ . (a) Primeiras zonas de *Brillouin*, centradas no ponto  $\Gamma$ , da  $S_{31}$  (hexágono verde menor) sem nenhuma relaxação e do grafeno (hexágono vermelho maior). À direita a primeira zona de *Brillouin* da  $S_{31}$  relaxada. (b) Faixas de energias do grafeno nas direções M- $\Gamma$ -K-M dobradas nas direções Y- $\Gamma$ -X-Y' da primeira ZB da  $S_{31}$ . Faixas de energias da  $S_{31}$  (c) sem nenhuma relaxação e (d) com relaxação das posições atômicas e vetores de rede. (e) DOS da  $S_{31}$  sem nenhuma relaxação (curva vermelha tracejada) e com relaxação das posições atômica e dos vetores de rede (curva preta contínua).

Comparando a estrutura eletrônica de sistemas em suas formas planar e corrugada, observamos que a corrugação introduz significantes alterações. A Fig.6.13 mostra as DOS de cada estrutura corrugada e de sua respectiva estrutura planar. As Figs 6.14, 6.15 e 6.16 mostram as faixas de energias das estruturas  $S_{ij}$ , planas e corrugadas, para  $i=1$ ,  $i=2$  e  $i=3$ , respectivamente. Na tabela 6.2, estão os valores do *gap* para todos os sistemas

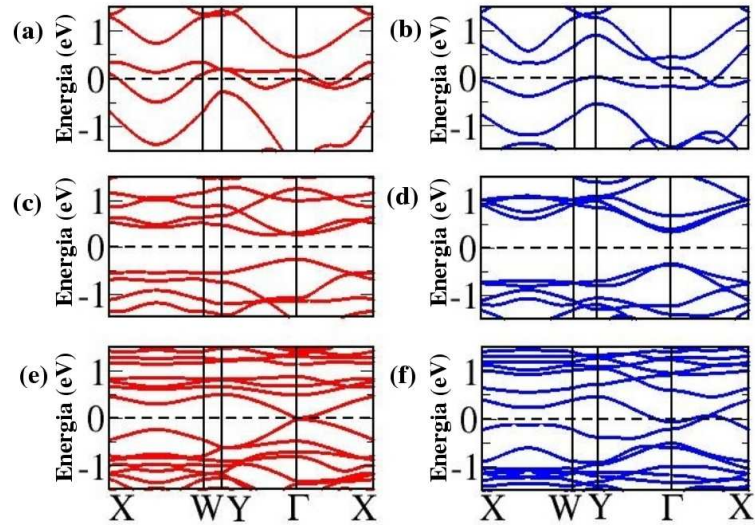


**Figura 6.13:** DOS das estruturas (a)  $S_{12}$ , (b)  $S_{13}$ , (c)  $S_{22}$ , (d)  $S_{23}$ , (e)  $S_{31}$  e (f)  $S_{32}$ . As curvas vermelhas e azuis representam as estruturas planas e corrugadas, respectivamente.

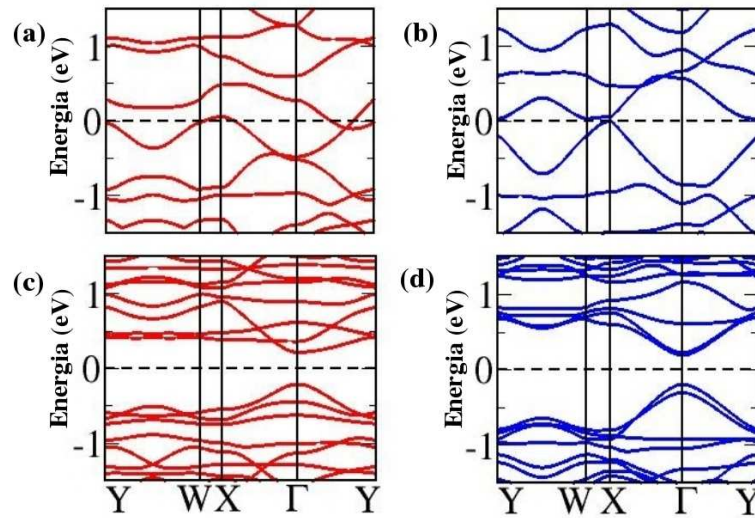
semicondutores e o valor da DOS no nível de Fermi para os sistemas metálicos. De modo geral, observamos que a corrugação tende a reduzir a DOS no nível de Fermi, a aumentar o tamanho do *gap* de energia, ou abrir um *gap* em casos em que a respectiva geometria planar é metálica. Entretanto, existe uma exceção no caso da  $S_{14}$  que apresenta um pequeno *gap* (0,02 eV) na forma planar e é metálica quando corrugada. Do total de 16 estruturas investigadas neste trabalho, nove são semicondutoras, das quais sete têm um *gap* que varia de 0,39 a 0,74 eV. Os cinco sistemas metaestáveis de mais baixas energias de formação,  $E_f < 0,2$  eV/átomo, apresentam diferentes características eletrônicas: a geometria  $S_{21}$  planar é semicondutora de *gap* nulo, com um cone de Dirac anisotrópico em um pequeno intervalo de energia, a corrugada  $S_{14}$  é metálica e as corrugadas  $S_{22}$ ,  $S_{23}$  e  $S_{32}$  são semicondutoras. É válido destacar novamente que, para um sistema constituído apenas por átomos de carbono, a estrutura  $S_{23}$  corrugada semicondutora tem energia de formação muito baixa, de apenas 0,09 eV/átomo, quando comparada com a energia de formação do fulereno  $C_{60}$ , de 0,39 eV/átomo.

Para finalizar nossas observações, destacamos, então, que folhas de grafeno topologicamente modificadas apresentam diversos comportamentos eletrônicos, a depender da densidade de defeitos e da presença de corrugação e que a abertura de *gap* em sistemas com baixas energias de formação é possível.

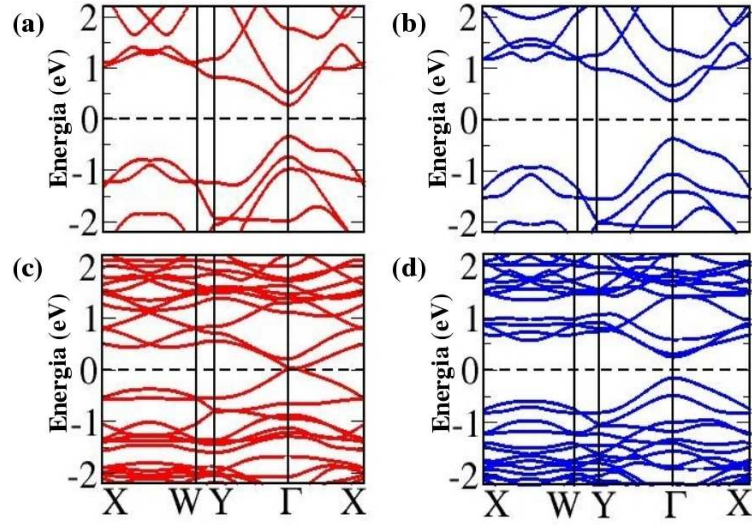




**Figura 6.14:** Faixas de energia das estruturas (a)  $S_{12}$  plana, (b)  $S_{12}$  corrugada, (c)  $S_{13}$  plana, (d)  $S_{13}$  corrugada, (e)  $S_{14}$  plana e (f)  $S_{14}$  corrugada.



**Figura 6.15:** Faixas de energia das estruturas (a)  $S_{22}$  plana, (b)  $S_{22}$  corrugada, (c)  $S_{23}$  plana e (d)  $S_{23}$  corrugada.



**Figura 6.16:** Faixas de energia das estruturas (a)  $S_{31}$  plana, (b)  $S_{31}$  corrugada, (c)  $S_{32}$  plana e (d)  $S_{32}$  corrugada.

**Tabela 6.2:** Propriedades eletrônicas de redes de grafeno com DTs.  $E_g$  (em eV) é o *gap* de energia para os sistemas semicondutores. O valor da DOS no nível de Fermi (em número de estados por energia e por átomo) é dado para os sistemas metálicos.

$S_{ij}$	plana		corrugada	
	$E_g$	DOS	$E_g$	DOS
$S_{11}$	-	0,05	-	-
$S_{12}$	-	0,07	-	0,04
$S_{13}$	0,53	-	0,67	-
$S_{14}$	0,02	-	-	0,02
$S_{21}$	0,00	0,00	-	-
$S_{22}$	-	0,03	0,03	-
$S_{23}$	0,42	-	0,39	-
$S_{31}$	0,61	-	0,74	-
$S_{32}$	0,00	0,00	0,50	-

## 6.6 Conclusões

Neste trabalho, investigamos a energética e as propriedades eletrônicas e estruturais de folhas de grafeno planares e corrugadas com defeitos Stone-Wales ou com defeitos Stone-Wales dissociados. Folhas planares metaestáveis com pentágonos e heptágonos isolados não são possíveis quando a densidade de defeitos é menor que o valor crítico  $n_c \sim 0,023$ , pois, para  $n$  muito pequeno, as seções cônicas e regiões do tipo sela são grandes, não sendo possível relaxar uma estrutura que mantenha a tricoordenação dos átomos de carbono sem introduzir corrugação. Essa impossibilidade foi verificada ao tentarmos construir uma estrutura planar com  $n \sim 0,007$ . Nossos cálculos de primeiros princípios revelaram diversos comportamentos eletrônicos e encontramos que redes de grafeno topologicamente modificadas podem ser semicondutoras de *gap* nulo, com um cone de Férmions de Dirac no nível de Fermi, semicondutoras de *gap* finito e metálicas. Tal diversidade eletrônica se deve à concentração de defeitos e aos efeitos de relaxação e corrugação. De modo geral, observamos que a corrugação tende a aumentar o *gap*, a abrir um *gap* em estruturas que são metálicas em sua forma planar ou a diminuir a DOS no nível de Fermi. Observamos também que a corrugação introduzida pelos DTs, além de modificar a estrutura eletrônica, reduz significativamente a energia de formação. Estruturas corrugadas com baixas energias de formação ( $\sim 0,09$  eV/átomo) são possíveis, indicando que a síntese de tais estruturas pode ser possível. A corrugação média observada nas geometrias que estudamos concorda com os valores medidos experimentalmente, indicando que essas estruturas podem ser bons modelos teóricos para as amostras de grafeno ondulado usadas em experimentos. Trabalhos experimentais recentes [31] têm observado corrugação em superfícies de amostras, obtidas pela redução de óxido de grafeno, que tem aglomerados ou pares de pentágonos e heptágonos isolados. Portanto, o aperfeiçoamento de tais técnicas de redução pode levar a uma estratégia de síntese de redes de grafeno topologicamente modificadas. Outras estratégias de síntese foram discutidas neste capítulo, como a transformação sob pressão, sugerida na Ref. [30].

## Capítulo 7

---

# Aglomerados de Defeitos Topológicos em Grafeno Funcionalizado

### 7.1 Introdução

As propriedades físicas, químicas e mecânicas do grafeno podem ser manipuladas, modificando-o quimicamente com hidrogênio ou com grupos funcionais oxigenados. A funcionalização é relevante para permitir o uso de grafeno em aplicações como armazenador de hidrogênio, fortalecedor mecânico em nanocompósitos [90] e sensores que emitem diferentes respostas elétricas, dependendo do ambiente químico. Estudos neste sentido tem levado à obtenção de folhas de grafeno completamente ou parcialmente funcionalizadas, com diferentes propriedades. O grafano, que consiste de uma folha de grafeno 100% funcionalizada com hidrogênio, foi recentemente obtido por Elias *et al.* [28] e apresenta um *gap* da ordem de 4,7 eV entre as faixas de valência e de condução, sendo, portanto, um isolante elétrico. A interação do grafeno com hidrogênio é reversível e o estado semicondutor de *gap* nulo deste material pode ser recuperado por *annealing* [28].

Folhas finas de óxido de grafeno (OG) tem recentemente emergido como um novo material em nano-escala, cuja oxidação controlada fornece uma possibilidade de manipular as propriedades eletrônicas e mecânicas e até mesmo obter o *gap* nulo do grafeno via completa remoção das ligações C-O [91]. A estrutura do OG é, frequentemente, modelada por uma folha de grafeno ligada a oxigênio na forma de carboxila, hidroxila e grupos epóxi [93, 92, 91], mas a real composição química do OG permanece desconhecida devido à localização aleatória e variedade de grupos óxidos [92]. O OG pode ser obtido através da esfoliação química do óxido de grafite, um método simples, barato e que constitui um importante caminho para a síntese de grandes quantidades de folhas de grafeno a partir da redução do OG. No método de esfoliação química, as camadas de grafite oxidadas são facilmente separadas em solução aquosa, quando submetidas ao ultrassom. As folhas de OG, assim obtidas, podem ser reduzidas a grafeno, através de tratamentos térmicos e químicos, e depositadas sobre uma grande variedade de substratos sólidos e flexíveis [21, 96, 94, 95]. O OG é isolante e tem a sua condutividade melhorada à medida em que os grupos óxidos são removidos para a obtenção do chamado óxido de grafeno reduzido (OGR). A condutividade do OGR é  $\sim 10^4$  vezes maior que a condutividade do OG, mas

$\sim 10$ - $100$  vezes menor que a condutividade do grafeno cristalino. Acredita-se que a condutividade inferior do OGR, quando comparada à do grafeno, se deve à presença de grupos óxidos residuais, mesmo depois da redução, e à existência de defeitos estruturais [31], que são centros de atividade química.

Em um estudo experimental recente, C. Gomez-Navarro e colaboradores [31] investigaram, via *high resolution transmission electron microscopy* (TEM), características na escala atômica de monocamadas de OGR. Eles observaram áreas de grafeno livres de defeitos, com a dimensão de alguns nanômetros, intercaladas com áreas defectivas, formadas por aglomerados de pentágonos e heptágonos e pares de pentágonos e heptágonos isolados. Segundo esses autores, áreas defeituosas são difíceis de serem visualizadas por técnicas de espectroscopia e microscopia, porque os átomos de carbono mantêm a tri-coordenação e a configuração planar  $sp^2$ . Eles argumentam que a ausência de tais configurações de defeito em grafeno mecanicamente esfoliado da mesma fonte de grafite indica que estes aglomerados de pentágonos e heptágonos (alguns octógonos também são observados) resultam do processo de óxido-redução. Eles também observam que as regiões de grafeno vizinhas aos aglomerados são fortemente distorcidas e especulam que a presença dos defeitos topológicos isolados fornecem uma evidência de que as folhas de OGR sofreram a ação de forças deformadoras durante o processo de redução.

Já outros trabalhos experimentais recentes reportam a existência de forças deformadoras em monocamadas de grafeno crescido epitaxialmente na superfície de 6H-SiC (0001) [98, 99] devido à competição entre dois fenômenos. Primeiro, a constante de rede do SiC é maior que a do grafeno, o que resulta em um crescimento epitaxial sob tensão em alta temperatura. Segundo, a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do SiC, que contrai sob resfriamento, e do grafeno, que expande [98], leva a uma deformação compressiva. Como consequência de uma deformação compressiva residual da ordem de 0,8%, aparecem regiões salientes no filme de grafeno denominadas cristas [99]. Novas cristas podem ser produzidas através da interação de uma ponta STM com a superfície de grafeno. Cálculos DFT, realizados para investigar o efeito de deformações nas propriedades eletrônicas do grafeno [100, 101, 102, 103, 104, 105], observam que a abertura de um *gap* da ordem de 1 eV requer uma deformação extremamente alta, próxima à deformação de colapso do grafeno ( $\sim 25\%$ ) e que, para deformações menores, o efeito é deslocar o ponto  $\vec{K}$  do grafeno, permanecendo a relação de dispersão do tipo cone.

Neste trabalho, estudamos os efeitos de uma deformação (buraco e/ou compressão não homogênea) imposta em folhas de grafeno, grafano e grafeno hidroxilado, que contêm em sua estrutura inicial pentágonos e heptágonos separados. Encontramos que a deformação pode levar à formação de aglomerados de polígonos com quatro, cinco, seis, sete e oito lados, semelhantes aos observados experimentalmente, e que o tipo de deformação imposta (buraco e/ou compressão) influencia fortemente no padrão de aglomerados de defeitos,

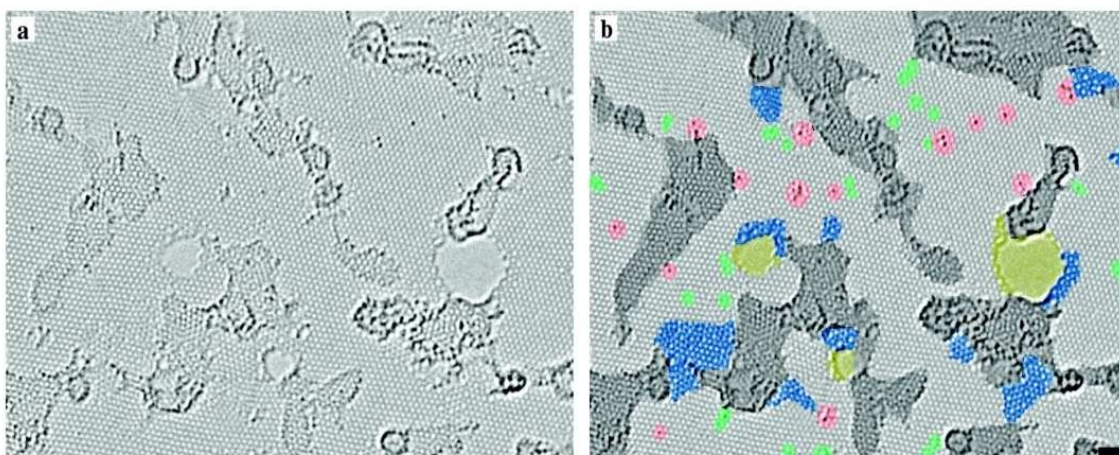
quando o sistema relaxa para uma configuração metaestável sem buracos ou compressão. Portanto, nossos resultados indicam que a regeneração de regiões distorcidas durante o processo de redução do OG pode levar à formação de aglomerados de defeitos topológicos. No estudo da energética, observamos que grupos funcionais diminuem a energia de formação das estruturas defeituosas, porque os defeitos topológicos são centros de atividade química.

A fim de verificarmos se os grupos funcionais também diminuem a barreira de energia entre a estrutura com defeitos topológicos e o grafeno perfeito, fizemos uma análise da energia de formação em função do ângulo de rotação de uma ligação C-C, em uma supercélula de grafeno com 8 átomos. Sem funcionalização, a barreira de energia entre a configuração com uma ligação C-C girada de  $\pi/2$  e a folha de grafeno perfeito é  $\sim 7$  eV. Quando os átomos da ligação estão funcionalizados, a barreira de energia reduz para  $\sim 4,5$  eV. Portanto, funcionalização pode favorecer a formação de grafeno com defeitos estruturais.

## 7.2 Motivação

C. Gomez-Navarro e colaboradores investigaram, a partir de imagens TEM, a estrutura atômica de monocamadas de OGR e observaram um considerável número de defeitos topológicos, que não são encontrados em grafeno mecanicamente esfoliado. A Fig. 7.1 mostra em (a) uma imagem TEM original de uma única folha de OGR e em (b) a mesma imagem com regiões distintas identificadas com as seguintes cores:

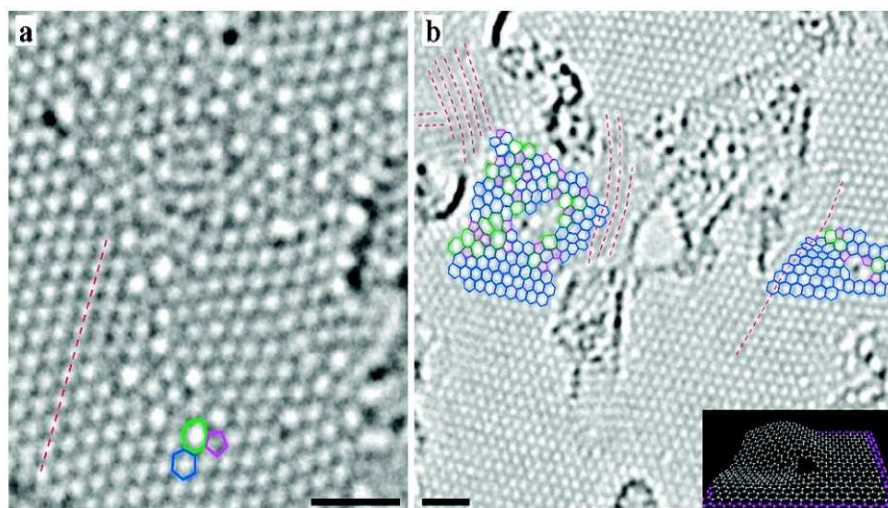
1. Cinza-claro: regiões de grafeno bem cristalizado, que corresponde a 60% da amostra



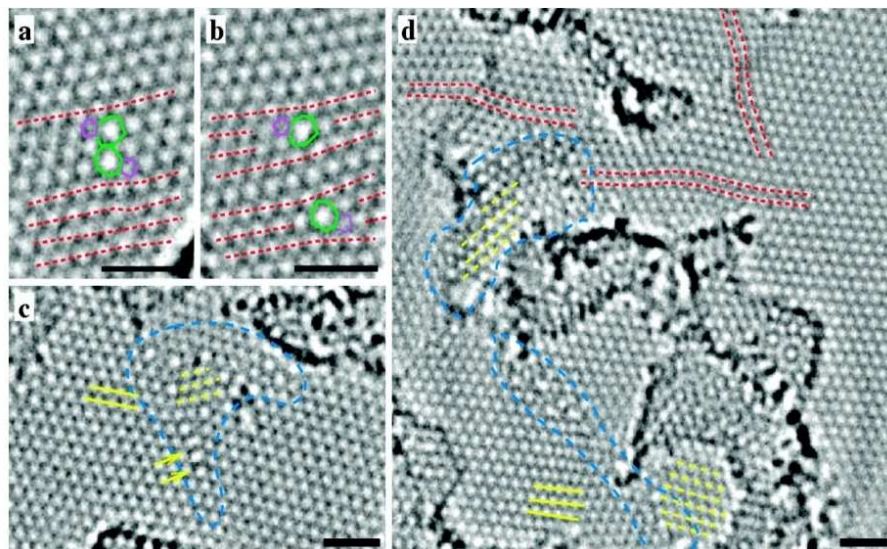
**Figura 7.1:** Imagem TEM de uma monocamada de OGR. (a) imagem original e (b) imagem colorida que identifica regiões distintas. Cinza-claro: grafeno cristalino; Cinza escuro: regiões contaminadas; Azul: aglomerados de defeitos topológicos; Vermelho: átomos individuais adicionados ou substitucionais; Verde: defeitos topológicos isolados e Amarelo: buracos [31].

- e tem dimensão de 3 a 6 nm;
2. Cinza escuro: regiões contaminadas com carbonáceos;
  3. Amarelo: regiões com grandes buracos devido à irradiação com elétrons;
  4. Vermelho: regiões com átomos individuais substitucionais ou adicionais;
  5. Verde: uma significativa área com defeitos topológicos isolados (pares de pentágonos e heptágonos);
  6. Azul: defeitos estendidos (aglomerados), formando áreas amorfas.

As quatro primeiras regiões são comuns em grafeno mecanicamente esfoliado, mas a quinta e a sexta são características do OGR, o que indica que a formação desses aglomerados de defeitos pode ser uma consequência do processo de óxido-redução [31]. Na Fig. 7.2, mostramos uma outra imagem TEM, que destaca os pentágonos, os hexágonos e os heptágonos, respectivamente, com as cores magenta, azul e verde. Podemos ver que os aglomerados de defeitos são formados por múltiplos polígonos de carbono com nenhuma ordem aparente. Estas áreas defeituosas cobrem 5% da superfície e exibem dimensões de 1-2 nm de diâmetro. Segundo C. Gómez-Navarro e colaboradores, a dimensão desses aglomerados talvez seja bem maior que esse valor, pois as contaminações preferem ficar sobre os defeitos, dificultando a identificação destas áreas defeituosas. Nas Fig.s 7.2 e 7.3, as linhas vermelhas indicam direções com fortes deformações na rede e as linhas azuis destacam regiões com aglomerados de defeitos topológicos. Dois maiores aglomerados de defeitos são observados, Fig. 7.3 (d), e em um deles os defeitos estão ao longo de uma



**Figura 7.2:** (a,b) Imagem de um aglomerado não periódico de defeitos. Hexágonos, pentágonos e heptágonos estão destacados, respectivamente, nas cores azul, magenta e verde. Uma rede de carbono desordenada é claramente visível. Linhas vermelhas indicam direções com fortes deformações na rede [31].



**Figura 7.3:** (a,b) O aumento da separação entre os pares de pentágonos e heptágonos observados nas imagens TEM, indica que existe uma significativa força deformadora na amostra. (c,d) Aglomerados de defeitos destacados por linhas azuis [31].

linha, formando uma FG. As áreas imediatamente adjacentes aos aglomerados de defeitos sofrem distorções no plano e para fora do plano, enquanto que a maior área livre de defeito não sofre significantes deformações. Estas deformações são induzidas pelos defeitos.

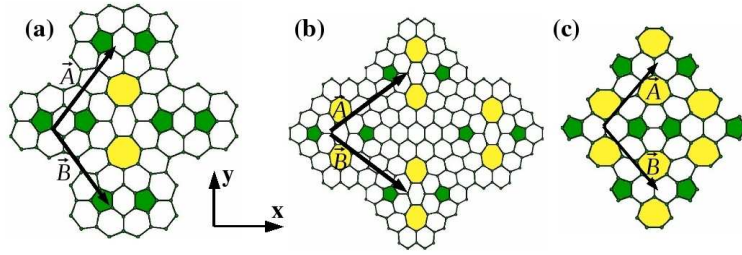
Defeitos topológicos e funcionalização afetam fortemente as propriedades eletrônicas e mecânicas do grafeno, sendo necessário um estudo detalhado da estrutura atômica do OGR para permitir uma ampla exploração do potencial que esse material à base de grafeno possui para aplicações.

A partir das próximas seções, apresentaremos nosso estudo por primeiros princípios que tem como principal objetivo investigar o papel de funcionalização e de deformação, como buraco e/ou compressão não homogênea, na formação de aglomerados de defeitos topológicos em grafeno.

### 7.3 Mecanismos de Deformação em Grafeno Funcionalizado

No capítulo anterior, estudamos folhas planas e corrugadas de grafeno, com diferentes concentrações de defeitos topológicos e comportamentos eletrônicos. No presente estudo, escolhemos as menores células planas de grafeno com pentágonos e heptágonos dissociados - estruturas  $S_{12}$ ,  $S_{22}$  e  $S_{31}$ , Fig. 7.4 - para investigar as modificações nas características estruturais e eletrônicas, quando folhas de grafeno topologicamente modificadas e funcionalizadas são deformadas.



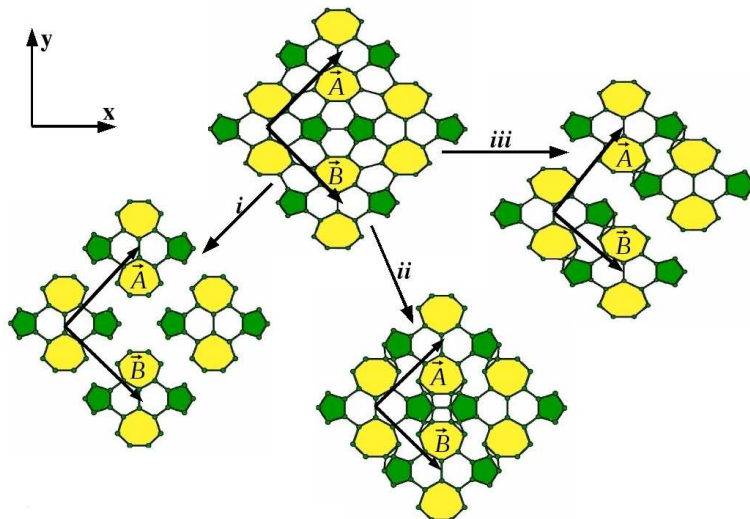


**Figura 7.4:** Células unitárias 2x2 das estruturas (a)  $S_{12}$ , (b)  $S_{22}$  e (c)  $S_{31}$ .  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$  são os vetores de rede.

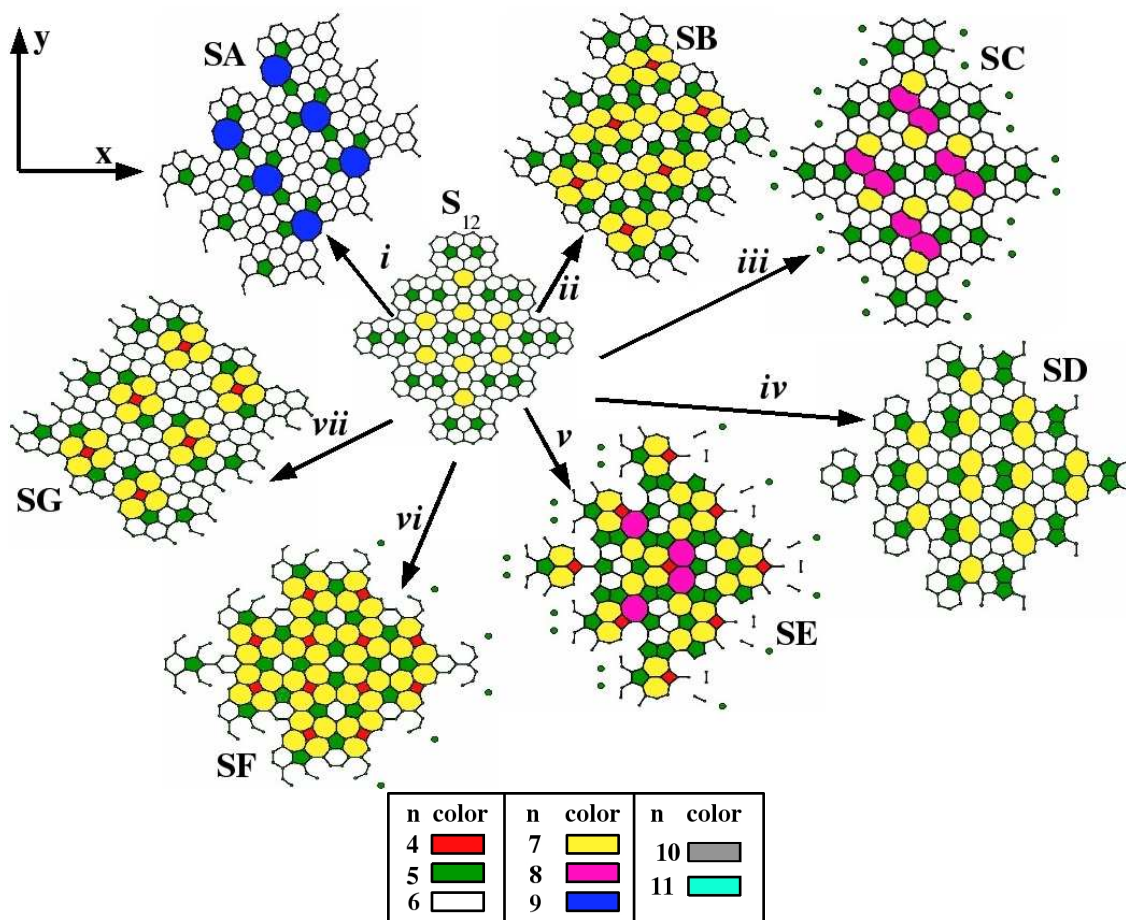
Uma deformação inicial, do tipo buraco e/ou compressão, foi imposta, modificando os vetores de rede das estruturas periódicas  $S_{12}$ ,  $S_{22}$  e  $S_{31}$ . A Fig. 7.5 mostra, como exemplo, que buracos e/ou regiões sob compressão são geradas na estrutura  $S_{31}$  quando: (i) a componente x dos vetores de rede  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , também mostrados na Fig. 7.5, aumenta 20%, (ii) a componente y de ambos vetores reduz 20% e (iii) a componente y do vetor  $\vec{A}$  aumenta e do vetor  $\vec{B}$  diminui 20%.

Consideramos as estruturas  $S_{12}$ ,  $S_{22}$  e  $S_{31}$ , sem funcionalização e 100% fucionalizadas com hidrogênio (H) ou hidroxila (OH), e fizemos várias deformações, em uma ou nas duas componentes dos vetores de rede, de  $\pm 10\%$ ,  $\pm 20\%$ ,  $\pm 25\%$  e  $\pm 30\%$ . Tais deformações levaram, em todos os casos, à formação de buracos e/ou regiões sob compressão. De posse dessas estruturas deformadas, as coordenadas atômicas e vetores de rede foram relaxados e a energia de formação foi convergida em 0,01 eV.

Nem todas as possibilidades de cálculos testadas resultaram em estruturas finais relaxadas, porque grandes buracos foram abertos na folha de grafeno, principalmente quando fun-



**Figura 7.5:** Aparecem buracos e/ou regiões sob compressão quando, por exemplo, os vetores de rede  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$  da estrutura  $S_{31}$  são modificados. A figura mostra a geometria obtida quando (i) a componente x dos vetores de rede aumenta 20%, (ii) a componente y reduz 20% e (iii) a componente y do vetor  $\vec{A}$  aumenta e do vetor  $\vec{B}$  diminui 20%.

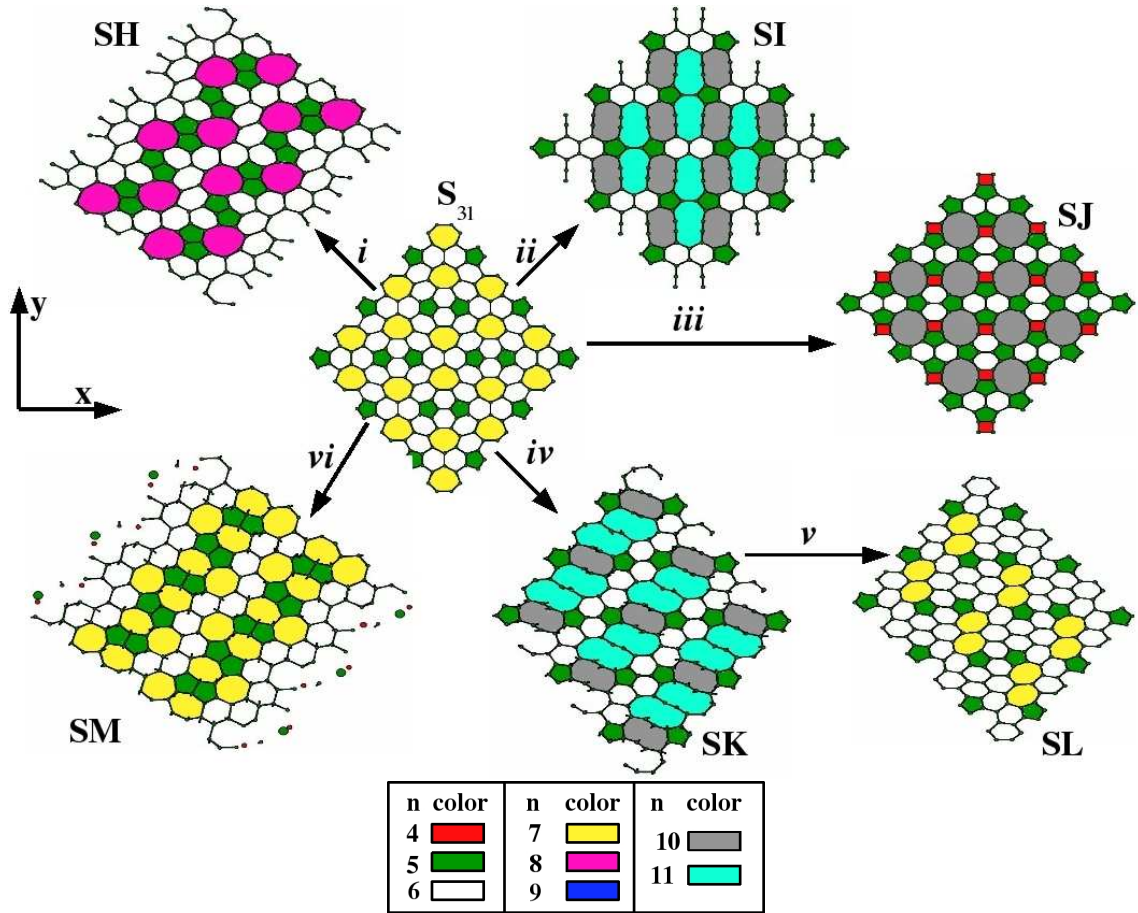


**Figura 7.6:** Supercélula 3x3 dos diversos aglomerados de defeitos, resultantes da relaxação das deformações impostas na estrutura  $S_{12}$ . Deformação de: (i) +20% e -20% na componente y dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , respectivamente, (ii) +20% e -20% na componente y dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , respectivamente, com 100% de funcionalização com H, (iii) -20% na componente x dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , com 100% de funcionalização com H, (iv) +20% na componente x dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , (v) -20% nas componentes x e y dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , (vi) -20% na componente y dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$  e (vii) -25% na componente y do vetor  $\vec{A}$ . Os vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$  são aqueles mostrados na Fig. 7.4.

cionalizadas com OH. Esses resultados são compatíveis com os experimentos de redução do OG, nos quais há formação de buracos. Para deformações iniciais menores que 10%, a estrutura  $S_{ij}$  é recuperada com a relaxação.

No total, foram obtidas 15 estruturas relaxadas que apresentam aglomerados de defeitos com polígonos de n lados, com n variando de 4 a 11. As estruturas SA, SB, SC, SD, SE, SF e SG, mostradas na Fig. 7.6, foram obtidas a partir da  $S_{12}$ , fazendo-se, respectivamente, as seguintes deformações iniciais nos vetores de rede:

- (i) +10% e -10% na componente y dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , respectivamente.
- (ii) +20% e -20% na componente y dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , respectivamente, com 100% de funcionalização com H.

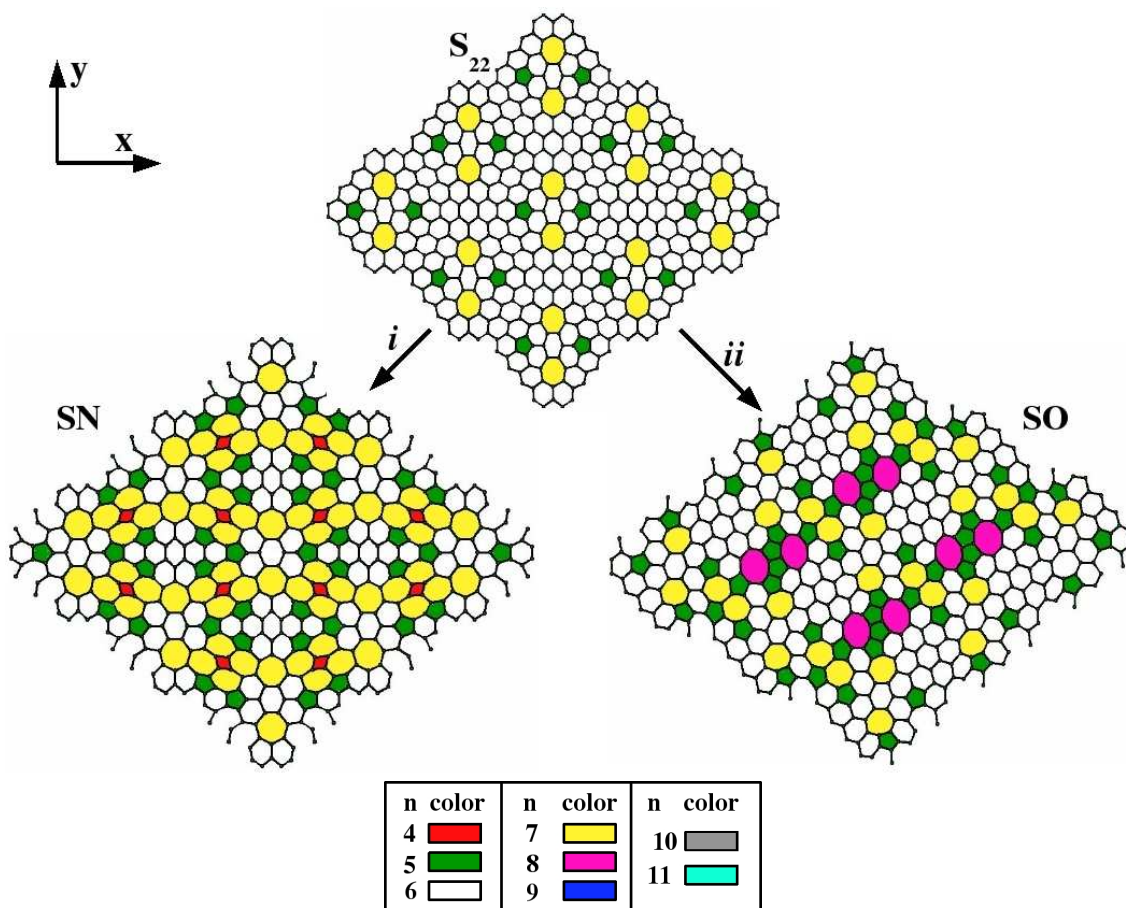


**Figura 7.7:** Supercélula 3x3 dos diversos aglomerados de defeitos, resultantes da relaxação das deformações impostas na estrutura  $S_{31}$ . Deformação de: (i) +20% e -20% na componente y dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , respectivamente, (ii) +20% na componente x dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , com 100% de funcionalização com H, (iii) +20% nas componentes x e y dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , (iv) -20% na componente y dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , com 100% de funcionalização com H, (v) Remoção dos hidrogênios da estrutura SK e (vi) -30% na componente y do vetor  $\vec{A}$ , com 100% de funcionalização com H. Os vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$  são aqueles mostrados na Fig. 7.4.

- (iii) -20% na componente x dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , com 100% de funcionalização com H.
- (iv) +20% na componente x dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ .
- (v) -20% nas componentes x e y dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ .
- (vi) -20% na componente y dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ .
- (vii) -25% na componente y do vetor  $\vec{A}$ .

Deformações de  $+\gamma\%$  ou  $-\gamma\%$  representam, respectivamente, um aumento ou uma redução de  $\gamma\%$ . O código de cores na Fig. 7.6 identifica o número de lados n e a respectiva cor dos diferentes polígonos que constituem os aglomerados de defeitos topológicos.

As estruturas SH, SI, SJ, SK, SL e SM, mostradas na Fig. 7.7, foram obtidas a partir da



**Figura 7.8:** Supercélula 3x3 dos aglomerados de defeitos, resultantes da relaxação das deformações impostas na estrutura  $S_{22}$ . Deformação de: (i) -20% na componente x dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , (ii) +20% e -20% na componente y dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , respectivamente. Os vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$  são aqueles mostrados na Fig. 7.4.

$S_{31}$ , fazendo-se, respectivamente, as seguintes deformações iniciais nos vetores de rede:

- (i) +20% e -20% na componente y dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , respectivamente.
- (ii) +20% na componente x dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , com 100% de funcionalização com H.
- (iii) +20% nas componentes x e y dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ .
- (iv) -20% na componente y dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , com 100% de funcionalização com H.
- (v) Remoção dos hidrogênios da estrutura SK.
- (vi) -30% na componente y do vetor  $\vec{A}$ , com 100% de funcionalização com H.

As estruturas SN e SO, mostradas na Fig. 7.8, foram obtidas a partir da  $S_{22}$ , fazendo-se, respectivamente, as seguintes deformações iniciais nos vetores de rede:

- (i) -20% na componente x dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ .

(ii) +20% e -20% na componente  $y$  dos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , respectivamente.

Conforme discutimos no capítulo anterior, corrugação é esperada em folhas de grafeno com pentágonos e heptágonos isolados devido aos campos de curvatura que esses anéis geram para manter a coordenação tripla. A corrugação observada em grafeno crescido epitaxialmente é consequência de uma deformação compressiva, que atua na amostra durante o processo de resfriamento, devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica do SiC e do grafeno [98]. Corrugação também pode ser produzida pela interação da superfície de grafeno com uma ponta STM.

Entre as estruturas sem funcionalização investigadas nesse trabalho, apenas os aglomerados SB, SL e SO apresentam corrugação. A corrugação média, simétrica em relação ao plano, das estruturas SB e SL é de 0,87 Å e 0,43 Å, respectivamente. A corrugação do aglomerado SO é assimétrica em relação ao plano, com um deslocamento máximo na direção perpendicular à superfície de 0,5 Å para um lado e de 1,0 Å para o outro. A estrutura SG sem funcionalização não apresenta corrugação, mas os átomos de carbono sofrem um deslocamento aleatório para fora do plano que varia de -0,24 Å a 0,15 Å. As demais estruturas não funcionalizadas são planas. Quando 100% funcionalizadas, assim como ocorre no grafeno, cada átomo de carbono é deslocado para um dos lados do plano médio, o mesmo lado em que o grupo funcional foi introduzido. Isso ocorre porque a funcionalização altera a hibridização do sistema de  $sp^2$  para  $sp^3$ .

Os aglomerados de defeitos SB, SF, SG e SN possuem uma característica estrutural semelhante, que é a formação de uma “flor” constituída por um tetrágono e quatro heptágonos ligados a pentágonos. Entre esses, o de menor energia de formação é o SG, como esperado, por possuir uma área de grafeno pristino maior.

Cadeias lineares de poliacetileno são observadas nos aglomerados SI e SK, gerando estruturas com linhas de hexágonos e pentágonos, com hibridização  $sp^3$ , intercaladas pelas cadeias de poliacetileno, que possuem hibridização  $sp$ .

Os diversos aglomerados de defeitos topológicos apresentados nesta seção, cujas características estruturais dependem da natureza da deformação inicial imposta sobre o sistema, sugerem a existência de uma rica variedade de mecanismos de deformação em folhas de grafeno funcionalizadas ou não. Na próxima seção, será apresentado o estudo da energética e, conforme veremos, muitos aglomerados de defeitos em grafeno possuem energias de formação menores que a do fulereno  $C_{60}$ .

## 7.4 Energia de Formação dos Aglomerados de Defeitos Topológicos

Para todas as estruturas citadas na seção anterior, realizamos cálculos da energia total e da estrutura eletrônica das configurações com 0% e 100% de funcionalização com H ou OH. Quando não funcionalizadas, a energia de formação,  $E_f$ , foi obtida em relação ao grafeno através da relação:

$$E_f = E_{aglom} - N\mu_c, \quad (7.1)$$

onde  $E_{aglom}$  é a energia total do aglomerado,  $N$  é o número de átomos de carbono e  $\mu_c=154,866$  eV é a energia, por átomo de carbono, de uma célula de grafeno sem defeitos, conforme Eq. 5.2 do capítulo 5.

Quando 100% funcionalizadas com H, a energia de formação foi obtida em relação ao grafano da seguinte forma:

$$E_f = E_{aglom+H} - N\mu_c - N\mu_h. \quad (7.2)$$

Nesta relação  $\mu_h$ , é o potencial químico do hidrogênio que foi assim determinado:

$$\mu_h = \mu_{ch} - \mu_c = -16,104 \text{ eV},$$

em que  $\mu_{ch}$  é a energia de uma célula de grafano por ligação C-H.

Para as estruturas hidroxiladas, a energia de formação foi obtida em relação ao grafenol (grafeno 100% funcionalizado com hidroxilas) como:

$$E_f = E_{aglom+OH} - N\mu_c - N\mu_{oh}, \quad (7.3)$$

onde  $\mu_{oh}$  é a energia de uma célula de grafenol por hidroxila, obtida através de:

$$\mu_{oh} = \frac{E_{grafenol}}{N} - \mu_c = -451,2 \text{ eV},$$

As definições acima, nos permitem comparar a energia de formação dos aglomerados de defeitos topológicos em relação aos sistemas de referência: o grafeno, o grafano e o grafenol (grafeno hidroxilado). Os resultados estão na tabela 7.1.

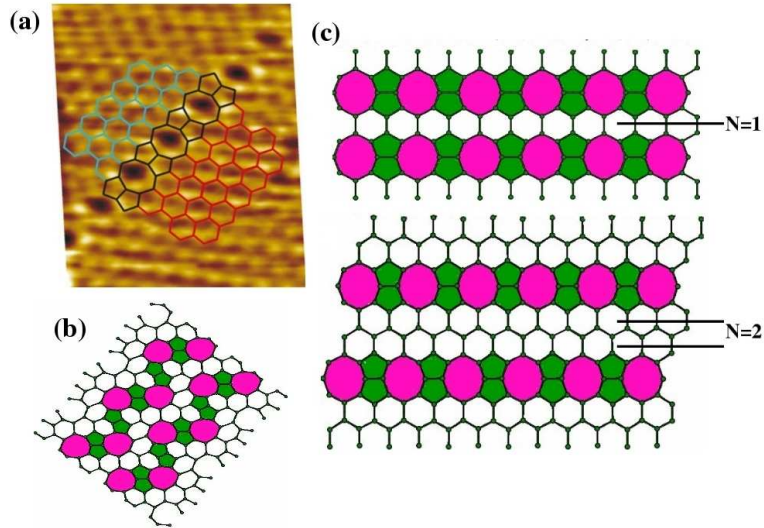
**Tabela 7.1:** Energia de formação, em eV/átomo-C, dos aglomerados de defeitos topológicos. DOS é a densidade de estados no nível de Fermi para os sistemas metálicos e  $E_g$  é o *gap* eletrônico em eV.  
 \*Todas estruturas não funcionalizadas são metálicas, exceto a  $S_{31}$  que apresenta *gap* de 0,61 eV.  
 \*\* As estruturas 100% funcionalizadas são isolantes ou semicondutoras, exceto a SC que é metálica.

Estrutura	$E_f$			DOS	$E_g$ (eV)	
		+H	+OH		+H	+OH
grafeno	0,00	0,00	0,00	0,00	4,70	2,48
$S_{12}$	0,40	0,27		0,07	4,83	
$S_{22}$	0,26	0,16		0,03	4,67	
$S_{31}$	0,36	0,29	0,36	*	5,15	0,51
SA	0,27	0,22	<i>unrelax</i>	2,62	4,97	
SB	0,45	0,39	<i>unrelax</i>	2,22	4,77	
SC	0,43	0,30	0,29	3,32	**	
SD	0,32	0,26	0,35	0,35	5,14	2,94
SE	0,28	0,27	<i>unrelax</i>	3,84	5,29	
SF	0,37	0,21	0,20	0,61	5,20	3,04
SG	0,26	0,18	0,25	2,78	5,05	2,98
SH	0,51	0,42	<i>unrelax</i>	1,13	3,63	
SI	0,59	0,32	0,22	0,82	1,96	1,44
SJ	0,40	0,30	0,41	1,30	5,23	2,75
SK	-	0,34	0,28	-	2,71	0,43
SL	0,33	0,26	0,27	1,80	5,03	0,84
SM	-	0,24	0,47	1,05	5,23	2,59
SN	0,68	0,34		-	4,52	
SO	0,24			3,00		

As estruturas SA, SD, SE, SF, SL, SG, e SO, não funcionalizadas, têm energia de formação menor que a do fulereno  $C_{60}$ , que é de 0,39 eV/átomo, calculada com a mesma metodologia. A estrutura SO, formada por um aglomerado de polígonos com cinco, seis, sete e oito lados, tem a menor energia de formação (0,24 eV/átomo).

Nas configurações grafano e grafenol, as estruturas de menor energia de formação são a SG com 0,18 eV/átomo-C e a SF com 0,20 eV/átomo-C. Nota-se que ambas apresentam uma característica estrutural semelhante: uma “flor”, constituída por um tetrágono ligado a quatro heptágonos. Em todos os casos, a energia de formação sofreu redução com a funcionalização e em apenas um caso, a funcionalização foi decisiva para determinar o tipo de aglomerado - o aglomerados SL foi obtido com a relaxação do aglomerado SK, após a remoção dos hidrogênios.

Não temos resultados relaxados para os aglomerados SA, SB, SE e SH nas versões grafenol, porque buracos foram aberto na estrutura, ocorrendo em alguns casos a formação de  $H_2O$  e  $H_2O_2$ . É válido destacar novamente que a formação de buracos na folha de grafeno com defeitos estruturais é observada nos experimentos [31].



**Figura 7.9:** (a) Imagem STM de um defeito estendido unidimensional em grafeno. Um modelo está superposto à imagem experimental. (b) Aglomerado SG e (c) estruturas consideradas em nossos cálculos com  $N$  de linhas de hexágonos entre as fronteiras.

Apesar de não estar entre as estruturas de menor energia de formação, o aglomerado SH chama atenção pela formação da unidade com um octógono e dois pentágonos. Recentemente, Jayeeta Lahiri e colaboradores [97] sintetizaram uma FG em grafeno formada por uma repetição periódica dessa unidade. A Fig. 7.9 mostra em (a) uma imagem STM da FG com um modelo superposto e em (b) o nosso aglomerado SH.

A formação desta FG envolve duas folhas de grafeno, crescidas sobre substratos de Ni, uma transladada em relação a outra, e conectadas ao longo de uma linha comum de defeito. O substrato de Ni pode ser dissolvido quimicamente e a estrutura com a FG transferida para substratos isolantes a fim de realizar medidas de transporte. O comportamento metálico do grafeno com este defeito estendido e os estados eletrônicos localizados no defeito, fazem com que a FG se comporte como um fio metálico unidimensional [97]. O trabalho do grupo da Jayeeta Lahiri abre a instigante possibilidade de fabricação de dispositivos eletrônicos à base de carbono atuando como fios metálicos. A estrutura atômica bem definida do nanofio na folha de grafeno perfeito pode ajudar na formação de contatos elétricos bem controlados no nível atômico, o que é necessário para o desenvolvimento da eletrônica molecular e sensores com única molécula.

Construímos uma FG em grafeno, Fig. 7.9 (c), com o modelo proposto no trabalho da Jayeeta Lahiri e, a fim de obtermos resultados com uma FG isolada, geramos supercélulas de diferentes tamanhos, introduzindo-se um número  $n$  de linhas de hexágonos entre a FG e sua imagem periódica. Calculamos a energia de formação,  $E_f$ , por unidade de comprimento,  $L$ , da fronteira através da relação:

$$E_f = \frac{E(FG) - N\mu_c}{L}, \quad (7.4)$$



onde  $E(\text{FG})$  é a energia total da célula de grafeno com a FG,  $N$  é o número de átomos de carbono e  $\mu_c$  é o potencial químico do carbono. Os resultados estão na tabela 7.2. A energia de formação para uma FG isolada, obtida para  $N=4$ , é  $0,49 \text{ eV}/\text{\AA}$ .

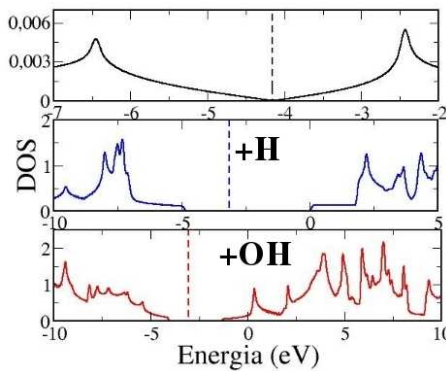
**Tabela 7.2:** Energia de formação, em  $\text{eV}/\text{\AA}$ , da FG formada por uma repetição periódica de pentágonos e octógonos.

n	1	2	3	4	5
$E_f$	0,50	0,48	0,47	0,49	0,49

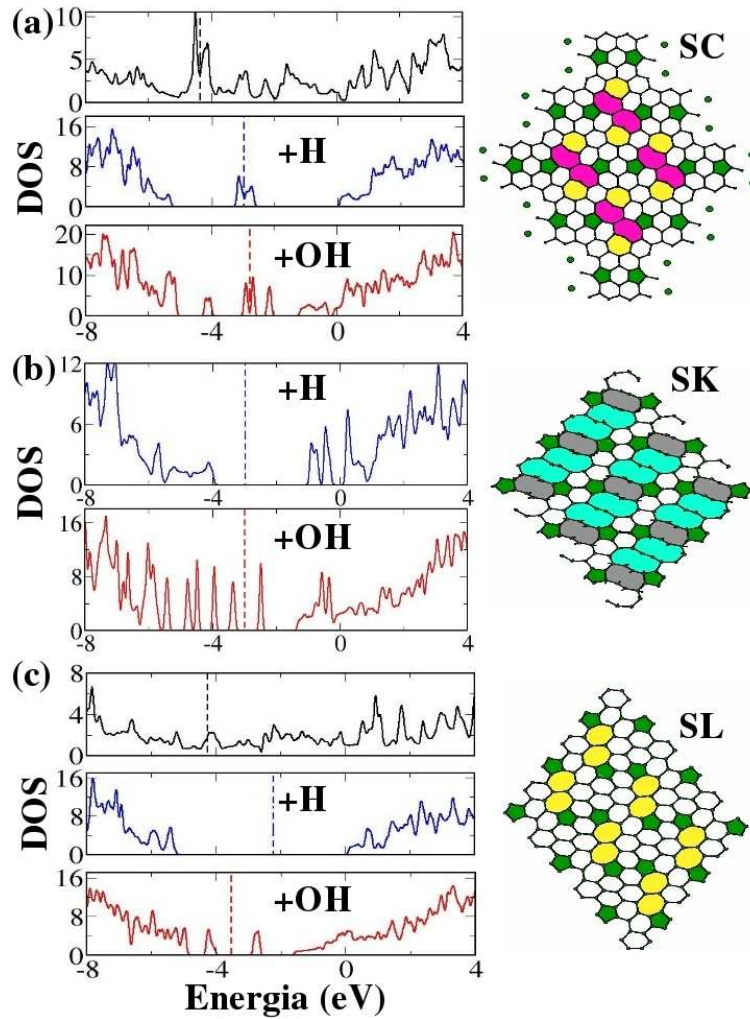
## 7.5 Estrutura Eletrônica dos Aglomerados de Defeitos Topológicos

A Fig. 7.10 (a) mostra as curvas de DOS do grafeno, grafano e grafenol. A linha vertical tracejada indica a posição do nível de Fermi. A DOS do grafeno, como já mencionado nesta tese, tem um comportamento bastante suave nas vizinhanças do nível de Fermi, sendo nula na energia correspondente ao nível de Fermi, com dois picos, um acima e outro abaixo do nível de Fermi. O grafano e o grafenol apresentam *gap* de  $4,70 \text{ eV}$  e  $2,48 \text{ eV}$ , respectivamente, comportando-se como isolantes elétricos. Picos ressonantes são observados acima e abaixo do nível de Fermi.

As estruturas metálicas  $S_{12}$  e  $S_{22}$  tornam-se isolantes, com *gap* de  $4,83 \text{ eV}$  e  $4,67 \text{ eV}$ , respectivamente, quando 100% funcionalizadas com hidrogênio. A estrutura  $S_{31}$  semicondutora, que tem *gap* de  $0,61 \text{ eV}$ , permanece semicondutora, mas com *gap* de  $0,51 \text{ eV}$ , quando 100% funcionalizada com OH e torna-se isolante, com *gap* de  $5,15 \text{ eV}$ , quando 100% funcionalizada com H.



**Figura 7.10:** DOS do grafeno funcionalizado (curva preta), grafano (curva azul) e grafenol (curva vermelha).



**Figura 7.11:** DOS dos aglomerados de defeitos topológicos (a) SC, (b) SK e (c) SL. As curvas pretas são para os casos sem funcionalização e as curvas azuis e vermelhas são para os casos com H e OH, respectivamente.

Todos os aglomerados de defeitos topológicos investigados neste trabalho são metálicos na ausência de grupos funcionais e abrem *gap*, quando 100% funcionalizados. O tamanho dos *gaps* é maior nas configurações grafano. O aglomerado SC é uma exceção aos resultados mencionados, pois apresenta picos de DOS no nível de Fermi, nas configurações grafeno, grafano e grafenol, como pode ser visto na Fig. 7.11 (b). Essa exceção pode ser entendida porque a estrutura SC possui um átomo do octógono (polígono margenta) com uma ligação C-C pendente e momento magnético igual a  $2,4 \mu_B$  - na ausência de funcionalização - e igual a  $2,0 \mu_B$  - quando 100% funcionalizada - levando a estados localizados no nível de Fermi. Nas versões grafano e grafenol, respectivamente, um e dois *gaps* aparecem acima e abaixo do nível de Fermi. Os aglomerados SK e SL, semicondutores nas versões grafenol, com *gap* de 0,43 eV e 0,84 eV, respectivamente, apresentam outros *gaps* desta ordem, nas vizinhanças do nível de Fermi, Figs. 7.11 (b) e (c), intercalados por picos ressonantes na DOS.

## 7.6 Conclusões

Neste trabalho, impusemos deformações iniciais (buraco e/ou compressão não homogênea) nas três estruturas de grafeno, estudadas no capítulo anterior, que possuem a maior concentração de pentágonos e heptágonos separados (estruturas  $S_{12}$ ,  $S_{22}$  e  $S_{31}$ ). Obtivemos, quando o sistema relaxa para uma configuração metaestável sem buraco ou compressão, diversos aglomerados de defeitos topológicos distintos, que dependem da natureza da deformação inicial imposta sobre o sistema. Verificamos que a funcionalização reduz sistematicamente a energia de formação dos aglomerados de defeitos topológicos e abre *gap* entre as bandas de valência e condução. Os resultados sugerem uma rica variedade de mecanismos de deformação em folhas de grafeno funcionalizadas e estão em excelente acordo com recentes amostras experimentais de OGR, que apresentam áreas com aglomerados de defeitos topológicos, formadas durante o processo de redução do OG.

Em trabalhos futuros, pretendemos investigar a dependência da energia de formação e estrutura eletrônica dos aglomerados funcionalizados com uma cobertura que varia de 0 a 100% e considerar folhas de grafeno com uma região cristalina bem maior que a área ocupada pela ilha de defeitos, para verificarmos se os grupos funcionais preferem estar nas áreas cristalinas ou defeituosas.

# Capítulo 8

---

## Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, realizamos cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria do Funcional da Densidade de Kohn-Sham, para caracterizar defeitos estendidos e topológicos como fronteiras de grão em grafeno (FG), formadas por uma repetição periódica de pares de pentágonos e heptágonos, vacâncias na FG, folhas planas e corrugadas de grafeno com pentágonos e heptágonos dissociados a partir do defeito *Stone-Wales* e aglomerados de defeitos na rede de grafeno, formados por pentágonos, heptágonos e outros inusitados polígonos com quatro e oito lados. O código computacional usado foi o SIESTA com pseudopotenciais suaves de norma conservada, na forma fatorada de *Kleinman-Bylander* e funções de onda de um elétron, expressas como combinação linear de pseudo-orbitais atômicos numéricos de alcance finito.

Três FGs, com orientação relativa entre os grãos de  $21,8^\circ$ ,  $13,3^\circ$  e  $9,6^\circ$  e período de repetição dos pares de pentágonos e heptágonos igual a  $6,6 \text{ \AA}$ ,  $10,9 \text{ \AA}$  e  $15,2 \text{ \AA}$ , respectivamente, foram investigadas. A energia de formação comporta-se não monotonicamente com o ângulo da FG, devido à mudança na distribuição espacial e contribuições relativas às deformações angulares e de comprimento quando o defeito é formado. Um novo cone de Dirac anisotrópico ocorre no nível de Fermi em um ponto  $\vec{k}$  na direção da FG. Essa anisotropia do cone indica que, para baixas energias de excitação, a velocidade de Fermi depende da direção seguida a partir do ponto de Dirac. Ademais, o usual ponto  $\mathbf{K}$  do grafeno perfeito sobe em direção ao nível de Fermi, à medida que o ângulo da FG diminui.

Também investigamos que o magnetismo observado experimentalmente em uma FG em HOPG, pode ser devido a vacâncias situadas nessa região. Nosso estudo de monovacâncias na FG em grafeno mostraram que esses defeitos pontuais são mais favoráveis em grafeno policristalino do que em grafeno monocristalino, principalmente na região sob compressão como no pentágono da FG. A energia de formação de uma vacância é menor na FG que apresenta maior energia elástica, pois a presença de uma vacância tende a reduzir as deformações angulares e de comprimento. Momento magnético é observado nas estruturas com átomos de carbono insaturados quanto ao número de ligações  $sp^2$ , devido a presença das *dangling bonds*. O valor do momento magnético varia de  $1,0 \mu_B$  a  $2,0 \mu_B$ , dependendo do sítio, onde o átomo de carbono foi inicialmente removido para a formação da vacância. Portanto, o magnetismo medido experimentalmente em FGs pode ser explicado pela presença de átomos com baixa coordenação na FG. A estrutura eletrônica de FGs é

completamente modificada em modelos com altíssimas concentrações de vacâncias, porque os estados eletrônicos localizados no nível de Fermi destroem a relação de dispersão linear de Dirac que existe para excitações de baixas energias, devido aos efeitos de quebra de simetria. Em um único caso, no qual a simetria de espelho na direção da FG é conservada, o cone de Dirac anisotrópico sobrevive, mas o nível de Fermi ocorre a 0,25 eV abaixo do ponto de Dirac.

Para estudar os efeitos da corrugação na estabilidade e nas propriedades eletrônicas de folhas de grafeno defeituosas, consideramos folhas planas e corrugadas de grafeno, com diferentes concentrações de pentágonos e heptágonos. Os resultados mostraram que folhas planares metaestáveis com pentágonos e heptágonos isolados não são possíveis quando a densidade de defeitos é menor que o valor crítico  $n_c \sim 0,023$ , pois, para  $n$  muito pequeno, as seções cônicas e regiões do tipo sela são grandes, não sendo possível relaxar uma estrutura que mantenha a tricoordenação dos átomos de carbono sem introduzir corrugação. Essa impossibilidade foi verificada ao tentarmos construir uma estrutura planar com  $n \sim 0,007$ . Nossos cálculos de primeiros princípios revelaram diversos comportamentos eletrônicos e encontramos que redes de grafeno topologicamente modificadas podem ser semicondutoras de *gap* nulo, com um cone de Férmions de Dirac no nível de Fermi, semicondutoras de *gap* finito e metálicas. Tal diversidade eletrônica se deve à concentração de defeitos e aos efeitos de relaxação e corrugação. De modo geral, observamos que a corrugação tende a aumentar o *gap*, a abrir um *gap* em estruturas que são metálicas em sua forma planar ou a diminuir a DOS no nível de Fermi. Observamos também que a corrugação introduzida pelos DTs, além de modificar a estrutura eletrônica, reduz significativamente a energia de formação. Estruturas corrugadas com baixas energias de formação ( $\sim 0,09$  eV/átomo) são possíveis, indicando que a síntese de tais estruturas pode ser fácil. A corrugação média observada nas geometrias que estudamos concorda com os valores medidos experimentalmente, indicando que essas estruturas podem ser bons modelos teóricos para as amostras de grafeno ondulado usadas em experimentos.

Também impusemos deformações iniciais, buracos ou compressão não homogênea, nas três estruturas planares, consideradas neste trabalho, que possuem a maior concentração de pentágonos e heptágonos separados. Ocorreu, com a relaxação da geometria, a formação de diversos aglomerados de defeitos topológicos, a depender da natureza da deformação inicial imposta sobre o sistema. Observamos que a formação dos aglomerados de defeitos topológicos é favorecida pela presença de grupos funcionais, como hidrogênios e hidroxilas. Os resultados sugerem uma rica variedade de mecanismos de deformação em folhas de grafeno funcionalizadas e estão em excelente acordo com recentes amostras experimentais de OGR, que apresentam áreas com aglomerados de defeitos topológicos, formadas durante o processo de redução do OG.

Julgamos que a pesquisa científica relatada nesta tese é uma importante contribuição para o entendimento das alterações nas propriedades eletrônicas e magnéticas de grafeno, causadas pela presença de defeitos estendidos e topológicos. Esses defeitos podem ser desejáveis para a manipulação de tais propriedades. Os dois artigos publicados, referentes ao estudo de FGs e folhas planas e corrugadas de grafeno com pentágonos e heptágonos separados, estão no apêndice E. Em trabalhos futuros, pretendemos estudar aglomerados de defeitos funcionalizados com uma cobertura que varia de 0% a 100% e construir fitas de grafeno com pentágonos e heptágonos isolados, para entendermos como a transição de uma borda *zigzag* para *armchair*, induzida pelo defeito, afeta as propriedades eletrônicas.

# Apêndice A

---

## Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema 1: *Para qualquer sistema de partículas interagentes, o potencial externo,  $v_{ext}(\vec{r})$ , é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ .*

Demonstração: Suponha que existem dois diferentes potenciais  $v_{ext}^1(\vec{r})$  e  $v_{ext}^2(\vec{r})$ , cujas funções de onda do estado fundamental,  $\Psi^1(\vec{r})$  e  $\Psi^2(\vec{r})$ , reproduzem a mesma densidade eletrônica  $n_0(\vec{r})$ . Essas funções de onda, obviamente, são diferentes, pois satisfazem a equações de Schroedinger diferentes. Sejam

$$E_0^1 = \langle \Psi^1 | H^1 | \Psi^1 \rangle \quad e \quad (A.1)$$

$$E_0^2 = \langle \Psi^2 | H^2 | \Psi^2 \rangle \quad (A.2)$$

as energias do estado fundamental. Desde que  $\Psi^2(\vec{r})$  não é o estado fundamental de  $H^1$ , podemos escrever:

$$\langle \Psi^1 | H^1 | \Psi^1 \rangle < \langle \Psi^2 | H^1 | \Psi^2 \rangle, \quad (A.3)$$

mas

$$\begin{aligned} \langle \Psi^2 | H^1 | \Psi^2 \rangle &= \langle \Psi^2 | H^2 | \Psi^2 \rangle + \langle \Psi^2 | H^1 - H^2 | \Psi^2 \rangle \\ &= E_0^2 + \langle \Psi^2 | v_{ext}^1(\vec{r}) - v_{ext}^2(\vec{r}) | \Psi^2 \rangle, \end{aligned} \quad (A.4)$$

e, substituindo A.1 e A.4 em A.3, obtemos:

$$E_0^1 < E_0^2 + \langle \Psi^2 | v_{ext}^1(\vec{r}) - v_{ext}^2(\vec{r}) | \Psi^2 \rangle. \quad (A.5)$$

Se desenvolvermos o mesmo raciocínio trocando  $H^1 \rightarrow H^2$  e  $\Psi^1 \rightarrow \Psi^2$ , teremos:

$$E_0^2 < E_0^1 + \langle \Psi^1 | v_{ext}^2(\vec{r}) - v_{ext}^1(\vec{r}) | \Psi^1 \rangle. \quad (A.6)$$

Somando as Eqs.A.5 e A.6, obtemos

$$E_0^1 + E_0^2 < E_0^2 + E_0^1, \quad (\text{A.7})$$

o que é um absurdo. Logo, não é possível uma única densidade  $n_0(\vec{r})$  determinar dois potenciais  $v_{ext}(\vec{r})$  diferentes.

*Teorema 2: Um funcional para a energia  $E[n]$  em termos da densidade  $n(\vec{r})$  pode ser definido, válido para qualquer potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$ . A energia do estado fundamental é o mínimo global deste funcional e a densidade  $n(\vec{r})$  que minimiza o funcional é a densidade do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ .*

Demonstração: Sejam  $n_0^1(\vec{r})$  e  $\Psi^1(\vec{r})$  a densidade e a função de onda do estado fundamental do problema com hamiltoniano  $H^1$  e  $n_0^2(\vec{r})$  outra densidade, correspondente ao estado  $\Psi^2(\vec{r})$ , então:

$$E[n_0^2(\vec{r})] = \langle \Psi^2 | H^1 | \Psi^2 \rangle > \langle \Psi^1 | H^1 | \Psi^1 \rangle = E_0^1[n_0(\vec{r})], \quad (\text{A.8})$$

onde a desigualdade é válida se  $\Psi^1(\vec{r})$  é não degenerada com  $\Psi^2(\vec{r})$ . Assim, concluímos que:

$$E[n_0^2(\vec{r})] > E[n_0^1(\vec{r})]. \quad (\text{A.9})$$

Isso significa que, para qualquer densidade  $n_0^2(\vec{r})$ , candidata ao estado fundamental, a energia total obtida representa um estado de energia superior à energia exata do estado fundamental. Logo, para várias densidades eletrônicas tentativas, a do estado fundamental é aquela que minimiza o funcional energia.



# Apêndice B

## Definição de Derivada Funcional

Para determinarmos os extremos da Langrangeana,

$$L[n] = E[n] - \sum_i \varepsilon_i \left( \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} - 1 \right), \quad (\text{B.1})$$

na qual,

$$E[n] = T_s[\{\psi_i[n]\}] + U_H[n] + V_{ext}[n] + E_{xc}[n], \quad (\text{B.2})$$

o seguinte cálculo deve ser realizado:

$$\frac{\delta L}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta T}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} + \left[ \frac{\delta V_{ext}}{\delta n} + \frac{\delta U_H}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right] \frac{\delta n}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} - \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) = 0. \quad (\text{B.3})$$

Para tanto é necessário aplicar a definição de derivada funcional, dada por [37]:

$$\delta F[f] = F[f + \delta f] - F[f] = \int_{x_1}^{x_2} \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx, \quad (\text{B.4})$$

onde,  $\frac{\delta F}{\delta f(x)}$  é a derivada funcional. Uma expressão geral para obtermos a derivada funcional com respeito a  $n(x)$  de um funcional  $F[n] = \int f(n, n') dx$ , onde a linha indica a derivada de  $n(x)$  em relação a  $x$ , é:

$$\frac{\delta F}{\delta n(x)} = \frac{\partial f}{\partial n} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial n'} \quad (\text{B.5})$$

Com esta definição é fácil verificar que:

$$\frac{\delta T}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i, \quad \frac{\delta V_{ext}}{\delta n(\vec{r})} = v_{ext}(\vec{r}), \quad \frac{\delta U_H}{\delta n(\vec{r})} = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad e \quad \frac{\delta n(\vec{r})}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} = \psi_i(\vec{r}).$$

Portanto, o resultado para a Eq. B.3 é:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (\text{B.6})$$

com  $i=1,2,\dots,N$ .

# Apêndice C

---

## SIESTA

SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) é um programa computacional que implementa a teoria de primeiros princípios, baseada na DFT, para realizar cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de diversos sistemas [51]. Esse código computacional tem sido usado eficientemente no cálculo de propriedades de nanoestruturas com grande número de átomos, tais como, nanotubos, moléculas biológicas, superfícies, sistemas desordenados e etc. [52]. A eficiência desse programa em sistemas grandes deve-se ao algoritmo de ordem N, no qual o tempo computacional e memória escalam linearmente com o tamanho do sistema (método de ordem N) [53].

Nesse programa, o primeiro passo é expandir as funções de onda em uma base numérica formada por pseudo-orbitais atômicos de valência:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu i} \Phi_{\mu}(\vec{r}). \quad (\text{C.1})$$

Um raio de corte para limitar o alcance destas funções de base é definido através do parâmetro *Energy Shift* que corresponde ao acréscimo de energia que essas funções de base podem sofrer, quando limitadas. O uso de funções limitadas é importante para reduzir o número de elementos de matriz do hamiltoniano de Kohn-Sham,  $H_{KS}$ , que devem ser calculados.

Para determinar os elementos do  $H_{KS}$ , o SIESTA separa a densidade eletrônica em duas contribuições:

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}), \quad (\text{C.2})$$

onde  $n_0(\vec{r})$  é a soma das densidades atômicas de valência e  $\delta n(\vec{r})$  é a diferença entre a densidade real e  $n_0(\vec{r})$ . Isso é feito para permitir que o hamiltoniano seja escrito em termos de contribuições de curto alcance. Devido à linearidade da equação de Poisson, a decomposição acima transmite-se ao potencial de Hartree:

$$V_H(\vec{r}) = V_H(n_0 + \delta n) = V_H(n_0) + V_H(\delta n). \quad (\text{C.3})$$

O potencial do átomo neutro,  $V_{an}(\vec{r} - \vec{R}_A)$ , é definido como a soma do termo local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga  $n_0$ :

$$V_{an}(\vec{r} - \vec{R}_A) = V_{ion,local}^{PS}(\vec{r} - \vec{R}_A) + V_H^0. \quad (C.4)$$

Esse potencial é de curto alcance, uma vez que o termo coulombiano repulsivo cancela o potencial atrativo da pseudo carga nuclear para  $r > R_c$ .

O hamiltoniano é reescrito como:

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_A \delta\hat{V}_{NL}(\vec{r} - \vec{R}_A) + \sum_A V_{an}(\vec{r} - \vec{R}_A) + V_{xc}(\vec{r}) + V_H^\delta(\vec{r}). \quad (C.5)$$

onde  $V_H^\delta(\vec{r})$  é o potencial de Hartree calculado apenas para a densidade  $\delta n(\vec{r})$ . Os elementos de matriz dos dois primeiros termos envolvem apenas integrais de dois centros, que são calculadas no espaço recíproco e tabeladas como função da distância entre os átomos. Os termos restantes envolvem potenciais que são calculados sobre um *grid* no espaço real tridimensional. A espessura do *grid* é controlada pelo parâmetro *Mesh Cutoff*, que é a energia do menor comprimento de onda da onda plana que pode ser descrito nesse *grid*. Quanto maior o *Mesh Cutoff*, menor é a separação entre dois pontos no *grid*.

O PS de curto alcance,  $V_{an}(\vec{r} - \vec{R}_A)$ , é tabelado como função de  $\vec{r}$  e facilmente obtido em qualquer ponto  $\vec{r}$  no *grid*. Os últimos dois termos requerem o cálculo da densidade eletrônica:

$$n(\vec{r}) = \sum_i f_i |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (C.6)$$

onde  $f_i$  é o número de ocupação do estado  $\Psi_i$ . Substituindo-se C.1 em C.6, encontramos:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} n_{\mu\nu} \Phi_\nu^*(\vec{r}) \Phi_\mu(\vec{r}), \quad (C.7)$$

no qual  $n_{\mu\nu} = \sum_i C_{\mu i} f_i C_{i\nu}$  são os elementos da matriz densidade. Então, precisamos determinar o valor dos orbitais atômicos em todos os pontos do *grid* para obtermos a densidade \*.

Uma vez determinada a densidade de carga de valência, adiciona-se, se necessário, a correção de caroço não local. De posse da densidade, determina-se o potencial  $V_{xc}(\vec{r})$  na aproximação LDA ou GGA. Para determinar  $V_H^\delta(\vec{r})$ , primeiro calcula-se  $n_0(\vec{r})$ , como uma

---

\*para cada ponto do *grid*, apenas um pequeno número de orbitais são não nulos.

soma de densidades atômicas, que depois é subtraída de  $n(\vec{r})$  para encontrar  $\delta n(\vec{r})$ . A equação de Poisson é resolvida e  $V_H^\delta(\vec{r})$  é obtido.

Uma vez construídas a matriz do  $H_{KS}$  e a matriz densidade, a energia total é obtida através da relação:

$$E_{total} = Tr(Hn) - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int n(\vec{r})(\epsilon_{xc}[n] - \mu_{xc}[n])d\vec{r} + V_{nn}. \quad (C.8)$$

na qual

$$Tr(Hn) = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu}n_{\mu\nu} = \sum_i f_i \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle = \sum_i \varepsilon_i.$$

Na seção 3.7, vimos que para um sólido cujas células unitárias têm simetria translacional a função de onda  $\Psi_i$  satisfaz o teorema de Bloch, eq. 3.58, e pode ser expressada como uma combinação linear de funções de Bloch, eq. 3.59. Nesse sistema periódico, a matriz densidade,

$$n_{\mu\nu} = \sum_i \int_{ZB} C_{\mu i}(\vec{k}) f_i(\vec{k}) C_{i\nu}(\vec{k}) \exp[i\vec{k}(\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu)] d\vec{k}, \quad (C.9)$$

é periódica e a integral  $\int_{ZB}$  é calculada em um finito e uniforme *grid* na zona de Brillouin (ZB). A espessura deste *grid* é controlada pelo parâmetro *k-grid cutoff*. Uma supercélula auxiliar, grande o suficiente, é definida para conter todos os átomos cujos orbitais e/ou *overlap* dos orbitais são diferentes de zero em qualquer ponto no *grid* da célula unitária. Assim, o somatório em C.7 é determinado para todos os pares de orbitais não nulos no *grid* da célula unitária.

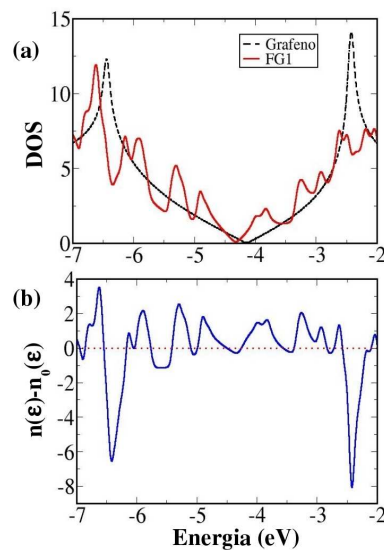
# Apêndice D

## Definição de Ressonância Eletrônica

A Fig. D.1 (a) mostra as curvas de DOS do grafeno (preta tracejada) e da FG1 (vermelha contínua). Observamos que a DOS da fronteira de grão, um defeito estendido unidimensional em grafeno, apresenta picos em um intervalo de energia, no qual a DOS do grafeno é suave.

Seja  $n_0(\varepsilon)$  a DOS do grafeno perfeito e  $n(\varepsilon)$  a DOS do grafeno com defeitos estruturais. A Fig. D.1 (b) mostra a curva  $n(\varepsilon) - n_0(\varepsilon)$ , que representa a diferença entre as DOS da FG1 e do grafeno. Nessa curva, os picos com energias positivas e negativas são chamados de ressonâncias e antiressonâncias, respectivamente.

Uma ressonância significa que existem estados fortemente localizados na região do defeito que aprisionam os elétrons de condução por um tempo maior antes do espalhamento. Já uma antiressonância representa uma região no defeito com poucos estados disponíveis e que, portanto, os elétrons de condução evitam. Podemos dizer, então, que existe um potencial atrativo na região de uma ressonância e um potencial repulsivo na região de uma antiressonância.



**Figura D.1:** (a) Curvas de DOS do grafeno perfeito (preta tracejada) e da fronteira de grão (vermelha contínua). (b) Diferença entre as DOS dessas estruturas.

# Apêndice E

---

## Artigos Publicados

1. *Complex evolution of the electronic structure from polycrystalline to monocrystalline graphene: Generation of a new Dirac point.* J. da Silva-Araújo and R. W. Nunes, *Phys. Rev. B.* **81**, 073408 (2010).
2. *Gap opening in topological-defect lattices in graphene.* J. da Silva-Araújo, H. Chacham, and R. W. Nunes, *Phys. Rev. B.* **81**, 193405 (2010).

# Referências

---

- [1] H. Petroski, *The pencil: A History of Design and Circumstance*, Knopf, New York (1989).
- [2] McClure, *Phys. Rev.* **108**, 612 (1957).
- [3] J. C. Slonczewski e P. R. Weiss, *Phys. Rev.* **109**, 272 (1958).
- [4] H. W. Kroto, J. R. Healt, S. C O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [5] A. H. Castro Neto, F. Guinea e N. M. R. Peres, *Phys. World* **19**, 33 (2006a).
- [6] S. Iijima, *Nature* **56**, 354 (1991).
- [7] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London (1998).
- [8] R. B. Capaz e H. Chacham, *Nanotubos e a nova era do carbono*, *Ciência Hoje* **33**, 21-27 (2003).
- [9] N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **176**, 250 (1968).
- [10] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos e A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [11] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov e A. K. Geim, *PNAS* **102**, 10451 (2005).
- [12] Liang-Xu Dong e Qiang Chen, *Mater. Sci. China* **4**, 45 (2010).
- [13] A. K. Geim, *Science* **324**, 530 (2009).
- [14] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [15] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov e A. K. Geim. *The electronic properties of graphene*, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109-162 (2009).
- [16] A. K. Geim e K. S. Novoselov, *Nature Materials* **06**, 183-191 (2007).

- [17] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **54**, 17954 (1996).
- [18] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morosov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva e A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [19] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov e A. K. Geim, *Nat. Phys.* **2**, 620 (2006).
- [20] Y. -M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. -Y. Chiu, A. Grill e Ph. Avouris, *Science* **327**, 562 (2010).
- [21] Tung V. C., Allen M. J., Yang Y. *et al.*, *Nature Nanotechnology* **4**, 25 (2009).
- [22] Reina A., Jia X. T., Ho J. *et al.*, *Nano Letters* **9**, 30 (2009).
- [23] K. S. Novoselov *et al.*, *Nature*, **438**, 197-200 (2005).
- [24] P. M. Ajayan, V. Ravikumar e J. C. Charlier, *Phys.Rev.Lett* **81**, 1437-1440 (1998).
- [25] A. Hashimoto *et al.*, *Nature* **430**, 870-873 (2004).
- [26] K. Capelle, *A Birds-Eye View of Density-Functional Theory*, *Brazilian Journal of Physics* **36**,1318-1343 (2006).
- [27] P. Simonis *et al.*, *Surface Science* **511**, 319-322 (2002).
- [28] Elias D. C., Nair R. R., Mohiuddin T. M. G., S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim e K. S. Novoselov, *Science* **323**, 610-613 (2009).
- [29] A. Lerf *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4477-4489 (1998).
- [30] V. H. Crespi, Lorin X. Benedict, Marvin L. Cohen e Steven G. Louie, *Phys. Rev.B.* **53**, 303-305 (1996).
- [31] C. Gómez-Navarro, Jannik C. Meyer, Ravi S. Sundaram, Andrey Chuvilin, Simon Kurasch, Marko Burghard, Klaus Kern e Ute Kaiser, *Nano Lett.* **10**, 1144 (2010).
- [32] G. Bayam, *Lectures on Quantum Mechanics*.
- [33] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, University of California, Los Angeles.
- [34] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Macmillan Publishing CO, 1982.
- [35] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [36] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys.Rev.* **136**, 864-871 (1964).



- [37] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Cambridge (2004).
- [38] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [39] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Brace College Publishers, 1976.
- [40] C. Herring, *Phys.Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [41] J. C. Phillips e L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287, (1959).
- [42] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, *Phys.Rev.B.* **26**, 4199, (1982).
- [43] W. E. Pickett, *Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications*, 118 (1989).
- [44] S. G. Louise, S. Froyen e M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1982).
- [45] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [46] D. Ceperley, *Phys.Rev.B* **18**, 3126 (1978).
- [47] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [48] L. Kleinman e D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982); X. Gonze, R. Stumpf e M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **44**, 8503 (1991).
- [49] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [50] P. Ordejon, E. Artacho e J. M. Soler, *Phys.Rev.B* **53**, R10441 (1996); D. Sánchez, P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler, *Int. J. of Quantum Chem.* **65**, 453 (1997); J. M. Soler *et al.*, *J. Phys.: Condens Matter* **14**, 2745 (2002).
- [51] E. Artacho *et al.*, *User's Guide SIESTA 2.0*, [www.uam.es/siesta](http://www.uam.es/siesta) (2006).
- [52] P. Ordejón *et al.*, *Riken Review* **29**, 42-44, (2000).
- [53] J. M. Soler *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745-2779, (2002).
- [54] M. C. Payne *et al.*, *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, *Reviews of Modern Physics*, **64**,1045-1097, (1992).
- [55] M. Scheffler, J. P. Vigneron e G. B. Bachelet, *Phys.Rev.B*, **31**, (1985).
- [56] R. L. Liboff, *Introduction Quantum Mechanics*, Cornell University, edição 4 (2003).
- [57] O. V. Sinitsyna e I. V. Yaminsk, *Russ. Chem. Rev.* **75**, 23 (2006).

- [58] C. Berger, Z. M. Song, T. B. Li, X. B. li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. T. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First e W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B* **108**, 19912 (2004); J. Hass, R. Feng, J. E. Millan-Otoya, X. li, M. Sprinkle, P. N. First, W. A. de Heer, E. H. Conrad e C. Berger, *Phys. Rev. B* **75**, 214109 (2007).
- [59] Y. Gan, W. Chu e L. Qiao, *Surf. Sci.* **539**, 120 (2003).
- [60] W.-T. Pong, J. Bendall e C. Durkan, *Surf. Sci.* **601**, 498 (2007).
- [61] F. Varchon, P. Mallet, L. Magaud e J.-Y. Veuillen, *Phys. Rev. B* **77**, 165415 (2008).
- [62] J. Cervenka e C. F. J. Flipse, *Phys. Rev. B* **79**, 195429 (2009).
- [63] S. S. Datta, D. R. Strachan, E. J. Mele e A. T. C. Johnson, *Nano Lett.* **9**, 7 (2009).
- [64] P. N. Keating, *Phys. Rev.* **152**, 774 (1966).
- [65] C. H. Park, L. Yang, Y. W. Son, M. L. Cohen e S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 126804 (2008).
- [66] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, A. P. Douvalis e I. S. Sanders, *Nature* **420**, 156 (2002).
- [67] J. Cervenka, M. I. Katsnelson e C. F. J. Flipse, *Nat. Phys.* **5**, 840, (2009).
- [68] Oleg V. Yazyev e Lothar Helm, *Phys. Rev. B.* **75**, 125408-1, (2007); Oleg V. Yazyev e Lothar Helm, *Journal Of Physics: Conference Series* **61**, 1294-1298 (2007).
- [69] L. Pisani, B. Montanari e N. M. Harrison, *New Journal of Phys.* **10**, (2008).
- [70] P. O. Lehtinen, A. S. Foster, Yuchen Ma, A. V. Krasheninnikov e R. M. Nieminen, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 187202, (2004).
- [71] R. Faccio, H. Pardo, P. A. Denis, R. Yoshikawa Oeiras, F. M. Araújo, M. Veríssimo-Alves e A. W. Mombrú, *Phys. Rev. B.* **77**, 035416, (2008).
- [72] M. W. C. Dharma-Wardana e Marek Z. Zgierski, *Phys. E* **41**, 80-83, (2008).
- [73] J. da Silva-Araújo e R. W. Nunes, *Phys. Rev. B.* **81**, 073408 (2010).
- [74] A. A. El-Barbary, R. H. Telling, C. P. Ewels, M. I. Heggie e P. R. Briddon, *Phys. Rev. B.* **68**, 144107, (2003).
- [75] H. Amara, S. Latil, V. Meunier, Ph. Lambin e J. -C. Chalker, *Phys. Rev. B.* **76**, 115423 (2007).
- [76] Yuchen Ma, P. O. Lehtinen, A. S. Foster e R. M. Nieminen, *New Journal Of Physics* **6**, 68 (2004)

- [77] Thrower P. A. e Mayer R. M., *Stat. Sol. A* **47**, 11, (1978).
- [78] Kaxiras E. e Pandey K. C., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2693, (1988).
- [79] J. B. Oostinga *et al.*, *Nature Mater.* **7**,151 (2008).
- [80] S. Y. Zhou *et al.*, *Nature Mater.* **6**, 770 (2007); S. Kim, J. Ihm, H. J. Choi e Y. - W. Son, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 176802 (2008); G. Giovannetti *et al.* *Phys. Rev. B* **76**, 073103 (2007).
- [81] I. Pletkosić *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 056808 (2009); S. S. Carara *et al.*, *Phys. Rev. B* **80**, 115435 (2009).
- [82] C. H. Lui *et al.*, *Nature* **462**, 339 (2009).
- [83] J. C. Meyer *et al.*, *Nature* **446**, 60 (2007).
- [84] A. Fasolino, J. H. Los e M. I. Katsnelson, *Nature Mater.* **6**, 858 (2007).
- [85] F. Varchon, P. Mallet, L. Magaud e J.-Y. Veullen, *Phys. Rev. B*, **77**, 235412 (2008).
- [86] R. C. Thompson-Flagg, M. J. B. Moura e M. Marder, *EPL* **85**, 46002 (2009).
- [87] R. Tamura e M. Tsukada, *Phys.Rev.B* **49**, 7697 (1994).
- [88] A. Cortijo e M. A. H. Vozmediano, cond-mat603717 (2007).
- [89] A. L. Vázquez de Parga *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 056807 (2008).
- [90] Q. X. Pei, Y. W. Zhnag e V. B. Shenoy, *Carbon* **48**, 898-904 (2010).
- [91] K. A. Mkhoyan, A. W. Contryman, J. Silcox, D. A. Stewart, G. Eda, C. mattevi, S. Miller e M. Chhowalla, *Nano lett.* **9**, 3, 1058-1063 (2009).
- [92] H. J. Xiang, Su-Huai Wei e X. G. Gong, *Phys. Rev. B* **82**, 035416 (2010).
- [93] C. Gómez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard e K. Kern, *Nano Lett.* **7**, 11, 3499-3503 (2007).
- [94] Z. Wei, D. Wang., S. Kim, Soo-Young Kim, Yike Hu, M. K. Yakes, A. R. Laracuate, Z. Dai, S. R. Marder, C. Berger, W. P. King, W. A. de Heer, P. E. Sheehan e E. Riedo, *Science* **328**, 11 (2010).
- [95] I. Jung, D. A. Dikin, R. D. Piner e R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **8**, 12, 4283-4287 (2008).
- [96] S. Gilje, Song Han, M. Wang, K. L. Wang e R. B. Kaner, *Nano Lett.* **7**, 11, 3394-3398 (2007).

- [97] Jayeeta Lahiri, You Lin, Pinar Bozkurt, Ivan I. Oleynik e Matthias Batzill, *Nat. Nanotech.* **5**, 326-329 (2010).
- [98] N. Ferralis, R. Maboudian e C. Carraro, *Phys.Rev.Lett* **101**, 156801 (2008).
- [99] G. F. Sun, J. F. Jia, Q. K. Xue e L. Li, *Nat. Nanotech.* **20**, 355701 (2009).
- [100] S. M. Choi, S. H. Jhi e Y. W. Son, *Phys.Rev.B* **81**, 081407 (2010).
- [101] G. Cocco, E. Cadelano e L. Colombo, *Phys.Rev.B* **81**, 241412 (2010).
- [102] G. Gui, J. Li e J. Zhong, *Phys.Rev.B* **78**, 075435 (2008).
- [103] M. Farjam e R. Tabar, *Phys.Rev.B* **80**, 167401 (2009).
- [104] A. Ramasubramaniam, *arXiv:1007.5511v1*, *cond-mat.mtrl-sci* (2010).
- [105] Y. Li, X. Jiang, Zhongfan Liu e Zhirong Liu, *Nano Res.* **3**, 545-556 (2010).