



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS - ICEX
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

REGIANE DO NASCIMENTO

**FUNCIONALIZAÇÃO DO GRAFENO POR ÁCIDOS
FOSFÔNICOS: ESTUDOS POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

BELO HORIZONTE, MG
28 FEVEREIRO DE 2011

REGIANE DO NASCIMENTO

**FUNCIONALIZAÇÃO DO GRAFENO POR ÁCIDOS
FOSFÔNICOS: ESTUDOS POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador:

Hélio Chacham

Co-orientador:

Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni

BELO HORIZONTE, MG

28 FEVEREIRO DE 2011

REGIANE DO NASCIMENTO

FUNCIONALIZAÇÃO DO GRAFENO POR ÁCIDOS FOSFÔNICOS: ESTUDOS POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Data de aprovação: 28 /02 /2011

BANCA EXAMINADORA

Prof. Hélio Chacham

DFIS - UFMG

Prof. Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni

DFIS - UFMG

Prof. Bernardo Ruegger Almeida Neves

DFIS - UFMG

Prof. Ricardo Wagner Nunes

DFIS - UFMG

*Aos meus pais e minhas irmãs por me mostrarem a
essência da vida.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por todas as bênçãos derramadas em minha vida.

Aos meus pais, Aparecida e Romeu, pela confiança, apoio e amor incondicional. Vocês são meu porto seguro! Às minhas irmãs: Rosenilda, Rosilene, Rosana e Fabiana pelo carinho, amizade, compreensão e pelas horas de conversas ao telefone, tentando compensar a distância. Por ouvirem minhas reclamações depois das provas e por vibrarem comigo a cada conquista. Ter vocês em minha vida é um presente! À toda minha família: tios, primos, cunhado e minha princesinha (sobrinha) Sophia agradeço a torcida.

Aos meus orientadores Chacham e Mário pela oportunidade, paciência e pelo exemplo de profissionalismo. Trabalhar com vocês é uma experiência ótima. A cada reunião, a cada conversa ficava admirada com a competência e habilidade ao resolverem os problemas. Agora já sei como quero ser quando eu “crescer”!

Ao prof. José Luiz (Zeca) quem me iniciou na vida acadêmica e me deu muitas oportunidades. À todos professores que fizeram parte da minha formação, principalmente aos profs. André Mota e Antônio Márcio da UFSJ, vou guardar como exemplo as maravilhosas aulas que tive com vocês! E aos profs. da pós graduação do DF-UFMG que muito me ensinaram.

Ao prof. Bernardo Neves e à Mariana Prado pela oportunidade de trabalhar no artigo.

Ao amigo Matheeeeeeeeeeeeeeeeeus! Por ter me acompanhado nesses dois anos e ter me ensinado os primeiros “passos” do SIESTA, desde a construção do fdf até a discussão dos resultados. Obrigada pela paciência (como teve paciência comigo, rrsrrsrs...) e disponibilidade. Eduardo Diniz sempre disposto a ajudar, obrigada pelas aulas de linux, latex e física. Com certeza sem sua ajuda as coisas seriam mais difíceis. Não posso esquecer de agradecer também à Alana por me ensinar alguns comandos do latex. À todos do grupo de estrutura eletrônica que direta ou indiretamente ajudaram na execução deste trabalho; Jonathan, Sabrina, Lídia, Joice, Alexandreeeeeeeee, Daniel Massote, Ananias, Angélica, Fred, Ronaldo, Simone e Ricardo. Ao clube da luluzinha Sabrina, Jenaina, Lidinha, Ana Paula e Alana pelas horas de conversas pelos corredores do ICEX que tornaram meus dias mais divertidos. E ainda tinha mais conversa descontraída com assuntos altamente diversos graças à Jaque, Ana Paula (loira), Amanda, Lígia, Vivi e Monique. Meninas a amizade de vocês é sem dúvida fundamental na minha vida em BH. Obrigada! À todos os amigos que conheci durante esses dois anos no DF em especial o pessoal da sala de mestrado do 3º e 4º andar. À todos amigos que tive o prazer de conhecer em São

João del Rei e que sempre me incentivaram. À Ana Maria, Juliana e Dani pela ótima recepção aqui em BH.

À todos funcionários da secretaria da pós, principalmente Marluce e Iêda e também pelo excelente trabalho prestado pelos funcionários da biblioteca, em especial Shirley e Clarice.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À todos meu muito obrigada!

“...E ainda que eu tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que eu tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria...”

I CORÍNTIOS 13, 2-3

RESUMO

A funcionalização do grafeno por outros materiais pode modificar consideravelmente suas propriedades eletrônicas, fazendo, por exemplo, com que o sistema que é inicialmente caracterizado como semicondutor de *gap* nulo passe a ter comportamentos metálicos ou semicondutores de *gap* não nulo. Dentre os vários métodos para se funcionalizar o grafeno, investigamos, na presente dissertação, um de grande interesse; as Monocamadas Auto-Construídas (“*Self-Assembled Monolayers*”-SAMs). Consideraremos SAMs constituídas por ácidos fosfônicos com fórmula química $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \text{PO}(\text{OH})_2$. Especificamente, consideraremos os ácidos: Octadecilfosfônico (*Octadecylphosphonic Acid* - OPA, $n = 17$), Tetradecilfosfônico (*Tetradecylphosphonic Acid* - TPA, $n = 13$) e o Octilfosfônico (*Octylphosphonic Acid* - OcPA, $n = 7$). Em estudos experimentais [1–3] foi observado que os ácidos OPA, TPA e OcPA formam estruturas semelhantes; Bicamadas Auto-Construídas (“*Self-Assembled Bilayers*” - SABs ou simplesmente Bicamadas) quando depositados sobre substratos polares. Investigamos por cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), as propriedades estruturais e energéticas do grafeno com bicamadas dos ácidos de TPA, OPA e OcPA adsorvidos. Foram estudadas várias configurações possíveis para as bicamadas depositada sobre duas direções distintas do grafeno: *armchair* e *zigzag*. Nossos resultados indicam que, nas bicamadas, todas as moléculas estudadas se orientam preferencialmente ao longo da direção *zigzag* do grafeno, e que, em ambos os casos, as bicamadas agem como dopante tipo p. Estas previsões estão consistentes com resultados experimentais.

Palavras-chave: DFT, dopagem do grafeno, ácidos fosfônicos

ABSTRACT

The functionalization (physical or chemical modification) of graphene, which is a zero-gap semiconductor, may significantly change its electronic properties, resulting, for instance, in metallic or non-null gap semiconductor behaviors. Among the several possible ways to functionalize graphene, we investigate here one of large current interest; the Self-Assembled Monolayers-SAMs. We consider SAMs of phosphonic acids with a general chemical formula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$; specifically, we will consider the OctadecylPhosphonic Acid (OPA, $n = 17$), the TetradecylPhosphonic Acid (TPA, $n = 13$), and the Octyl Phosphonic Acid (OcPA, $n = 7$). In recent experimental works [1–3], it was observed that the phosphonic acids *OPA*, *TPA* and *OcPA* form similar structures when deposited on substrates - Self-Assembled Bilayers (SABs, or bilayers). We investigated, by means of first principles calculations based on Density Functional Theory (DFT), the energetics and the structural properties of graphene with adsorbed bilayers of TPA, OPA and OcPA acids. We studied several possible configurations for dimers deposited along two distinct directions of graphene: *armchair* e *zigzag*. Our calculations show that the preferred orientations of all dimers of the studied molecules atop graphene are along the zigzag direction, and that the bilayers should remove electrons from graphene (hole doping). Both predictions are consistent with experimental results.

Keywords: DFT, hole-doping of graphene, phosphonic acids

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
INTRODUÇÃO	15
1 METODOLOGIA	17
1.1 O hamiltoniano de sistemas de muitos corpos	17
1.2 Aproximações de Hartree e Hartree-Fock	19
1.3 A Teoria do Funcional da Densidade	21
1.3.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	21
1.3.2 O formalismo de Kohn-Sham	24
1.3.3 Aproximações para o funcional de troca e correlação	27
1.3.4 A energia total	28
1.4 Método do Pseudopotencial	29
1.4.1 Pseudopotenciais de norma conservada	30
1.5 Bases	34
1.5.1 Aproximação de combinação linear de orbitais atômicos	34
1.6 O método <i>SIESTA</i>	35
1.6.1 O Hamiltoniano eletrônico	36
1.6.2 População de Mulliken	36
2 ÁCIDOS FOSFÔNICOS SOBRE O GRAFENO: CÁLCULOS POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS	38

2.1	O Grafeno	38
2.2	Os Ácidos Fosfônicos	45
2.3	O sistema Grafeno-Ácidos Fosfônicos	47
2.4	Sistemas Grafeno-Ácidos Fosfônicos: metodologia teórica	49
2.5	Análise dos resultados	53
2.5.1	Modelo teórico para a densidade de carga transferida	57
3	CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
4	PERSPECTIVAS	64
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

LISTA DE FIGURAS

1.1	Representação esquemática de um ciclo de autoconsistência.	26
1.2	Representação esquemática do potencial coulombiano e auto função de valência real comparados com o pseudopotencial e pseudo-função.	31
2.1	Grafeno, a base para construção teórica das estruturas de fulereno, nanotubo de carbono e grafite.	39
2.2	Hibridização sp^2 do carbono, rede cristalina do grafeno, com seus vetores de rede e os vetores dos três primeiros vizinhos de um dos átomos de carbono da célula primitiva, primeira zona de Brillouin, com os vetores da rede e alguns pontos de alta simetria.	40
2.3	Relação de dispersão da energia do grafeno para a primeira zona de Brillouin e relação de dispersão da energia ao longo do perímetro do triângulo formado pelos pontos de alta simetria.	43
2.4	Densidade de estados por unidade de célula primitiva para o grafeno em função da energia.	44
2.5	Representação esquemática dos ácidos fosfônicos OPA, TPA e OcPA.	46
2.6	Representação esquemática para bicamadas de ácidos fosfônicos em substrato polar e de dímeros em substrato apolar.	46
2.7	Processo de produção da amostra de grafeno por esfoliação do grafite e preparação da amostra de grafeno-OPA (TPA) por gotejamento.	47
2.8	Imagem topográfica de AFM do cristal formado por dímeros de OPA e TPA sobre multi-camadas de grafeno e FFT da imagem.	48
2.9	Espectro Raman da região do floco da monocamada de grafeno na qual foi feita a medida de AFM.	49
2.10	Configurações otimizadas dos sistemas grafeno-ácidos fosfônicos.	50
2.11	Célula primitiva do dímero OPA sobre o grafeno.	51
2.12	Células primitivas das bicamadas de OcPA, TPA e OPA depositadas sobre o grafeno.	51

2.13	Célula primitiva otimizada da configuração mais estável do dímero de TPA sobre o grafeno.	54
2.14	Comparação da imagem de AFM de dímeros de OPA depositados sobre o grafeno com o modelo esquemático.	55
2.15	Célula primitiva otimizada da configuração mais estável para o dímero de OcPA sobre o grafeno.	55
2.16	Célula primitiva otimizada do dímero de TPA sobre o grafeno.	56
2.17	Repetição da célula primitiva otimizada da bicamada de TPA depositada sobre o grafeno.	57
2.18	Representação esquemática do sistema grafeno-molécula para elaboração do modelo teórico “capacitivo”.	58
2.19	Quantidade de carga transferida e densidade bidimensional de carga transferida do grafeno para as moléculas adsorvidas em função do número de átomos de carbono da cadeia carbônica destas moléculas.	61
4.1	Célula primitiva do sistema bicamada de grafeno - TPA, na configuração β com a cadeia carbônica paralela à orientação <i>zigzag</i>	64

LISTA DE TABELAS

2.1	Energia de formação e densidade de carga induzida no grafeno pelos dímeros de OcPA.	52
2.2	Energia de formação e densidade de carga induzida no grafeno pelos dímeros de TPA.	53
2.3	Energia de formação e densidade de carga induzida no grafeno pelos dímeros de OPA.	53

INTRODUÇÃO

Atualmente, os dispositivos eletrônicos têm como constituinte básico filmes ou cristais de silício. Este semicondutor domina essa área porque a tecnologia de produção de dispositivos em larga escala é bem estruturada, e, também importante, sabe-se bem como manipular suas propriedades eletrônicas com dopagem química. Para isto, uma pequena concentração de átomos diferentes é adicionada ao silício de forma que ele fique com excesso de elétrons ou buracos, o que é essencial para fabricação de diodos, células solares, detectores de gás, etc. Entretanto, a contínua demanda por eficiência e miniaturização fez com que dispositivos a base de silício chegassem ao limite de sua escala. Por isso, há uma grande procura por novos materiais que possam substituir o silício na fabricação de dispositivos. Estes novos materiais prometem revolucionar a indústria eletrônica [4].

Dentre os materiais candidatos a substituir o silício tem-se com grande destaque o grafeno. O potencial do grafeno para a eletrônica é justificado pela alta mobilidades de seus portadores de carga. Esta mobilidade permanece alta mesmo sob altos campos elétricos induzidos e em temperatura ambiente. Obter-se um transistor de alta mobilidade em temperatura ambiente é um dos maiores objetivos da engenharia eletrônica e o grafeno pode tornar isso real [5]. A alta velocidade de seus portadores de carga e a baixa resistência dos contatos, necessários à fabricação de dispositivos, podem reduzir o tempo de chaveamento de transistores à base de grafeno.

Para a utilização deste material em dispositivos, é necessário que ele apresente uma modulação em suas propriedades de transporte. Um meio de se conseguir essa modulação, já utilizada durante muito tempo para o silício, é a dopagem química. Estudos recentes [6–9] mostram que é possível dopar o grafeno como tipo p simplesmente por adsorver moléculas orgânicas em sua superfície. Eles mostraram que além da dopagem química não causar deformações na estrutura cristalina do grafeno ela ainda parece não alterar sua excelente mobilidade. Dentre as moléculas já estudadas pode-se citar F_4 -TCNQ [7] (*tetrafluoro-tetracyanoquinodimethano*), $C_8H_4F_{13}SiCl_3$ (*fluoroalkyltrichlorosilane-FTS*) [8], o gás NO_2 [9] e os ácidos fosfônicos [6]. A adsorção deste último sobre o grafeno é o objeto de estudo desta dissertação.

A abordagem teórica de sistemas como grafeno-ácidos fosfônicos necessita de uma metodologia que possa descrever o sistema e suas propriedades de forma tão realista quanto possível. O primeiro passo é escrever um hamiltoniano para esses sistemas e então diagonalizá-lo. Este

procedimento pode ter um grande custo computacional. Por isso, o cálculo e diagonalização do hamiltoniano original é muitas vezes substituído por outras metodologias para que o custo computacional seja o mínimo sem perder-se a qualidade dos resultados desejados. Neste sentido, o método computacional *SIESTA*, o qual implementa a teoria do funcional da densidade (DFT), é um bom exemplo.

O primeiro capítulo desta dissertação apresenta a metodologia envolvida na formulação da DFT bem como a teoria do pseudopotencial e conjuntos de bases necessários para implementação do código *SIESTA*. O segundo capítulo trata dos resultados das propriedades estruturais e energéticas obtidas para os sistemas grafenos-ácidos fosfônicos (OcPA, TPA e OPA) por meio da metodologia teórica citada acima. Ainda neste capítulo é feita uma breve descrição dos resultados e do procedimento experimental realizado por Prado e colaboradores [6] para estes mesmos sistemas. Os dois capítulos posteriores destinam-se à considerações finais e perspectivas sobre os sistemas estudados.

Alguns dos resultados apresentados nesta dissertação, para as propriedades estruturais e energéticas das moléculas de TPA e OPA depositadas sobre o grafeno, fazem parte de um artigo teórico-experimental (M.C. Prado, R. Nascimento, L.G. Moura, M.J.S. Matos, M.S.C. Mazzoni, L.G. Cancado, H. Chacham, and B.R.A. Neves. *Two-Dimensional Molecular Crystals of Phosphonic Acids on Graphene*. *ACS nano*, 5(1):394-398, 2011).

METODOLOGIA

1.1 O hamiltoniano de sistemas de muitos corpos

Desde a formulação da mecânica quântica, um dos propósitos em física dos materiais é explicar as propriedades elétricas, térmicas, óticas e magnéticas dos sólidos, conhecendo somente seus constituintes primários, os átomos. O que se espera de uma teoria nessa área é que ela seja capaz de descrever as propriedades eletrônicas, as interações elétron-fônon, propriedades de superfícies, de transporte, defeitos, etc., e que tenha a capacidade de ser preditiva.

A mecânica quântica fornece a formulação matemática necessária para se obter as propriedades de sistemas de núcleos e elétrons interagentes (átomos em uma rede). Esta formulação matemática se baseia em resolver a equação de Schroedinger de muitos corpos (usualmente a independente do tempo) [10]:

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{R}_I; \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_I; \vec{r}_i), \quad (1.1)$$

na qual \vec{R}_I são as posições dos núcleos e \vec{r}_i as dos elétrons; $\Psi(\vec{R}_I; \vec{r}_i)$ é a função de onda de muitos corpos que descreve o estado do sistema; E é a energia total e \mathcal{H} o hamiltoniano do sistema contendo os operadores energia cinética dos núcleos e elétrons,

$$\hat{T}_n = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\vec{R}_I}^2, \quad \hat{T}_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2, \quad (1.2)$$

e o operador energia potencial devido à interações entre os núcleos e os elétrons. Na equação acima, M_I é a massa do núcleo I e m_e a massa do elétron. Dois elétrons em \vec{r}_i e \vec{r}_j sentem uma força repulsiva entre si, que produz um termo para energia potencial:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (1.3)$$

com e sendo a carga do elétron e o $1/2$ para retirar a contagem dupla. Um elétron em \vec{r} é atraído por cada núcleo, carregado positivamente, em \vec{R}_I produzindo outro termo para energia potencial:

$$-\frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}|}, \quad (1.4)$$

em que $Z_I e$ é a carga deste núcleo. O potencial externo total experimentado pelos elétrons devido à presença dos núcleos é:

$$\hat{V}_{en} = - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}. \quad (1.5)$$

Dois núcleos nas posições \vec{R}_I e \vec{R}_J também são repelidos entre si gerando mais um termo para a energia potencial:

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I,J(I \neq J)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (1.6)$$

Assim, o hamiltoniano exato, não relativístico, do sistema é escrito como:

$$\mathcal{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}. \quad (1.7)$$

Se for considerado que os núcleos se movem vagarosamente no espaço, enquanto os elétrons se movem rapidamente, de forma que Ψ pode ser escrita com uma dependência explícita somente sobre as coordenadas dos elétrons. Isto resulta na aproximação de Born-Oppenheimer, na qual as coordenadas dos núcleos se tornam parâmetros fixos do hamiltoniano. Sua validade se baseia na grande diferença entre as massas dos núcleos e elétrons (de três a cinco ordem de magnitude). Então, a energia cinética dos núcleos pode ser omitida e o termo para energia potencial da interação núcleo-núcleo, Equação (1.6), torna-se uma constante. Negligenciando este termo, tem-se o hamiltoniano eletrônico do sistema dado por:

$$\mathcal{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}. \quad (1.8)$$

A partir de agora, o hamiltoniano eletrônico será representado apenas por \mathcal{H} , o termo operador energia potencial entre elétrons e núcleos (potencial externo) será substituído por $\hat{V}_{externo}$, e os demais índices da Equação (1.8) serão omitidos. Vale a pena lembrar que a energia total fica determinada por:

$$E_{total} = E_e + \frac{1}{2} \sum_{I,J(I \neq J)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (1.9)$$

Mesmo com essas simplificações, resolver a equação de Schroedinger, Equação (1.1), para $\Psi(\vec{r}_i)$ é algo extremamente difícil, devido ao grande número de coordenadas eletrônicas. Se dois elétrons de mesmo spin trocam de posição, Ψ deve mudar de sinal; isto é conhecido como a propriedade de **troca**. Além disso, cada elétron é afetado pelo movimento de todos os outros elétrons no sistema; isto é conhecido como a propriedade de **correlação**. É possível construir uma aproximação simples na qual um sistema de partículas não interagentes reproduzem o comportamento dos elétrons. Esta é uma descrição apropriada quando os efeitos de troca e correlação não são cruciais para descrever o fenômeno de interesse. Ao desenvolver aproximações

de partículas independentes, os efeitos de troca e correlação não estão sendo desprezados, eles apenas serão levados em conta de uma maneira média; isto é conhecido como aproximação de campo médio para interações elétron-elétron.

1.2 Aproximações de Hartree e Hartree-Fock

A aproximação mais simples que pode ser feita é assumir uma forma específica para a função de onda de muitos corpos, a qual seria apropriada se os elétrons fossem partículas distinguíveis não interagentes, ou seja:

$$\Psi^H(\vec{r}_i, \alpha_i) = \chi_1(\vec{r}_1, \alpha_1)\chi_2(\vec{r}_2, \alpha_2)\dots\chi_N(\vec{r}_N, \alpha_N), \quad (1.10)$$

com o índice i varrendo todos os elétrons. As funções de onda $\chi_i(\vec{r}_i, \alpha_i)$ são estados nos quais os elétrons individuais estariam se eles realmente fossem independentes. Cada função χ_i é um produto de uma função da posição $\phi_i(\vec{r}_i)$ e uma função da variável spin $\xi(\alpha_i)$. Sendo todas funções normalizadas. Esta é a aproximação de **Hartree** (por isso o sobrescrito H). Com esta aproximação, a energia total do sistema torna-se:

$$E^H = \langle \Psi^H | \mathcal{H} | \Psi^H \rangle. \quad (1.11)$$

Como o hamiltoniano é independente do spin ele atua somente na função espacial e o spin pode ser considerado implicitamente nesta função espacial que carregará o índice α . Substituindo a expressão do hamiltoniano, Equação (1.8) em (1.11), observa-se que cada elétron experimenta um potencial externo, devido aos núcleos, e também um potencial médio devido aos demais elétrons, $V_j^H(\vec{r})$. Fazendo um cálculo variacional na Equação (1.11) o potencial médio fica dado por:

$$V_j^H(\vec{r}) = e^2 \sum_{j \neq i} \langle \phi_i^\alpha | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}^j|} | \phi_i^\alpha \rangle. \quad (1.12)$$

Este é o potencial de Hartree ele inclui somente a repulsão coulombiana entre os elétrons. O potencial é diferente para cada partícula e é uma aproximação de campo médio para a interação elétron - elétron.

O próximo passo é tentar incorporar a natureza fermiônica dos elétrons na função de onda de muitos corpos $\Psi(\vec{r}_i)$. Para isso é escolhido uma função de onda que é convenientemente uma versão antissimétrica da função de onda de Hartree, isto é, ela muda de sinal quando as coordenadas de dois elétrons são trocadas. Esta é a aproximação de **Hartree-Fock**. Este método de Hartree-Fock é na verdade uma maneira simples de incluir explicitamente o grau de liberdade de spin na função de onda, por considerar elétrons com spin up e down em posições \vec{r} . Aplicando-se o operador de anti-simetriação a funções do tipo Hartree, Equação (1.10), para

formar uma função antissimétrica, obtém-se um determinante conhecido como **determinante de Slater**:

$$\Psi^{HF}(\vec{r}_i, \alpha_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1, \alpha_1) & \chi_1(\vec{r}_2, \alpha_2) & \cdots & \chi_1(\vec{r}_N, \alpha_N) \\ \chi_2(\vec{r}_1, \alpha_1) & \chi_2(\vec{r}_2, \alpha_2) & \cdots & \chi_2(\vec{r}_N, \alpha_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_N(\vec{r}_1, \alpha_1) & \chi_N(\vec{r}_2, \alpha_2) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_N, \alpha_N) \end{vmatrix} \quad (1.13)$$

em que N é o número total de elétrons. Esta equação, (1.13), tem a propriedade desejada, desde que trocar a posição de dois elétrons é o equivalente a trocar as colunas correspondentes no determinante, que por sua vez muda de sinal. Nesta aproximação é levada em conta a repulsão coulombiana média entre os elétrons, enquanto o efeito de troca, responsável por manter afastado espacialmente elétrons de mesmo spin, é incluído de maneira exata. Agora a energia total fica:

$$\begin{aligned} E^{HF} &= \langle \Psi^{HF} | \mathcal{H} | \Psi^{HF} \rangle \\ &= \sum_{i,\alpha} \int \phi_i^{\alpha*}(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{en}(\vec{r}) \right] \phi_i^\alpha(\vec{r}) d(\vec{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j,\alpha_i,\alpha_j} \int \int \phi_i^{\alpha_i*}(\vec{r}) \phi_j^{\alpha_j*}(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_i^{\alpha_i}(\vec{r}) \phi_j^{\alpha_j}(\vec{r}') d(\vec{r}) d(\vec{r}') \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j,\alpha_i,\alpha_j} \int \int \phi_i^{\alpha_i*}(\vec{r}) \phi_j^{\alpha_j*}(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_j^{\alpha_j}(\vec{r}) \phi_i^{\alpha_i}(\vec{r}') d(\vec{r}) d(\vec{r}'). \end{aligned} \quad (1.14)$$

Observe que no primeiro termo da Equação (1.14) aparece a função espacial, ϕ_i , de um único elétron, pois, cada termo dos operadores T_e e V_{en} depende apenas da coordenada \vec{r} de um único elétron. As outras funções do determinante de Slater obedecem à relação de ortonormalidade, exigida na construção do determinante, ou seja, resultam em 0 ou 1. No segundo e terceiro termo desta equação aparecem duas funções espaciais, isto porque cada termo do operador V_{ee} depende de duas variáveis \vec{r}_i e \vec{r}_j . Da mesma forma que no primeiro termo, as outras funções do determinante obedecem a relação de ortonormalidade. O segundo termo desta equação, (1.14), é a integral de Hartree e o último termo é a integral de troca que neste método é conhecida como termo de Fock [11].

Até agora foi visto que com certo grau de aproximação pode-se resolver a equação de Schrodinger para Ψ , transformando-se um problema de N elétrons em N problemas de um elétron. A função de onda total tem uma dependência de $4N$ variáveis ($3N$ coordenadas espaciais mais N coordenadas de spin) e, uma vez que Ψ é conhecida tem-se acesso a qualquer informação do sistema. Entretanto, a medida que N aumenta, resolver a equação de Schrodinger para Ψ torna-se inviável computacionalmente. Além disso os formalismos apresentados não levam em conta a correlação entre os elétrons. É interessante a busca de métodos que sejam de baixo custo computacional (tempo de CPU e memória) e que ainda trate o problema incluindo a correlação eletrônica. Na próxima seção é descrito uma teoria que tende a sanar essas dificuldades.

1.3 A Teoria do Funcional da Densidade

Existe uma maneira de se resolver o sistema de N elétrons em que a variável fundamental é a densidade eletrônica total, em vez da função de onda. Isto conduz a uma enorme simplificação do problema, visto que a densidade eletrônica depende apenas de três variáveis. A solução exata para esse problema foi dada por Hohenberg e Kohn [12] em 1964 e é conhecida como a **Teoria do Funcional da Densidade (DFT)**. Por esse trabalho, Walter Kohn foi agraciado com o prêmio Nobel de Química em 1998 [13]. Esta teoria tem sido uma das mais eficientes para o estudo das propriedades de materiais pois, leva em conta os efeitos de troca e correlação do gás de elétrons. O interessante é que todas as propriedades físicas do sistema podem ser em princípio, determinadas com apenas o conhecimento da densidade do estado fundamental. Isto está de acordo com os teoremas de Hohenberg-Kohn [14] que serão enunciados abaixo.

1.3.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn afirma que o potencial externo sentido pelos elétrons é associado a uma única densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\vec{r})$. A prova deste teorema é a seguinte.

Se o hamiltoniano do sistema é dado por:

$$\mathcal{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{\text{externo}}, \quad (1.15)$$

este hamiltoniano é determinado apenas pelo potencial externo, \hat{V}_{externo} , uma vez que os operadores energia cinética e potencial, \hat{T} e \hat{V} , são operadores universais. Isto significa que os elétrons irão ter a mesma energia cinética e potencial em qualquer sistema que eles se encontrem: a diferença na energia total está relacionada somente com o potencial externo característico de cada sistema.

Se for considerado dois potenciais que diferem por mais do que uma constante, \hat{V}_{externo} e $\hat{V}'_{\text{externo}}$. Por hipótese, os dois potenciais levam a mesma densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$. Da equação de Schroedinger tem-se:

$$\begin{aligned} (\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{\text{externo}})\Psi_0 &= E_0\Psi_0 \\ (\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}'_{\text{externo}})\Psi'_0 &= E'_0\Psi'_0. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Como os potenciais resultam na mesma densidade, então $\Psi_0 = \Psi'_0$. Subtraindo as duas equações de (1.16) encontra-se:

$$\hat{V}_{\text{externo}} - \hat{V}'_{\text{externo}} = E_0 - E'_0. \quad (1.17)$$

Mas E_0 e E'_0 são números reais, então o lado direito da Equação (1.17) é apenas uma constante.

Isto contradiz a hipótese inicial, ou seja, dois potenciais diferentes não podem resultar em um mesmo estado fundamental.

Se $\hat{V}_{\text{externo}} \neq \hat{V}'_{\text{externo}}$, conseqüentemente $\Psi_0 \neq \Psi'_0$ e deve ser provado também que $n_0(\vec{r}) \neq n'_0(\vec{r})$. Provando por contradição, supondo que $n_0(\vec{r}) = n'_0(\vec{r})$ e considerando estados não degenerados de acordo com o princípio variacional de Rayleigh-Ritz [14] tem-se:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | \mathcal{H} | \Psi'_0 \rangle. \quad (1.18)$$

Isto significa que o valor esperado da energia será o menor (estado fundamental) quando a auto função for tal que diagonaliza o hamiltoniano. Se no último termo do lado direito da Equação (1.18) for somado e subtraído $\hat{V}'_{\text{externo}}$ de forma:

$$\begin{aligned} \langle \Psi'_0 | \mathcal{H} | \Psi'_0 \rangle &= \langle \Psi'_0 | \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{\text{externo}} | \Psi'_0 \rangle \\ \rightarrow \langle \Psi'_0 | \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{\text{externo}} + \hat{V}'_{\text{externo}} - \hat{V}'_{\text{externo}} | \Psi'_0 \rangle \\ &= \langle \Psi'_0 | \mathcal{H}' + \hat{V}_{\text{externo}} - \hat{V}'_{\text{externo}} | \Psi'_0 \rangle \\ &= E'_0 + \langle \Psi'_0 | \hat{V}_{\text{externo}} - \hat{V}'_{\text{externo}} | \Psi'_0 \rangle. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Neste ponto é necessário definir a densidade eletrônica e o operador potencial externo:

$$n(\vec{r}) = \int \cdots \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \sum_i^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N \quad (1.20)$$

e

$$\hat{V}_{\text{externo}} = \sum_i^N v(\vec{r}_i). \quad (1.21)$$

Então,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{V}_{\text{externo}} | \Psi \rangle &= \int \cdots \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \sum_i^N v(\vec{r}_i) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N \\ &= \int \cdots \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \sum_i^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) v(\vec{r}) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) d\vec{r} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N \\ &= \int n(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Voltando à Equação (1.19) tem-se:

$$E'_0 + \int n'_0(\vec{r}) [v_{\text{externo}}(\vec{r}) - v'_{\text{externo}}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (1.23)$$

Com este resultado, a Equação (1.18) pode ser escrita como:

$$E_0 < E'_0 + \int n'_0(\vec{r}) [v_{\text{externo}}(\vec{r}) - v'_{\text{externo}}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (1.24)$$

Utilizando novamente o princípio variacional agora para:

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | \mathcal{H}' | \Psi'_0 \rangle < \langle \Psi_0 | \mathcal{H}' | \Psi_0 \rangle. \quad (1.25)$$

E pelo mesmo raciocínio pode-se fazer:

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_0 | \mathcal{H}' | \Psi_0 \rangle \\ \rightarrow & \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}'_{\text{externo}} + \hat{V}_{\text{externo}} - \hat{V}_{\text{externo}} | \Psi_0 \rangle \\ & = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} + \hat{V}'_{\text{externo}} - \hat{V}_{\text{externo}} | \Psi_0 \rangle \\ & = E_0 + \langle \Psi_0 | \hat{V}'_{\text{externo}} - \hat{V}_{\text{externo}} | \Psi_0 \rangle \\ & = E_0 + \int n_0(\vec{r}) [v'_{\text{externo}}(\vec{r}) - v_{\text{externo}}(\vec{r})] d\vec{r}. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Então, de acordo com as Equações (1.25) e (1.26) :

$$E'_0 < E_0 + \int n_0(\vec{r}) [v'_{\text{externo}}(\vec{r}) - v_{\text{externo}}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (1.27)$$

Se $n_0(\vec{r}) = n'_0(\vec{r})$, como foi suposto inicialmente, somando as Equações (1.24) e (1.27), encontra-se:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (1.28)$$

o que é absurdo. Pode-se concluir que dois estados fundamentais diferentes, não degenerados, conduzem a diferentes densidades do estado fundamental, vinda de diferentes potenciais externos. Logo, o primeiro teorema diz que a densidade $n_0(\vec{r})$ do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda deste estado.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn afirma que a energia do estado fundamental pode ser escrita como um funcional da densidade e ela é mínima para a densidade $n_0(\vec{r})$ exata.

A partir de \mathcal{H} obtém-se todos os autovalores, as auto funções e por sua vez todos os valores esperados de qualquer operador \hat{O} . Como foi mostrado no primeiro teorema, a densidade pode exercer o mesmo papel que a auto função, então qualquer operador de um sistema é um funcional único da densidade do estado fundamental. Isto certamente é válido para a energia do estado fundamental. Este funcional pode ser definido como:

$$E[n] \equiv \langle \Psi_0[n] | \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{\text{externo}} | \Psi_0[n] \rangle. \quad (1.29)$$

Para o caso em que a densidade $n(\vec{r})$ é igual a densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$ para o correspondente potencial externo, o funcional tem o valor de E_0 . Desde que a energia do estado fundamental, E_0 , é unicamente determinado por $n_0(\vec{r})$, o princípio de Rayleigh Ritz estabelece que:

$$E_0 < E[n], \text{ para } n \neq n_0. \quad (1.30)$$

A energia do estado fundamental pode ser encontrada exatamente por variar a densidade para minimizar a energia, desde que a forma do funcional seja conhecida, ou se aproximadamente uma boa aproximação for conhecida para o funcional. O funcional energia pode ser escrito como:

$$E[n] = F_{HK}[n] + \int v_{\text{externo}}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (1.31)$$

em que $F_{HK}[n] = \langle \Psi_0[n] | \hat{T} + \hat{V} | \Psi_0[n] \rangle$ é um funcional universal. Desta forma, ele precisa ser especificado uma única vez e pode ser aplicado para qualquer sistema de elétrons.

Enquanto os teoremas de Hohenberg-Kohn estabelecem rigorosamente que a densidade pode ser usada como variável para encontrar a energia do estado fundamental de um sistema de N elétrons, eles não fornecem um esquema computacional útil. Isto é dado pelo formalismo de Kohn-Sham [14] discutido na próxima subseção.

1.3.2 O formalismo de Kohn-Sham

A idéia do formalismo de Kohn-Sham é usar um sistema não interagente como referência e procurar um potencial externo V_s , tal que o sistema não interagente tenha a mesma densidade do estado fundamental que o sistema real, interagente (**obs.:** o subscrito s vem de *single particle*, partícula única). Uma vez encontrada esta densidade, ela pode ser usada no funcional da Equação (1.29).

Para um sistema de N elétrons não interagentes em um potencial externo tem-se o hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_s = \hat{T}_s + \hat{V}_s. \quad (1.32)$$

De acordo com o teorema de Hohenberg-Kohn há um único funcional para a energia:

$$E[n]_s = T_s[n] + \int v_s(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (1.33)$$

Observe que $T_s[n]$ é o funcional energia cinética de um sistema de N elétrons não interagentes, e é diferente do funcional $T[n]$ o qual faz parte do funcional $F_{HK}[n]$ na Equação (1.31), para o caso de partículas interagentes.

A densidade do estado fundamental do sistema de partículas independentes é:

$$n_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (1.34)$$

em que $\phi_i(\vec{r})$ são os estados, ou orbitais, de uma única partícula que satisfazem uma equação tipo Schroedinger que surge da Equação (1.32):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (1.35)$$

a densidade encontrada pode ser usada para resolver o problema de partículas interagente.

Se a Equação (1.31) for reescrita com a soma e subtração dos termos; $T_s[n]$ e V^H , este último é a energia eletrostática de Hartree, Equação (1.12), tem-se:

$$E[n] = \hat{T}_s[n] + \left\{ \hat{T}[n] - \hat{T}_s[n] + \hat{V}[n] - \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \right\} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int v_{\text{externo}}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (1.36)$$

Desta forma para encontrar E_0 deve-se extremizar $E[n]$ da Equação (1.36), com o vínculo do número de partículas N fixo, ou seja:

$$\int n(\vec{r})d\vec{r} = \int \sum_i \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r})d\vec{r} = \sum_i^N 1 = N. \quad (1.37)$$

Tem-se:

$$L[n] = E[n] - \sum_i \varepsilon_i \left(\int \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r})d\vec{r} - 1 \right), \quad (1.38)$$

em que ε_i são os multiplicadores de lagrange relacionados à restrição feita. Variando n por um parâmetro λ e definindo $\delta \equiv \frac{d}{d\lambda}$, deve-se encontrar:

$$\left. \frac{\delta L[n]}{\delta n} \right|_{\lambda=0} = 0. \quad (1.39)$$

Substituindo a expressão do funcional $L[n]$, com $E[n]$ dado pela Equação (1.36):

$$\frac{\delta L[n]}{\delta n} = \frac{\delta \hat{T}_s[n]}{\delta n} + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{\text{externo}} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n} - \varepsilon_i = 0. \quad (1.40)$$

$E_{XC}[n]$ (o subscrito xc vem do inglês *exchange and correlation*) é a energia de troca e correlação, que é o termo que está entre colchetes do lado direito da Equação (1.36). O que se ganha ao escrever o funcional da energia como em (1.36) é que todas as informações sobre os elétrons interagentes não conhecidas estão contidas no termo de troca e correlação, $E_{XC}[n]$.

Para partículas não interagentes o funcional energia cinética pode ser escrito como:

$$\hat{T}_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \sum_i^N \phi_i^*(\vec{r})\nabla^2\phi_i(\vec{r})d\vec{r}. \quad (1.41)$$

Assim,

$$\frac{\delta \hat{T}_s[n]}{\delta n} = \frac{\delta \hat{T}_s[n]}{\delta \phi_i^*} \frac{\delta \phi_i^*}{\delta n} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) \left(\frac{\delta n}{\delta \phi_i^*} \right)^{-1} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi_i} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}). \quad (1.42)$$

Levando este resultado à Equação (1.40) encontra-se:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{\text{externo}} + v_{XC}[n] \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (1.43)$$

Estas são as equações de Kohn-Sham, com $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 \dots$, $v_{XC}[n]$ é a derivada funcional da energia de troca e correlação chamada de potencial de troca e correlação e $\phi_i(\vec{r})$ são os orbitais de Kohn-Sham. Comparando a Equações (1.35) e (1.43) nota-se que o potencial efetivo sentido pelo elétrons no sistema interagente deve ser:

$$\hat{V}_s(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{externo}(\vec{r}) + v_{XC}[n(\vec{r})]. \quad (1.44)$$

O “preço” a se pagar ao usar o esquema de Kohn-Sham é que suas equações devem ser resolvidas autoconsistentemente. O potencial efetivo V_s torna-se dependente da densidade eletrônica. Cálculos práticos começam por assumir uma densidade inicial, isto fornece um V_s o qual pode ser usado para resolver os estados de um único elétron, e desta forma a nova densidade tem um novo V_s . A equação é resolvida novamente, este processo é repetido até que a densidade velha seja próxima da nova, por um critério de convergência, ou seja, a autoconsistência é obtida. A Figura (1.1) abaixo mostra um esquema adotado para resolver este tipo de equação autoconsistente.

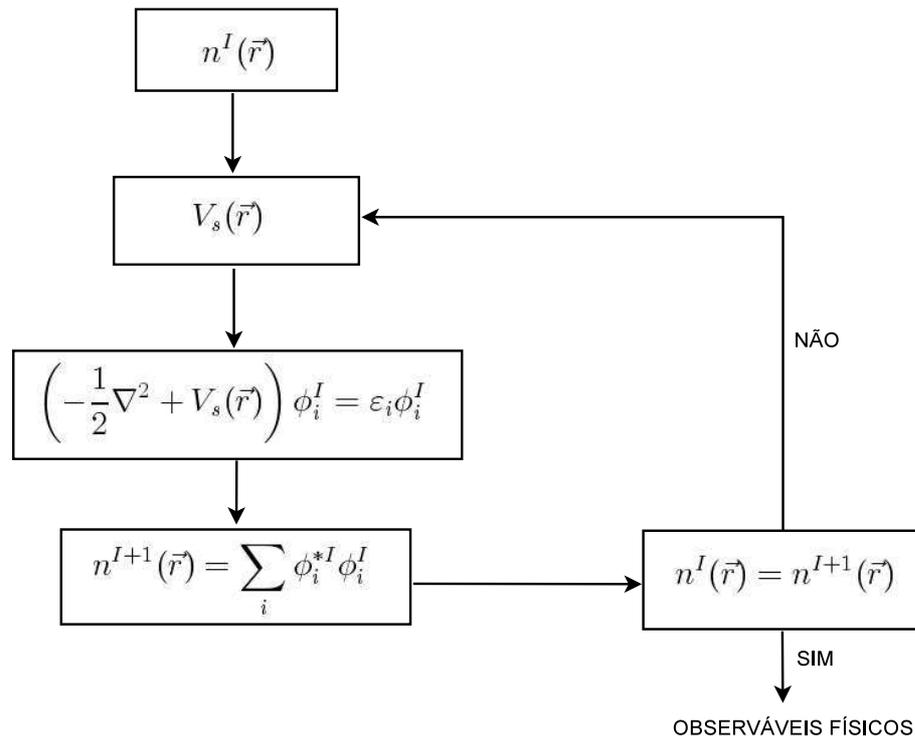


Figura 1.1: Representação esquemática de um ciclo de autoconsistência, usado na resolução da equação de Kohn-Sham.

É importante lembrar que os autovalores da equação de Kohn-Sham não têm significado físico. Um resultado interessante obtido por Almbladh e von Barth [15] é que, para o funcional energia exato, para sistemas finitos o último autovalor ocupado é exatamente igual à diferença

entre a energia do estado fundamental do sistema e a energia do estado fundamental do sistema ionizado, ou seja, a energia de ionização.

Até agora nenhuma aproximação foi feita, ou seja, a teoria é exata. A questão mais importante da DFT é obter o funcional $E_{XC}[n]$, ou aproximações para este. Então, toda aproximação deste formalismo está contida no funcional de troca e correlação, que será discutido na próxima seção.

1.3.3 Aproximações para o funcional de troca e correlação

A vantagem prática de escrever o funcional da energia $E[n]$ como na Equação (1.36) é que o funcional desconhecido $E_{XC}[n]$ é tipicamente menor do que os termos conhecidos T_s , V^H e $V_{externo}$, este último pode ser conhecido ou não. Assim é esperado que uma aproximação simples para $E_{XC}[n]$ possa ser útil para obter-se boas aproximações para a energia total do estado fundamental.

O funcional de troca e correlação é frequentemente decomposto como:

$$E_{XC}[n] = E_X[n] + E_C[n], \quad (1.45)$$

em que E_X é a energia de troca devido ao princípio de exclusão de Pauli e E_C energia de correlação devido à correlação eletrônica. A energia de troca pode ser escrita explicitamente em termos de orbitais de uma única partícula, como no método de Hartree-Fock dada pelo termo de Fock (último termo da Equação (1.14)).

Para a energia de correlação nenhuma expressão geral é conhecida, tanto em termos de orbitais como em termos da densidade. Em geral, as duas energias são escritas em termos da densidade, de forma que o funcional pode ser escrito com apenas um termo o qual engloba as duas energias.

Existem várias aproximações para o funcional xc, a primeira delas foi a **LDA**, Aproximação da Densidade Local, do inglês “*Local Density Approximation*”. Ela ignora o aspecto não local da dependência do funcional $E_{XC}[n]$. A forma verdadeira deste funcional dependerá não somente da densidade local mas também sobre a densidade n em todos os outros pontos r , mas, esta dependência funcional não é conhecida explicitamente. A dificuldade é evitada assumindo que $E_{XC}[n]$ depende somente da densidade local $n(\vec{r})$ e pode ser escrito como:

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{XC}^{LDA}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (1.46)$$

na qual $\epsilon_{XC}^{LDA}(n)$ é a energia de troca e correlação por partícula de um sistema homogêneo de gás de elétrons interagentes com densidade n . Ela pode ser obtida por simulações de Monte Carlo [16] para um gás de elétrons livres. Quando o sistema real (não homogêneo) varia sua densidade

lentamente com r a aproximação LDA fornece bons resultados. O sucesso desta aproximação é parcialmente explicado pelo cancelamento de erro sistemático [11]: tipicamente a LDA subestima E_C e superestima E_X , resultando em um bom valor de E_{XC} . Esse cancelamento de erros não é acidental, mas sim sistemático. A parametrização mais utilizada para a LDA é a **CA**, assim denotada, devido a seus autores Ceperley e Alder [17].

Por muitas décadas a LDA foi e ainda tem sido aplicada em cálculos de estrutura de bandas e energia total em física do estado sólido. Mas, sistemas reais tais como átomos, moléculas, clusters e sólidos são não-homogêneo, os elétrons são expostos à campos elétricos variáveis espacialmente produzidos pelos núcleos. É então útil incluir no funcional a informação da variação espacial dos elétrons. Uma maneira de se fazer isto é através do gradiente e a aproximação relacionada é a Aproximação do Gradiente Generalizado, **GGA**, do inglês “*Generalized Gradient Approximation*”. Este funcional é semi-local, por depender também do gradiente da densidade, e pode ser escrito de forma:

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (1.47)$$

Dependendo do método empregado na construção da função $f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$ pode-se obter diferentes GGAs. Em particular a GGA usada em física mais popular é a **PBE**, que denota o funcional proposto em 1996 por Perdew, Burke e Ernzerhof [18]. Cálculos com GGA são ligeiramente mais precisos do que com LDA, principalmente no que diz respeito a energia de formação. Os principais tipos de ligações químicas; covalente, iônica, metálica e ponte de hidrogênio apresentam resultados confiáveis quando tratadas com GGA.

1.3.4 A energia total

Após definir o funcional de troca e correlação mais adequado, a energia total do sistema pode ser encontrada como função dos autovalores de Kohn-Sham ε_i .

Se a equação de Kohn-Sham, (1.43), for multiplicada à esquerda por ϕ_i^* , integrando em todo o espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados tem-se:

$$\sum_i^N \varepsilon_i = T_s[n] + \int v_{\text{externo}}(\vec{r})n(\vec{r})d(\vec{r}) + e^2 \iint \frac{n(\vec{r}')n(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' d\vec{r} + \int v_{XC}[n]n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (1.48)$$

Comparando (1.48) com o funcional da energia (1.36) e adicionando o termo da energia potencial núcleo-núcleo, encontra-se:

$$E_{\text{total}} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r}')n(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' d\vec{r} + \int (E_{XC}[n] - v_{XC}[n]) n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{I,J(I \neq J)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \quad (1.49)$$

que é a energia total do sistema. Aqui $E_{XC}[n]$ e $v_{XC}[n]$ são o funcional da energia e potencial de troca e correlação, usados na equação de Kohn-Sham.

1.4 Método do Pseudopotencial

Para cálculos *ab initio*, ou seja, de primeiros princípios, o tempo computacional cresce com $\mathcal{O}(N_b^3)$ [19], em que N_b é o número de funções da base, o que em geral é proporcional ao número de partículas. Tratar sistemas com muitos elétrons exige grande custo computacional, mesmo para a DFT. Este custo pode ser reduzido se for levado em conta que os elétrons das camadas mais internas dos átomos, (que recebem o nome de caroço) são inertes na formação das ligações químicas. Somente os elétrons mais externos, elétrons de valência, são responsáveis por esses processos. A contribuição dos estados de valência para a densidade eletrônica total é desprezível dentro da região do caroço e dominante fora dela.

Por causa dessas diferenças entre elétrons de caroço e de valência, várias aproximações têm sido feitas para separar estes dois conjuntos de estados. Estas aproximações, conhecidas como métodos do pseudopotencial, permitem desprezar a contribuição dos elétrons de caroço para o potencial e ao mesmo tempo criar um potencial mais suave para os elétrons de valência. A maioria dos trabalhos teóricos que envolvem o método do pseudopotencial utilizados atualmente são baseados no formalismo desenvolvido por Phillips e Kleinman [20], descrito abaixo.

Para construir o pseudopotencial para um átomo específico, isolado, com $|\psi^n\rangle$ sendo um estado de uma única partícula é necessário calcular esse estado para todos os elétrons do átomo. Separando explicitamente os estados dos elétrons de valência dos de caroço, estes são denotados por $|\psi^v\rangle$ e $|\psi^c\rangle$ respectivamente. Eles devem satisfazer uma equação do tipo Schroedinger:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_s|\psi^v\rangle &= \epsilon^v|\psi^v\rangle, \\ \mathcal{H}_s|\psi^c\rangle &= \epsilon^c|\psi^c\rangle.\end{aligned}\tag{1.50}$$

onde \mathcal{H}_s é o hamiltoniano apropriado de uma única partícula, ver Equação (1.32). Se for definido um novo conjunto de estados de valência $|\phi^v\rangle$, através da seguinte relação:

$$|\psi^v\rangle = |\phi^v\rangle - \sum_c |\psi^c\rangle\langle\psi^c|\phi^v\rangle.\tag{1.51}$$

Desta forma é retirada qualquer sobreposição da função de onda dos elétrons de caroço sobre a função de onda dos elétrons de valência, devido ao projetor:

$$\hat{P} = \sum_c |\psi^c\rangle\langle\psi^c|.\tag{1.52}$$

Se o hamiltoniano \mathcal{H}_s for aplicado neste novo estado, Equação (1.51), obtém-se:

$$\mathcal{H}_s|\phi^v\rangle - \sum_c \mathcal{H}_s|\psi^c\rangle\langle\psi^c|\phi^v\rangle = \epsilon^v \left[|\phi^v\rangle - \sum_c |\psi^c\rangle\langle\psi^c|\phi^v\rangle \right].\tag{1.53}$$

Levando-se em conta a Equação (1.50) pode-se escrever para (1.53):

$$\begin{aligned} \left[\mathcal{H}_s - \sum_c \epsilon^c |\psi^c\rangle\langle\psi^c| \right] |\phi^v\rangle &= \epsilon^v \left[1 - \sum_c |\psi^c\rangle\langle\psi^c| \right] |\phi^v\rangle \\ \Rightarrow \left[\mathcal{H}_s + \sum_c (\epsilon^v - \epsilon^c) |\psi^c\rangle\langle\psi^c| \right] |\phi^v\rangle &= \epsilon^v \phi^v. \end{aligned} \quad (1.54)$$

Os novos estados $|\phi^v\rangle$ obedecem à equação de partículas não interagentes (partícula única) com um potencial modificado, no qual os autovalores são os mesmos ϵ^v dos estados de valência originais $|\psi^v\rangle$. Este potencial modificado é chamado de pseudopotencial:

$$\hat{V}_p = \hat{V}_s + \sum_c (\epsilon^v - \epsilon^c) |\psi^c\rangle\langle\psi^c|, \quad (1.55)$$

e $|\phi^v\rangle$ são as pseudos-funções de onda. Observe que o segundo termo que aparece no pseudopotencial é positivo, porque $\epsilon^v > \epsilon^c$, por definição os estados de valência são de mais alta energia que os estados de caroço. Assim, este termo é repulsivo e tende a manter os estados de valência fora do caroço. Neste sentido o pseudopotencial representa o potencial efetivo que os elétrons de valência sentem, se o único efeito dos elétrons de caroço fosse repeli-los. As pseudo-funções experimentam um potencial coulombiano atrativo o qual é blindado próximo ao núcleo pelos elétrons de caroço. Usualmente, considera-se também um pseudopotencial mais suave sem a singularidade $1/r$ próximo à origem. Em regiões mais distantes, onde os estados de caroço caem exponencialmente, o potencial que a pseudo-função experimenta é o mesmo potencial coulombiano para a função original. A Figura (1.2) ilustra as semelhanças do comportamento entre o potencial coulombiano, a auto função de valência real e os respectivos pseudopotencial e pseudo-função.

Como a região na qual os elétrons formam as ligações, que matêm átomos unidos, é a região na qual a auto função real e o potencial coincidem com a pseudo-função e pseudopotencial, e o fato da pseudo-função ter o mesmo autovalor da função original indica que ela reproduz fielmente os verdadeiros estados de valência, preservando toda a física relevante para o comportamento dos sólidos, moléculas ou clusters.

As demonstrações feitas acima são para o cálculo do pseudopotencial de forma mais geral, porém a aproximação mais usada nos cálculos com a DFT é o pseudopotencial de norma conservada, descrito na próxima subseção.

1.4.1 Pseudopotenciais de norma conservada

A construção desses pseudopotenciais foi proposta por Zunger e Cohen [15] e consiste em primeiramente, resolver a equação de partícula única autoconsistentemente para todos os elétrons do átomo (de caroço e valência).

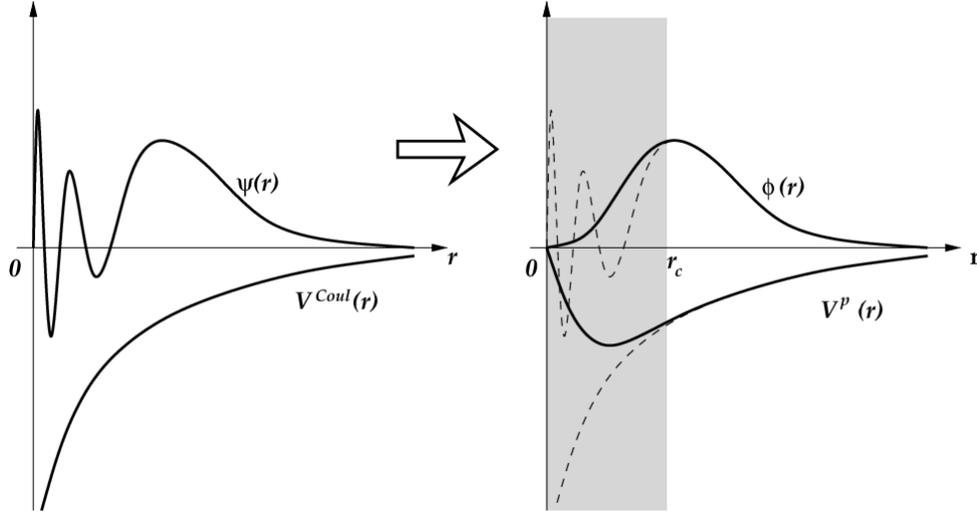


Figura 1.2: Representação esquemática do potencial coulombiano e auto função de valência real comparados com o pseudopotencial e pseudo-função. Na figura da direita a curva tracejada representa o comportamento real da função de onda e do potencial, e r_c é o raio de corte para o qual o potencial e auto função não são afetados. (Retirada da referência [10]).

Considerando o átomo livre, ou seja, sem potencial externo aplicado, com isso pode-se explorar sua simetria esférica, e para cada estado de valência de interesse deve-se resolver somente a parte radial da função de onda e manter a cauda desta função até um pouco antes de seu extremo. Quando os átomos são colocados em distância interatômicas adequadas nos sólidos, essas caudas de valência se sobrepõem significativamente, e resulta na interação entre os correspondentes elétrons produzindo a ligação entre os átomos. Esta parte da função de valência deve ser tão realística quanto possível. Dentro do caroço o comportamento da função de onda não é tão importante para o sólido. Então pode ser construída uma pseudo-função suave que não tenha nós e vá a zero na origem como mostrado na Figura (1.2). Isto é alcançado por tomar uma combinação de funções suaves que podem ser ajustadas para coincidir com as auto funções reais, com sua derivada primeira e que aproxima suavemente de zero na origem. Tendo definido a pseudo-função de onda pode-se inverter a equação tipo Schroedinger para obter o pseudopotencial que produz tal função.

Escrevendo a parte radial da equação de kohn-Sham, com a inclusão do pseudopotencial tem-se:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}_p^l \right\} r R_p^l(\vec{r}) = \epsilon^l r R_p^l(\vec{r}), \quad (1.56)$$

em que $R_p^l(\vec{r})$ é a pseudo-função, \hat{V}_p^l é a componente do pseudopotencial blindado para um dado valor de l e ϵ^l a auto energia de valência com o número quântico orbital l . O pseudopotencial é

obtido invertendo a equação acima:

$$\hat{V}_p^l(\vec{r}) = \epsilon^l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_p^l(\vec{r})} \frac{d^2}{dr^2} (rR_p^l(\vec{r})). \quad (1.57)$$

Pela condição de norma conservada a pseudo-função integrada de zero a $r = r_c$ deve ser igual ao valor desta integral para a função verdadeira. r_c é a distância radial a partir da qual a cauda da função se estende (ver Figura (1.2)) é chamada de raio de corte, a região $r < r_c$ corresponde ao caroço. Em síntese, os pseudopotenciais de norma conservada apresentam as seguintes características:

- (i) os autovalores reais obtidos para os estados de valência devem ser por construção idênticos aos autovalores obtidos com o pseudopotenciais;

$$\epsilon_i = \epsilon_i^p$$

- (ii) as auto funções relativas à “solução exata” e à solução com o pseudopotencial devem ser iguais para $r > r_c$;
- (iii) as integrais de zero a $r > r_c$ das densidades de carga da “solução exata” devem ser iguais às das soluções obtidas com o pseudopotencial;
- (iv) a derivada logarítmica das pseudo-funções deve convergir para a da “função de onda exata” para $r > r_c$.

A intenção de destacar o termo solução exata é lembrar que ela se refere àquela obtida com cálculos incluindo todos os elétrons. A Propriedade (iii) garante, através do teorema de Gauss, que o potencial eletrostático produzido em $r > r_c$, é o mesmo produzido pela “densidade exata” ou pela pseudodensidade. Quando as funções estão normalizadas, fica garantido que a carga é idêntica na região $r > r_c$. A propriedade (iv) assegura que medidas de espalhamento são reproduzidas com o mínimo de erro. Por exemplo, o potencial é responsável por mudar a fase da onda incidente na teoria de espalhamento, e essa mudança de fase está relacionada com a derivada logarítmica da função de onda. As propriedades de espalhamento do pseudopotencial e do potencial real têm a mesma variação da energia em primeira ordem quando transferidas para outros sistemas:

$$-2\pi \left[(rR)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln R \right]_{r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} |R|^2 r^2 dr = Q_{core}(r_c). \quad (1.58)$$

Como exigimos que as funções de onda sejam normalizadas, dentro de uma esfera de raio $r > r_c$, o lado direito da equação acima é igual tanto para pseudo-função como para a “função exata”.

As condições (iii) e (iv), de certa forma, estão relacionadas com a capacidade destes pseudopotenciais serem inertes, ou seja, serem imutáveis em diferentes ambientes químicos. Para melhorar a transferibilidade do pseudopotencial (poder ser usado em qualquer ambiente químico) deve-se remover a blindagem dos elétrons de valência, uma vez que esta depende do ambiente químico no qual o pseudopotencial é posto. Subtraindo do pseudopotencial os termos de Hartree e troca e correlação devido à valência encontra-se o pseudopotencial iônico:

$$\hat{V}_{ion,p}^l(\vec{r}) = \hat{V}_p^l(\vec{r}) - \int \frac{n^v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - v_{XC}[n^v]. \quad (1.59)$$

Vale lembrar que, se as densidades de caroço e de valência tiverem uma sobreposição grande, será necessário fazer uma correção no potencial de troca e correlação, e este potencial que aparece na Equação (1.59) deve ser trocado por:

$$v_{XC}[n^v + n^c]. \quad (1.60)$$

O pseudopotencial da Equação (1.59) tem uma componente para cada valor de l (momento angular). Pode-se explicitar essas componentes se a parte local do pseudopotencial, que depende apenas de (\vec{r}) , for separada da parte semi-local que depende de (\vec{r}) e l . É neste último termo que as correções serão feitas .

$$\hat{V}_{ion,p}^l(\vec{r}) = \hat{V}_{ion,p,local}(\vec{r}) + \sum_l V_{semi-local}^l(\vec{r}) |l\rangle \langle l|. \quad (1.61)$$

O operador $\hat{P}^l = |l\rangle \langle l|$ projeta a componente de momento angular l da função de onda na parte semi-local (não local em momento angular mas, local em coordenada radial) do pseudopotencial.

Uma maneira de reduzir o número de integrais do pseudopotencial iônico, Equação (1.61), e melhorar sua precisão foi proposta por Kleinman e Bylander [21]. Este procedimento transforma a parte semi-local do pseudopotencial em não local de forma:

$$\hat{V}_{ion,l}^{KB}(\vec{r}) = \frac{|\hat{V}_{semi-local,l}(\vec{r})\psi_l^p(\vec{r})\rangle \langle \psi_l^p(\vec{r})V_{semi-local,l}(\vec{r})|}{\langle \psi_l^p(\vec{r})|\hat{V}_{semi-local,l}(\vec{r})|\psi_l^p(\vec{r})\rangle}, \quad (1.62)$$

onde $\psi_l^p(\vec{r})$ é a pseudo-função calculada com o pseudopotencial incluindo o $\hat{V}_{semi-local,l}(\vec{r})$ de mesmo l que a pseudo-função.

Uma vez que os pseudopotenciais tenham sido gerados, faz-se necessário testá-los. O parâmetro que deve ser ajustado é o raio de corte para cada orbital de valência do elemento em questão. Os r_c podem ser escolhidos de acordo com a aplicação que será testada. Pode-se verificar, por exemplo, se determinados r'_c reproduzem satisfatoriamente auto-valores atômicos para diferentes estudos de carga e configuração eletrônica.

1.5 Bases

Todos os métodos discutidos nas seções anteriores tem o objetivo de resolver o problema de muitos corpos interagentes. Até agora, foi possível separar o problema eletrônico dos núcleos usando a aproximação de Born-Oppenheimer, e a aproximação de campo médio no potencial de Hartree permitiu que o problema de N elétrons interagentes fosse tratado como N problemas de um elétron. Foi visto também que a DFT simplifica o problema passando de uma solução de $3N$ variáveis para 3 variáveis por meio da densidade eletrônica e ainda o formalismo de Kohn-Sham forneceu um esquema prático na solução do problema. O método do pseudopotencial auxiliou no sentido de diminuir o custo computacional considerando na solução somente os elétrons de valência. Em termos de cálculo computacional é necessário agora desenvolver um método que transforme as equações de Kohn-Sham em um conjunto de equações algébricas o qual pode ser resolvido por vários métodos numéricos.

Se as funções de onda procuradas forem expandidas linearmente em uma base conhecida tem-se:

$$\psi_i = \sum_j^M C_{ji} \phi_j, \quad (1.63)$$

C_{ji} são os coeficientes da combinação linear. A escolha das funções da base deve ser feita de acordo com o sistema a ser tratado e também visando o mínimo esforço computacional empregado na solução do problema. As bases mais comumente usadas na solução da equação de Kohn-Sham são as ondas planas e os orbitais atômicos.

1.5.1 Aproximação de combinação linear de orbitais atômicos

Utilizando bases de orbitais atômicos na Equação (1.63) tem-se a aproximação de combinação linear de orbitais atômicos (**LCAO**) do inglês “*linear combination of atomic orbitals*”. O problema de autovalor fica:

$$\mathcal{H}\psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (1.64)$$

Multiplicando-se por ψ_i^* pelo lado esquerdo da equação acima, integrando-se em $d\vec{r}$ e minimizando o autovalor de energia ε em relação a C_{ji}^* , tem-se:

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \varepsilon\mathbf{S}\mathbf{C}, \quad (1.65)$$

em que \mathbf{H} é a matriz hamiltoniana, \mathbf{S} a matriz *overlap*, \mathbf{C} a matriz dos coeficientes e ε a matriz dos autovalores ε_i , que é diagonal. Os elementos de matriz de \mathbf{H} e \mathbf{S} são dados por:

$$H_{jk} = \int \phi_j^* \mathcal{H} \phi_k d\vec{r} \quad \text{e} \quad S_{jk} = \int \phi_j^* \phi_k d\vec{r}. \quad (1.66)$$

Para encontrar a matriz de coeficientes que satisfaz a Equação (1.65) pode-se usar a equação secular abaixo, que fornece uma solução diferente da trivial:

$$\det[\mathbf{H} - \varepsilon\mathbf{S}] = 0. \quad (1.67)$$

Vale salientar que o hamiltoniano \mathcal{H} usado aqui é o hamiltoniano de Kohn-Sham.

As funções da base para a **LCAO** podem ser escritas como um produto de uma função numérica radial e uma harmônica esférica [22]. Para um átomo I , localizado em R_I :

$$\phi_{Ilmn}(\vec{r}) = \phi_{Ilm}(r_I)Y_{lm}(\hat{r}_I), \quad (1.68)$$

em que $\vec{r}_I = \vec{r} - \vec{R}_I$ e \hat{r}_I é o vetor unitário na direção \vec{r}_I . Em geral, há diversos orbitais, indexados por n , com a mesma dependência angular, l , mas com dependência radial diferente. Isto é convencionalmente chamado de base “múltipla- ζ ” [23]. Por exemplo, a base mínima recebe o nome de single- ζ (SZ), tendo uma única função radial para cada orbital ocupado no átomo livre. A double- ζ (DZ) tem duas funções radiais independentes para cada orbital ocupado, e assim por diante. Uma maior flexibilidade angular pode ser alcançada por adicionar à DZ uma única camada de momento angular maior que do orbital mais alto ocupado do átomo. Esta é chamada de base de orbitais de polarização (DZP). Obviamente, pode-se aumentar a precisão do resultado alcançado aumentando o tamanho da base. Mas, isso tem o preço de aumentar o custo computacional. A relação custo-eficiência deve ser levada em conta.

Outra característica importante da base é o seu alcance. Isto é determinado pelo valor do raio de corte. Para bases estritamente localizadas o raio de corte pode ser definido por meio da variação sofrida pela energia quando o orbital é confinado.

As seções precedentes contêm a metodologia necessária para o desenvolvimento de códigos computacionais capazes de simular, moléculas, sólidos e superfícies, obtendo suas propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas. A próxima seção descreve um dos códigos mais utilizados em física da matéria condensada.

1.6 O método *SIESTA*

O *SIESTA* [22], *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*, é uma implementação do método do funcional da densidade autoconsistente. Ele usa pseudopotenciais de norma conservadora na forma fatorada de Kleinman-Bylander e um conjunto base numérica de forma flexível e alcance finito, dada pela **LCAO**, que inclui orbitais múltiplo- ζ e polarização. Troca e correlação são tratados com as aproximações **LDA** ou **GGA**. As funções da base são obtidas das pseudo-funções de onda dos átomos isolados, e modificadas de modo a obter-se bases múltiplo- ζ com alcance finito. A densidade eletrônica é definida em um *grid*

no espaço real, a fim de resolver-se a equação de Poisson no espaço recíproco por meio de transformadas rápidas de Fourier.

1.6.1 O Hamiltoniano eletrônico

O hamiltoniano de Kohn-Sham (hamiltoniano de um elétron) escrito com a aproximação do pseudopotencial não local (Kleinman-Bylander) é:

$$\mathcal{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_{I,local}(\vec{r}) + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \hat{V}^H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r}). \quad (1.69)$$

Pode-se eliminar o longo alcance de $\hat{V}_{I,local}(\vec{r})$ com o auxílio do potencial atômico $\hat{V}_I^{\text{átomo}}(\vec{r})$, criado pela densidade eletrônica de valência do átomo $n^{\text{átomo}}(\vec{r})$. Se este último potencial for somado e subtraído na Equação (1.69) e definindo como potencial do átomo neutro $\hat{V}^{na}(\vec{r})$ a soma da parte local do pseudopotencial com o potencial atômico, tem-se a seguinte relação:

$$\begin{aligned} \hat{V}^{na}(\vec{r}) &= \hat{V}_{I,local}(\vec{r}) + \hat{V}_I^{\text{átomo}}(\vec{r}) \\ \delta\hat{V}^H(\vec{r}) &= \hat{V}^H(\vec{r}) - \hat{V}_I^{\text{átomo}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (1.70)$$

Observe que a mudança no potencial de Hartree gera uma mudança na densidade eletrônica, uma vez que eles estão relacionadas pela equação de Poisson. De forma que $\delta\hat{V}^H(\vec{r})$ deve gerar uma nova densidade $\delta n(\vec{r})$. Então de acordo com a segunda equação de (1.70) esta nova densidade é definida como:

$$\delta n(\vec{r}) = n(\vec{r}) - n^{\text{átomo}}(\vec{r}). \quad (1.71)$$

Uma vez que $n(\vec{r})$ resulta do cálculo autoconsistente do hamiltoniano de Kohn-Sham com o método do pseudopotencial (1.69), ela é a densidade dos elétrons de valência, dada por:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_{i(\text{ocupado})} |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (1.72)$$

Por fim, tem-se o hamiltoniano eletrônico utilizado pelo *SIESTA*:

$$\mathcal{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{na}(\vec{r}) + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \delta\hat{V}^H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r}). \quad (1.73)$$

Diversos elementos de matriz deste hamiltoniano são obtidos por meio de integrais pré-calculadas de forma que o custo computacional seja o mínimo possível.

1.6.2 População de Mulliken

A mais antiga e também bem conhecida definição da carga atômica em sistemas moleculares é a análise da população orbital de Mulliken [24]. Este método usa as funções bases, em

termos das quais as funções de ondas são expandidas. As funções de onda ψ_j são expandidas em funções bases centradas sobre os átomos I da forma:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_A \sum_{j \in A} C_{ji} \phi_j(\vec{r}), \quad (1.74)$$

em que C_{ji} são os coeficientes da combinação linear das auto funções e $\{\phi_j\}$ é o conjunto funções base. O número total de elétrons de valência N_e do sistema é então dado por:

$$\begin{aligned} N_e &= \sum_i^{\text{ocupado}} n_i \int |\psi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} \\ &= \sum_{A,B} \sum_{j \in A, l \in B} \sum_i^{\text{ocupado}} n_i C_{ji}^* C_{li} \int \phi_j^*(\vec{r}) \phi_l(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \sum_{A,B} \sum_{j \in A, l \in B} D_{jl} S_{jl}, \end{aligned} \quad (1.75)$$

onde n_i é o número de ocupação de cada estado e \mathbf{D} é a matriz densidade com elementos de matriz D_{jl} definidos por:

$$D_{jl} = \sum_i^{\text{ocupado}} n_i C_{ji}^* C_{li}. \quad (1.76)$$

Os elementos de matriz S_{jl} que aparecem em (1.75) são os da matriz *overlap* que trata a superposição entre os orbitais $\phi_j(\vec{r})$ e $\phi_l(\vec{r})$.

A carga de Mulliken Q_j no sítio j é definida pela soma dos elementos da diagonal de \mathbf{DS} mais metade da sobreposição total da população ($D_{jl}S_{jl} + D_{lj}S_{lj}$) neste sítio, como mostra e Equação (1.77):

$$Q_j = D_{jj}S_{jj} + \frac{1}{2} \sum_{l(l \neq j)} (D_{jl}S_{jl} + D_{lj}S_{lj}). \quad (1.77)$$

ÁCIDOS FOSFÔNICOS SOBRE O GRAFENO: CÁLCULOS POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS

Este capítulo apresenta os resultados obtidos por meio da aplicação da metodologia discutida no capítulo anterior. Foram investigadas as propriedades energéticas e estruturais do grafeno no qual bicamadas de ácidos fosfônico foram adsorvidas. Cálculos da estrutura eletrônica desses sistemas, também de interesse, encontram-se em andamento, e são mencionados no capítulo de perspectivas (Capítulo 4). Antes da análise dos resultados obtidos nesta dissertação, é interessante falar um pouco sobre os constituintes dos sistemas estudados, o grafeno e os ácidos fosfônicos.

2.1 O Grafeno

O grafeno, alótropo do carbono em duas dimensões, foi obtido experimentalmente em 2004 [25] por um grupo de físicos da Universidade de Manchester, EUA, liderado por Andre Geim e Kostya Novoselov. Seis anos mais tarde, em 2010, Geim e Novoselov foram agraciados com o prêmio Nobel em física por esta descoberta. Eles extraíram uma monocamada de átomos de carbono do grafite usando uma técnica chamada clivagem micromecânica [26]. Esta técnica consiste na clivagem da camada superior de um cristal de grafite, que em seguida é transferida para a superfície de outro substrato. O sucesso desta técnica se deve ao fato de que no grafite, as camadas de carbono são ligadas fracamente por forças de van der Waals. Com esta técnica eles foram capazes de produzir cristais de grafeno grandes (até $100 \mu\text{m}$) e de alta qualidade [25].

O grafeno pode ser considerado também como um ponto de partida teórico para definir estruturas de fulerenos, nanotubos de carbono e grafite. Fulerenos são moléculas nas quais os átomos de carbono são arranjados esfericamente e do ponto de vista físico, são de dimensão zero (0D). Eles podem ser construídos teoricamente através da introdução de pentágonos em uma folha grafeno, o que é visto como defeito e causa uma curvatura positiva. Conseqüentemente, o fulereno pode ser pensado como esta folha de grafeno enrolada no formato de uma esfera. Os nanotubos de carbono podem ser construídos teoricamente enrolando-se uma folha de grafeno ao longo de uma dada direção, e são considerados como um material unidimensional (1D). Por sua vez, o grafite, material tridimensional (3D), é formado por folhas de grafeno empilhadas.

A Figura (2.1) ilustra como esses materiais podem ser construídos teoricamente a partir do grafeno.

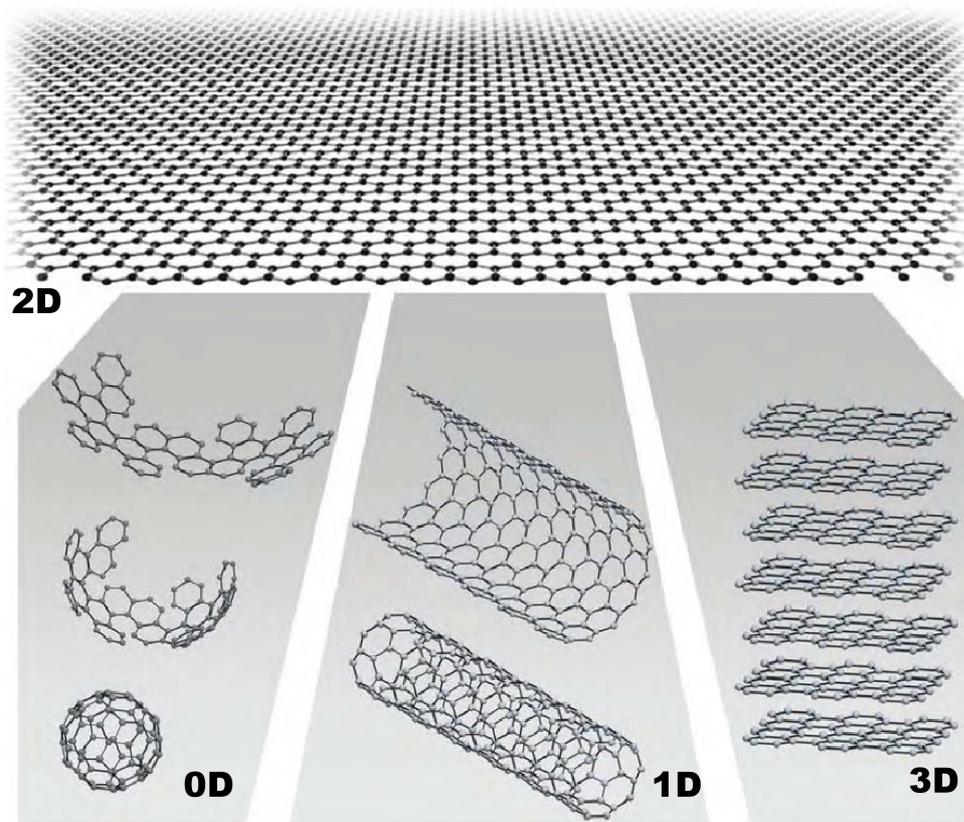


Figura 2.1: O grafeno é a base para construção teórica das estruturas de fulereno, nanotubo de carbono e grafite. (Adaptada da referência [5]).

As propriedades eletrônicas exibidas pelo grafeno cristalino isolado o tornam um dos materiais mais estudados atualmente. A hibridização sp^2 dos átomos de carbono, a qual combina um orbital s e dois orbitais p (por exemplo, p_x e p_y), conduz a uma estrutura trigonal planar com formação de três ligações σ , (ver Figura (2.2)) entre átomos de carbono, os quais são separados por uma distância de $d_0 \approx 1.42 \text{ \AA}$. As ligações σ são responsáveis pela robustez da estrutura cristalina do grafeno. Elas são as ligações mais fortes conhecidas em um sólido. O outro orbital p restante (p_z), que é perpendicular à estrutura planar, pode ligar-se fracamente a átomos de carbono vizinhos formando ligações π . Estes elétrons π são delocalizados sobre a rede e são responsáveis por quase todas as propriedades eletrônicas do grafeno.

A Figura (2.2) mostra a estrutura cristalográfica do grafeno. Sua rede pode ser vista como a superposição de duas redes triangulares, gerando duas subredes A e B . Assim, ele possui dois átomos distintos por célula primitiva e a forma geométrica da primeira zona de Brillouin (célula de Wigner-Seitz no espaço recíproco) é hexagonal. Esta célula possui dois pontos de alta

simetria importantes, K e K' . Na figura encontram-se também outros pontos de alta simetria como M e Γ . Os vetores da rede no espaço real (rede direta) podem ser escritos como:

$$\vec{a}_1 = \frac{d_0}{2}(3, \sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = \frac{d_0}{2}(3, -\sqrt{3}), \quad (2.1)$$

lembrando que $d_0 \approx 1.42 \text{ \AA}$ é a distância da ligação carbono-carbono. Consequentemente, os vetores da rede recíproca são:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3d_0}(1, \sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3d_0}(1, -\sqrt{3}). \quad (2.2)$$

Qualquer átomo da rede tem sua posição determinada por uma combinação linear dos vetores da rede direta. Devido à não equivalência geométrica dos átomos de carbono, (ver Figura (2.2)), tem-se:

$$\vec{r}_B = \vec{R} \quad \text{e} \quad \vec{r}_A = \vec{R} + \vec{\delta}_3, \quad (2.3)$$

com

$$\vec{R} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 \quad (2.4)$$

em que m e n são números inteiros.

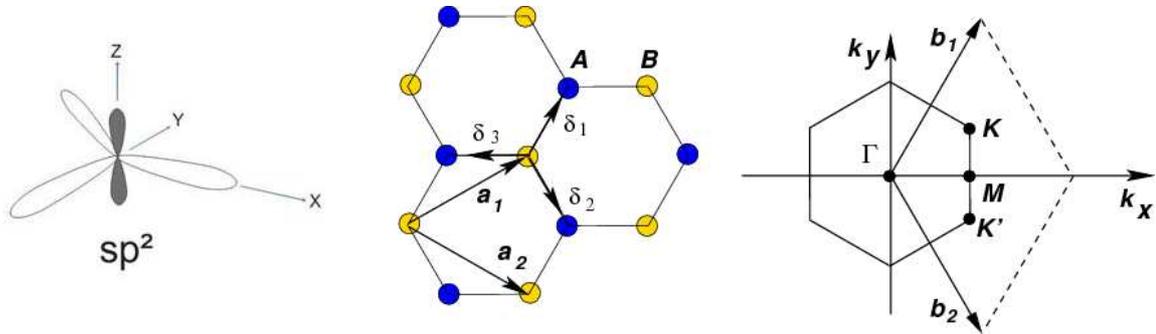


Figura 2.2: Da esquerda para direita: hibridização sp^2 do carbono. As regiões mais claras representam as ligações covalentes σ , enquanto a mais escura, a π ; rede cristalina do grafeno, com seus vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 do espaço real e os vetores $\vec{\delta}_i$ dos três primeiros vizinhos de um dos átomos de carbono da célula primitiva; primeira zona de Brillouin, com os vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2 e os pontos de alta simetria Γ , M , K e K' . (Adaptada da referência [27]).

A aproximação *tight binding* (método das ligações fortes) aplicada ao grafeno fornece uma solução analítica para sua relação de dispersão de energia (estrutura de bandas) [28]. Como somente os elétrons- π são de importância para as propriedades eletrônicas próximo a energia de Fermi (E_F) e há um orbital- π por átomo da célula primitiva, a qual tem dois átomos de carbono, a matriz hamiltoniana deve ser de dimensão (2×2) . Com o mesmo procedimento feito

na subseção 1.5.1 do capítulo 1, para resolver o problema de autovalor, pode-se encontrar as matrizes \mathbf{H} e \mathbf{S} . Nesta aproximação os elementos da matriz hamiltoniana e *overlap* são tratados como parâmetros, ajustados para reproduzir a estrutura da bandas. As funções da base são orbitais de Bloch, escritos na forma:

$$\phi_\alpha(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (\alpha = A, B). \quad (2.5)$$

N é o número de células consideradas, \vec{k} é o vetor de onda definido para o espaço recíproco e φ_α são os orbitais atômicos p_z . O somatório é sobre todos os átomos de carbono das subredes A e B . Os elementos de matriz $\mathbf{H}_{\alpha\beta} = \langle \phi_\alpha | \mathcal{H} | \phi_\beta \rangle$, com α e β representando os átomos de A e B , podem ser escritos como:

- Para o caso de $\alpha = \beta = A$;

$$\mathbf{H}_{AA} = \frac{1}{N} \sum_i e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \int \varphi_A^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \mathcal{H} \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_j) = \epsilon. \quad (2.6)$$

No primeiro elemento da matriz, $\alpha = \beta = A$, o valor esperado de \mathcal{H} deve ser a energia do orbital em questão. Observe que o resultado da integral em (2.6) é nulo se $i \neq j$ ou ϵ se $i = j$. Como a soma é sobre N átomos o resultado do somatório é N . O mesmo acontece quando $\alpha = \beta = B$, e como A e B se referem ao mesmo átomo, carbono, e mesmo orbital, $2p_z$, o valor esperado de \mathcal{H} deve ser igual nos dois casos, ou seja, os elementos da diagonal são iguais.

$$\mathbf{H}_{BB} = \epsilon. \quad (2.7)$$

- Para o caso de $\alpha \neq \beta$;

$$\mathbf{H}_{AB} = \frac{1}{N} \sum_i e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \int \varphi_A^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \mathcal{H} \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_j) = t f(\vec{k}). \quad (2.8)$$

Quando $\alpha \neq \beta$ tem-se três vizinhos mais próximos, (ver Figura (2.2)), de forma que três termos do somatório devem ser considerados, $f(\vec{k})$ representa este somatório. A integral em (2.8) compreende a função orbital das duas subrede e o hamiltoniano, ela resulta em zero se $i = j$ caso contrário, $i \neq j$, seu valor é tomando como uma constante t . Esta constante recebe o nome de elemento de *hopping* e representa a interação entre átomos vizinhos. Assim, para elementos fora da diagonal tem-se:

$$\mathbf{H}_{AB} = t \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_1 + i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_2 + i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_3} \right), \quad (2.9)$$

em que t é:

$$t = \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}) | \mathcal{H} | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}') \rangle, \quad (2.10)$$

com R e R' sendo as posições dos primeiros vizinhos. Por fim, tem-se:

$$\mathbf{H}_{BA} = \mathbf{H}_{AB}^* \quad (2.11)$$

Os vetores dos três primeiros vizinhos são:

$$\vec{\delta}_1 = \frac{d_0}{2}(1, \sqrt{3}) \quad \vec{\delta}_2 = \frac{d_0}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad \vec{\delta}_3 = -d_0(1, 0), \quad (2.12)$$

de forma que $f(\vec{k})$ fica dada por:

$$f(\vec{k}) = e^{-ik_x d_0} + 2e^{i\frac{k_x d_0}{2}} \cos\left(\frac{k_y d_0}{2} \sqrt{3}\right). \quad (2.13)$$

Utilizando o mesmo procedimento anterior agora para construção de \mathbf{S} . Considerando que as funções orbitais são normalizadas e desprezando superposição a partir dos segundos vizinhos, tem-se para $\mathbf{S}_{\alpha\beta} = \langle \phi_\alpha | \phi_\beta \rangle$:

$$\mathbf{S}_{AA} = \mathbf{S}_{BB} = 1, \quad \mathbf{S}_{AB} = s f(k) \quad \text{e} \quad \mathbf{S}_{BA} = \mathbf{S}_{AB}^*, \quad (2.14)$$

com $s = \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}) | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}') \rangle$.

Os autovalores $E(\vec{k})$ são obtidos resolvendo a equação secular, Equação (1.67):

$$\det \begin{vmatrix} \epsilon - E & (t - sE)f(\vec{k}) \\ (t - sE)f^*(\vec{k}) & \epsilon - E \end{vmatrix} = 0, \quad (2.15)$$

fazendo $f^*(\vec{k})f(\vec{k}) = \omega^2(\vec{k})$ encontra-se:

$$E(\vec{k}) = \frac{\epsilon \pm t\omega(\vec{k})}{1 \pm s\omega(\vec{k})}. \quad (2.16)$$

Com $\omega^2(\vec{k})$ dado por:

$$\omega^2(\vec{k}) = 1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y d_0}{2}\right) \cos\left(\frac{3k_x d_0}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_y d_0}{2}\right). \quad (2.17)$$

Se os parâmetros $\epsilon = 0$, $t = -3.003 \text{ eV}$ e $s = 0.129$ [28] forem usados, pode-se desenhar o gráfico da estrutura de bandas para o grafeno na primeira zona de Brillouin, Figura (2.3). O lado direito desta figura mostra a relação de dispersão ao longo do perímetro do triângulo formado pelos pontos de alta simetria $\Gamma MK\Gamma$. A assimetria entre as bandas de valência (BV) e banda de condução (BC) é causada pelo s no denominador da Equação (2.16), se s for igual à zero as duas bandas tornam-se simétricas.

A aproximação mais usual para a dispersão do grafeno é dada quando os parâmetros $s = 0$ e $\epsilon = 0$. Assim, a Equação (2.16) pode ser escrita como:

$$E(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y d_0}{2}\right) \cos\left(\frac{3k_x d_0}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_y d_0}{2}\right)}. \quad (2.18)$$

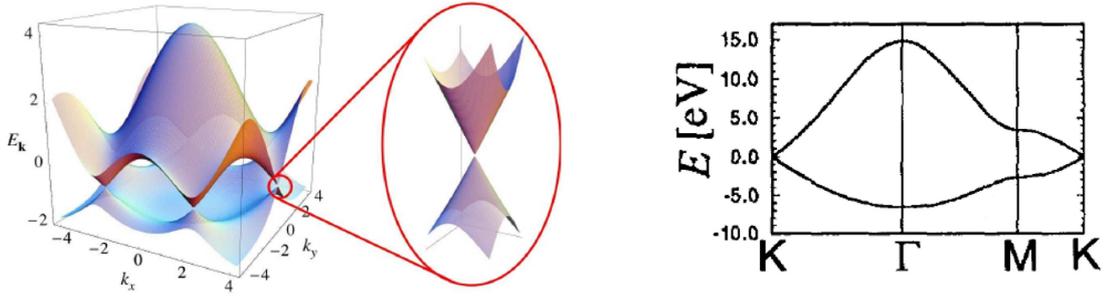


Figura 2.3: Relação de dispersão da energia do grafeno para a primeira zona de Brillouin, a ampliação mostra o cone de Dirac. O lado direito da figura mostra a relação de dispersão da energia ao longo do perímetro do triângulo formado pelos pontos de alta simetria $\Gamma MK\Gamma$. (Adaptada das referências [27, 28]).

O parâmetro t sempre assume valores negativos, então o sinal $+$ da Equação (2.18), corresponde à BV enquanto o sinal $-$ à BC. Como o grafeno tem dois elétrons π por sítio pode-se considerar que no estado fundamental a BV está completamente cheia e a BC está vazia, então a energia de Fermi, E_F atravessa exatamente onde as bandas se tocam. Observe na Figura (2.3), do lado esquerdo, que a BV e BC são degeneradas no ponto K (e em K'). A ausência de um *gap* no ponto K (isto acontece também em K') é explicada pelo fato que os dois átomos de carbono nos sítios A e B na rede hexagonal são equivalentes [28]. Se os sítios A e B tem átomos diferentes, por exemplo, boro (B) e nitrogênio (N) a energia do sítio $2p_z$ será diferente para cada átomo, logo, $\mathbf{H}_{AA} = \epsilon_A$ e $\mathbf{H}_{BB} = \epsilon_B$ com $\epsilon_A \neq \epsilon_B$. A relação de dispersão deste sistema mostra um *gap* entre a BV e BC.

A dispersão próxima ao ponto K , ou K' , pode ser obtida por expandir a equação de dispersão do grafeno próximo a estes pontos. Expandindo-se em série de Taylor a Equação (2.18) em torno de K ou K' (que será denotado por \vec{k}_0) tem-se:

$$E(\vec{k} - \vec{k}_0) = E(\vec{k}_0) + \vec{\nabla} E|_{\vec{k}=\vec{k}_0} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) + \dots \quad (2.19)$$

Através da Figura (2.2) pode-se escrever para K_x e K_y :

$$K_x = \frac{2\pi}{3d_0} \quad \text{e} \quad K_y = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}d_0}. \quad (2.20)$$

Substituindo-se esses valores de K_i na expansão (2.19), encontra-se a relação de dispersão próxima ao ponto K ou K' :

$$E(\vec{k} - \vec{k}_0) = \pm \hbar v_F |\vec{k} - \vec{k}_0|, \quad (2.21)$$

em que $v_F = \frac{\sqrt{3}td_0}{2\hbar}$ é a velocidade de Fermi ($v_F \approx c/300$). A Equação (2.21) se assemelha à equação de Dirac para férmions sem massa. O espectro da equação de Dirac em duas dimensões

é:

$$E(\vec{k}) = \pm \hbar ck. \quad (2.22)$$

A região onde a BV toca a BC próximo aos vértices K e K' da zona de Brillouin do grafeno tem um espectro de energia no formato de um cone, por isso é chamada de cone de Dirac e o ponto K ou K' onde as bandas se tocam é conhecido como ponto de Dirac. A Figura (2.3) mostra uma ampliação próxima ao cone de Dirac.

A equação para densidade de estados do grafeno próxima ao ponto de Dirac por célula primitiva, resultante da relação de dispersão (2.22), com a degenerescência quatro incluída (duas de spin e duas por considerar os pontos K e K') é dada por:

$$g(E) = \frac{3\sqrt{3}d_0^2 |E|}{\pi \hbar^2 v_F^2}. \quad (2.23)$$

A densidade de estados para o grafeno próxima ao ponto de Dirac, Equação (2.23), reforça o fato da ausência de *gap* entre a BV e BC. Sendo que a densidade de estados no nível de Fermi zero, como mostra a Figura (2.4). Por isso, o grafeno é conhecido como um semicondutor de *gap* nulo.

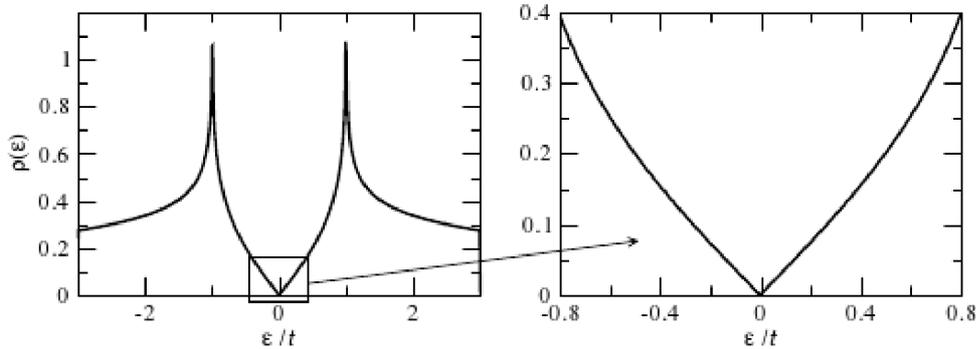


Figura 2.4: Densidade de estados por unidade de célula primitiva para o grafeno em função da energia (em unidades de t). Também é mostrada uma ampliação da densidade na região muito próxima de zero. (Retirada da referência [27]).

O grafeno apresenta propriedades eletrônicas não usuais, diferente dos metais ou semicondutores convencionais que possuem relação de dispersão parabólica. A alta mobilidade de seus portadores de carga (elétrons e buracos), que pode alcançar até $\sim 20.000 \text{cm}^2/\text{V.s}$ [25], o que é ordens de grandeza maior do que dos modernos transistores à base de silício, implica em um transporte balístico sobre uma escala submicrométrica a temperatura ambiente (300K). Apesar dessas excelentes propriedades de transporte, o *gap* nulo do grafeno gera complicações na aplicação em dispositivos, devido à ausência de um estado isolante (o que é desejável em transistores).

Muitos esforços têm sido empregado na tentativa de “abrir o *gap*” do grafeno. Uma das propostas neste sentido é realizar cortes no grafeno com intuito de explorar o efeito de borda ou confinamento, construindo o que é conhecido como nanofitas de grafeno [29]. Aplicação de campo elétrico em bicamadas de grafeno consegue controlar a concentração de portadores de carga em cada camada, gerando um *gap* entre a BV e BC [30]. Vários outros trabalhos realizados com esse propósito são detalhados nas referências [7, 8, 31, 32].

Uma maneira bastante interessante de manipular as propriedades eletrônicas do grafeno é sua funcionalização por outros materiais. Esta funcionalização se baseia na capacidade que algumas moléculas orgânicas têm de se auto organizarem sobre uma superfície formando mono- ou bicamadas. Apesar do grafeno ser um material essencialmente 2D e de existir um número muito grande de moléculas orgânicas propostas para se modificar as propriedades do substrato, há poucos estudos para o caso do grafeno [7, 8].

Dentre as várias moléculas, com diferentes formas geométrica, tamanhos e grupos funcionais em suas extremidades, utilizadas na formação das Monocamadas Auto-Construídas (do inglês *Self-Assembled Monolayers* - SAMs) ou Bicamadas, encontram-se os ácidos fosfônicos. Estes são bem conhecidos por formarem SAMs sobre uma variedade de substratos [3, 33, 34]. Uma descrição desses ácidos será feita na próxima seção.

2.2 Os Ácidos Fosfônicos

Existem diversos tipos de sistemas que podem formar as SAMs. Os mais conhecidos são: organosilicatos depositados sobre superfícies hidroxiladas, ácidos carboxílicos depositados sobre alumínio e alcanotóis depositados sobre ouro [35]. Um sistema relativamente pouco investigado é o constituído pelos ácidos fosfônicos que formam SAMs sobre alguns substrato, por exemplo, de mica (rica em Al e Si), GaAs e de Si, os quais já foram estudados experimentalmente [1, 35].

Dentre os muitos ácidos fosfônicos conhecidos, estão os ácidos de fórmula química: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$, no qual n indica que eles apenas diferem pelo número de átomos da cadeia carbônica. Tratam-se de moléculas anfifílicas, ou seja, possuem uma extremidade (grupo funcional fosfônico $\text{PO}(\text{OH})_2$) hidrofílica (que são solúveis em água) e outra (grupo metil CH_3) hidrofóbica (que são imiscíveis em água). Moléculas desta família apresentam forte tendência a formar ligações de hidrogênio [1]. Neste trabalho, três ácidos específicos foram estudados: Octadecilfosfônico (*Octadecylphosphonic Acid* - OPA, $n = 17$), Tetradecilfosfônico (*Tetradecylphosphonic Acid* - TPA, $n = 13$) e o ácido Octilfosfônico (*Octylphosphonic Acid* - OcPA, $n = 7$). A Figura (2.5) mostra a representação esquemáticas desses ácidos.

Quando preparadas em soluções etanólicas concentradas e depositadas sobre um substrato

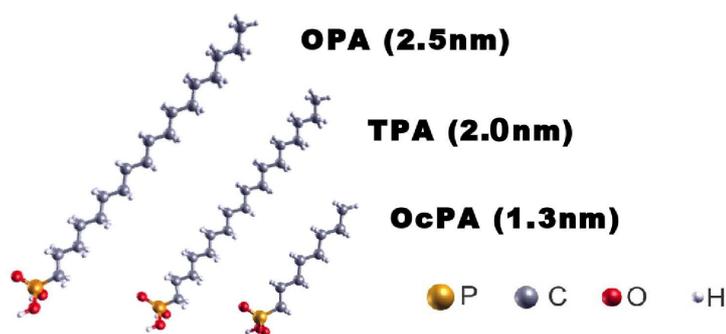


Figura 2.5: Representação esquemática dos ácidos fosfônicos OPA, TPA e OcPA, com seus respectivos comprimentos.

polar, essas moléculas formam bicamadas moleculares [34–38]. Isto pode ser observado através de medidas de Microscopia de Força Atômica (do inglês *Atomic Force Microscopy* - AFM). A caracterização dessas bicamadas fica mais completa se também for usada técnica de difração de raios X , uma vez que por AFM é possível investigar apenas a superfície, enquanto a estrutura interna só pode ser revelada por técnica como difração de raios X , pois estes penetram no material. Fontes [1] mostrou experimentalmente que essas bicamadas têm a espessura exata de duas moléculas empilhadas (5.0 nm no caso do OPA, 4.0 nm para o TPA e 2.6 nm para o OcPA). A representação esquemática de uma bicamada molecular é mostrada na Figura (2.6). Quando depositas sobre o grafite, um substrato apolar, as moléculas de OPA e TPA se arranjam

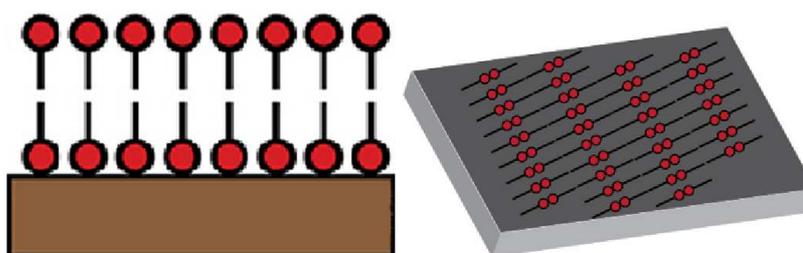


Figura 2.6: Representação esquemática para bicamadas (moléculas na vertical) de ácidos fosfônicos em substrato polar (esquerda) e de dímeros (moléculas na horizontal) em substrato apolar (direita). (Adaptada da referência [39])

também em bicamadas, porém com uma configuração diferente, paralela ao substrato. Ao se analisar as amostras de OcPA por AFM, foi visto que as moléculas se aglomeravam em certos pontos do substrato. Isto provavelmente se deve ao fato da cadeia carbônica desta molécula ser muito pequena comparada as das outras, e portanto a interação entre as extremidades fosfônicas ($\text{PO}(\text{OH})_2$) seria maior do que a interação entre a cadeia carbônica e o substrato. Considerando que o termo bicamada se refere ao empilhamento de duas moléculas na vertical, para o caso de

uma bicamada na horizontal a denominação adotada de agora em diante será “dímero”, em vez de “bicamada” como no caso de substrato polar.

De acordo com os resultados experimentais [35] concluiu-se que o melhor modelo para a configuração das bicamadas sobre o substrato polar, por exemplo mica, é o modelo apresentado na Figura (2.6) à esquerda. Para TPA e OPA sobre um substrato apolar, grafite, o melhor modelo é o mostrado na figura (2.6) à direita. Os dois modelos são similares, a menos da direção da bicamada, vertical para a mica ou horizontal para o grafite. Nos dois casos, as moléculas se arranjam com as extremidades fosfônicas voltadas para “fora” na bicamada (dímeros).

2.3 O sistema Grafeno-Ácidos Fosfônicos

Em estudos experimentais recentes, Prado e colaboradores [6] fizeram medidas de AFM de cristais 2D de ácidos fosfônicos (OPA e TPA) depositados sobre o grafeno. As amostras de grafeno - mono- ou multi-camadas - foram preparadas por esfoliação do grafite sobre um substrato de silício dopado do tipo-p (buracos) coberto por óxido de silício (SiO_2). Posteriormente foi gotejado sobre ele o ácido OPA (ou TPA) em solução etanólica. Aguardou-se o tempo de deposição, e logo após o solvente foi evaporado com um jato de N_2 . A Figura (2.7) ilustra esse procedimento experimental.

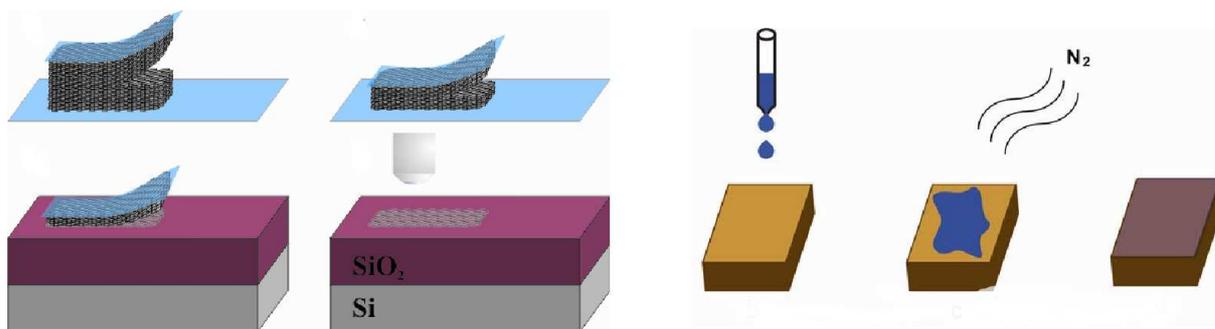


Figura 2.7: Processo de produção da amostra de grafeno por esfoliação do grafite (duas primeiras figuras à esquerda), e preparação da amostra de grafeno-OPA (TPA) por gotejamento (direita). Na sequência: a molécula em solução é colocada sobre o grafeno, o tempo de deposição é aguardado; o solvente é evaporado com um jato de N_2 ; forma-se um cristal 2D sobre a superfície do grafeno. (Adaptada das referências [39, 40])

As imagens topográficas de AFM dessas amostras, Figura (2.8), mostram que as multicamadas de grafeno são parcialmente cobertas por uma única camada de domínios bem definidos de dímeros OPA. A espessura dessa camada de dímeros é de $\approx 0.3nm$ à $0.5nm$. Os domínios são periodicamente espaçados e têm uma única direção. Foi mostrado também, com

a transformada rápida de Fourier (do inglês *Fast Fourier transform* - FFT) desta imagem, uma periodicidade de 5nm , que é exatamente duas vezes o comprimento do OPA, como verificado nas referências [1, 34], e que orientações diferentes dos domínios formam um ângulo preciso (de 60°) entre si. Observe que, por exemplo, a orientação do domínio na parte de baixo da Figura (2.8 b) no canto esquerdo é diferente da orientação do domínio que está logo acima dele. O ângulo entre eles é de 60° .

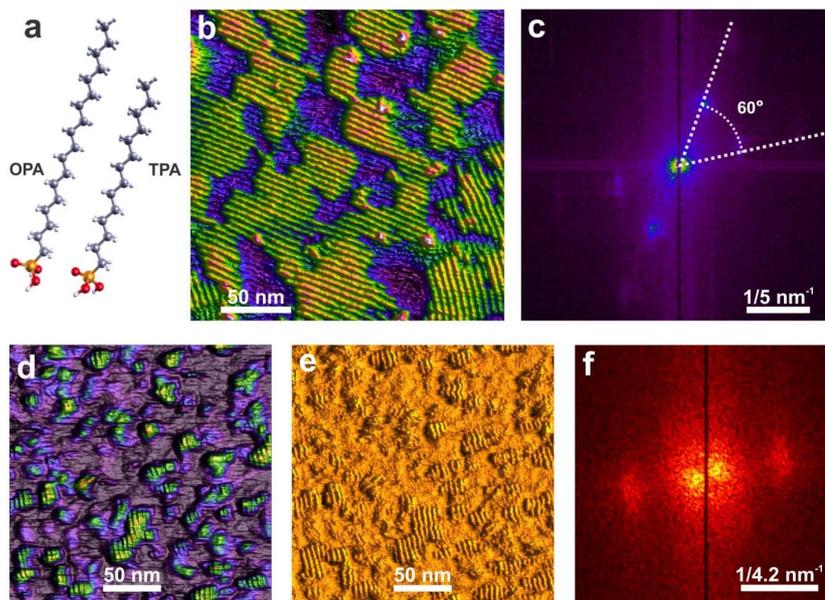


Figura 2.8: (a) Representação esquemática dos ácidos fosfônicos OPA, TPA. (b) Imagem topográfica de AFM do cristal formado por dímeros de OPA (em verde-amarelo) sobre multicamadas de grafeno (em roxo). (c) FFT da imagem anterior. (d) Imagens de topografia e (e) de Fase de AFM dos dímeros de TPA sobre monocamada de grafeno. (f) FFT da imagem em (e). (Retirada da referência [6])

A Figura (2.8 d, e) mostram imagens de topografia e de fase, respectivamente de monocamadas de flocos de grafeno parcialmente cobertos por dímeros da moléculas de TPA. A imagem da FFT, Figura (2.8 f), mostra que os domínios são também alinhados em somente uma direção e que a periodicidade em cada um deles é de 4.2nm , duas vezes o comprimento da molécula de TPA.

Ainda nas mesmas amostras foram feitas medidas de espalhamento Raman, Figura (2.9), a partir dessas medidas pôde-se concluir que há uma dopagem no grafeno induzida pelas moléculas. O espectro Raman superior (curva preta) e o inferior (curva vermelha) foram obtidos antes e depois da deposição das moléculas de OPA, respectivamente. A diferença entre os dois espectros indica a ocorrência de um deslocamento no nível de Fermi causado por dopagem química. O valor obtidos para densidade de carga transferida foi de $\sigma \approx 10^{13}\text{ecm}^{-2}$.

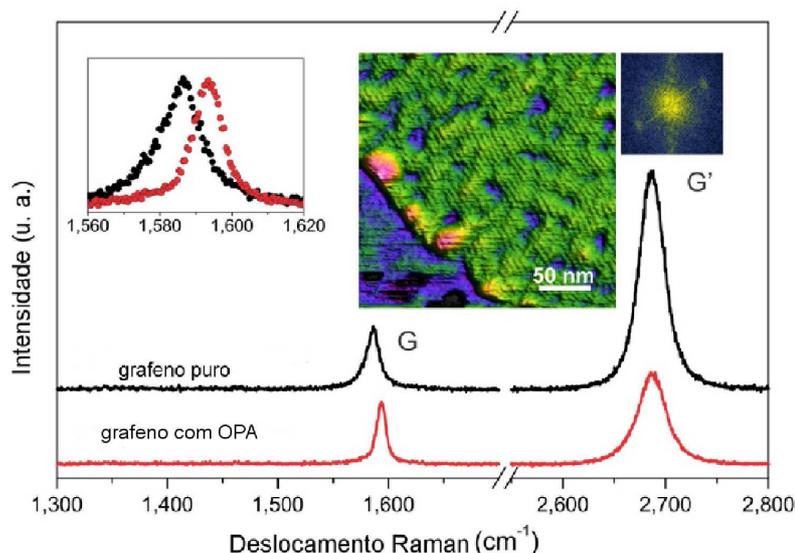


Figura 2.9: Espectro Raman da mesma região do floco da monocamada de grafeno na qual foi feita a medida de AFM. A curva em preto se refere ao espectro Raman do grafeno puro, enquanto a vermelha ao espectro do grafeno com as moléculas de OPA depositadas. Para melhor visualização do deslocamento da banda G fez-se uma ampliação desta região, canto esquerdo da figura. A imagem de AFM do floco e sua FFT são mostradas na parte de cima da figura do lado direito. (Retirada da referência [6])

Esses resultados experimentais indicam que os ácidos fosfônicos têm uma única orientação sobre o grafeno, mas as técnicas utilizadas não foram capazes de identificar qual é essa direção. Torna-se interessante a criação de um modelo teórico dessas amostras, que possa contribuir com respostas sobre a direção privilegiada do grafeno e que ainda possa inferir a respeito do mecanismo de transferência de carga entre o grafeno e os ácidos. Tal modelo foi desenvolvido nesta dissertação. A metodologia e resultados obtidos são discutidos nas próximas seções.

2.4 Sistemas Grafeno-Ácidos Fosfônicos: metodologia teórica

A metodologia discutida no capítulo 1 (teoria do funcional da densidade, código *SIESTA*) foi usada para investigar a geometria de equilíbrio e a estabilidade energética de diversas possíveis estruturas para o sistema grafeno-ácidos fosfônicos. Foram consideradas seis configurações possíveis para dímeros das moléculas de TPA e OcPA depositados sobre duas orientações cristalinas distintas do grafeno: *zigzag* e *armchair*. Para a OPA foram consideradas duas configurações de dímeros sobre cada orientação do grafeno.

Em todos os casos, foram considerados arranjos cristalinos das moléculas de OcPA, TPA e OPA sobre o grafeno. Na construção das células primitivas destes sistemas foram usadas

supercélulas de grafeno definidas por vetores de translação \vec{T}_1 e \vec{T}_2 , em termos dos vetores de rede do grafeno \vec{a}_1 e \vec{a}_2 (vide Equação (2.1)), que melhor se adequam aos comprimentos das moléculas. Isto resulta em $\vec{T}_1 = 2\vec{a}_2 - \vec{a}_1$ e $\vec{T}_2 = m\vec{a}_1$ para a orientação *zigzag*, com $m = 13, 19$ e 23 para OcPA, TPA e OPA, respectivamente. Para a orientação *armchair* foi utilizado $\vec{T}_1 = 2\vec{a}_1$ e $\vec{T}_2 = m(2\vec{a}_2 - \vec{a}_1)$, com $m = 8, 11$ e 14 , na mesma ordem anterior. Em cada uma dessas supercélulas foram colocados os dímeros com uma configuração específica para a extremidade $\text{PO}(\text{OH})_2$. Cada configuração é identificada por uma letra grega, α , β , γ ou δ . Por sua vez, o plano contendo a cadeia carbônica, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$, foi posicionado paralelo ou perpendicularmente ao plano do grafeno ao longo da direção *zigzag* ou *armchair*. Estas configurações são ilustradas na Figura (2.10). Logo abaixo, na Figura (2.11), é mostrado um exemplo de umas das células primitivas utilizadas nos cálculos.

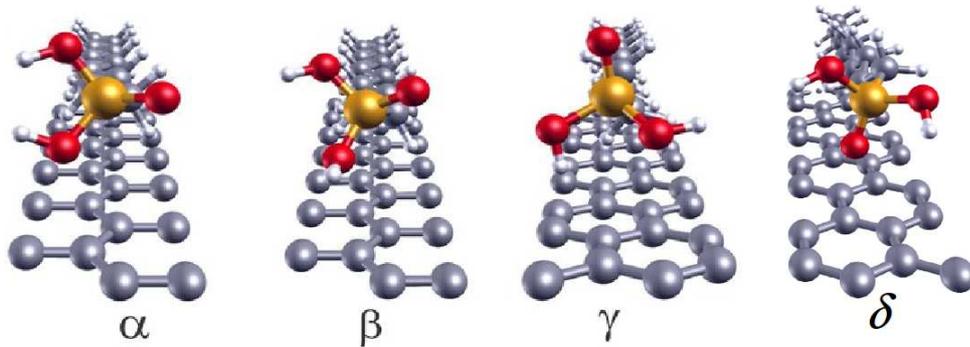


Figura 2.10: Quatro das vinte e oito configurações otimizadas dos sistemas grafeno-ácidos fosfônicos. As letras gregas α , β , γ e δ indicam a orientação da extremidade $\text{PO}(\text{OH})_2$. O plano contendo a cadeia carbônica $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ foi posicionado paralelo (α e β) ou perpendicularmente (γ e δ) ao plano do grafeno, nas direções *zigzag* (α e β) e *armchair* (γ e δ).

Também foram investigadas bicamadas (na vertical) dessas moléculas sobre o grafeno. Neste caso, os vetores da supercélula de grafeno, \vec{T}_1 e \vec{T}_2 , foram $\vec{T}_1 = \vec{a}_1 + \vec{a}_2$ e $\vec{T}_2 = 2\vec{a}_1 - \vec{a}_2$ para todas as moléculas. A Figura (2.12) mostra as células primitivas otimizadas para cada caso.

Todos os cálculos foram realizados tendo como potencial de troca e correlação a aproximação **LDA**. A base utilizada foi a DZP e o *grid* no espaço real foi definido por um *mesh-cutoff* de 200 Ry . Todas as geometrias foram otimizadas, com vetores de rede livre, até que a força sobre cada átomo fosse menor que $0.025 \text{ eV}/\text{Å}$. A estabilidade energética das configurações foi analisada por meio da energia de formação, E_F , energia necessária para se formar o sistema a partir do grafeno e das moléculas isoladas, como definida pela Equação (2.24):

$$E_f = E_{GM} - N_G \mu_G - 2\mu_M - E_{ref}, \quad (2.24)$$

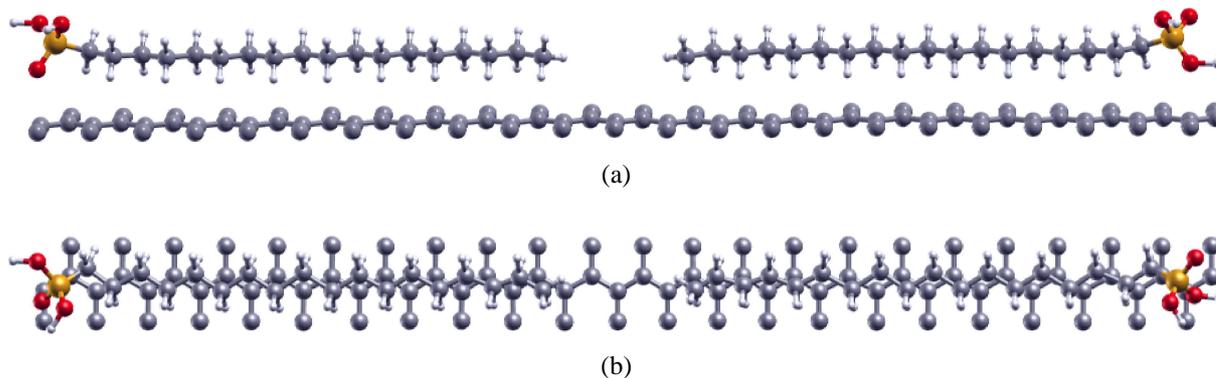


Figura 2.11: Célula primitiva otimizada, utilizada no cálculo das propriedades estruturais e energéticas do sistema grafeno-OPA, na configuração β com a cadeia carbônica paralela à orientação *zigzag* do grafeno. (a) vista lateral da célula e (b) vista de cima da mesma.

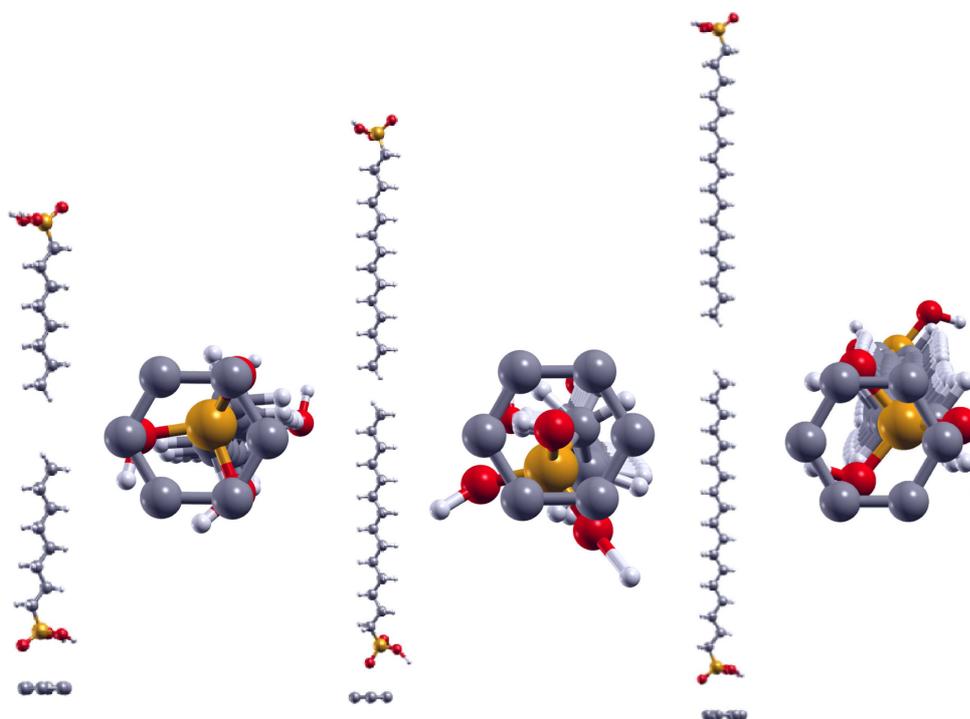


Figura 2.12: Vista lateral e de baixo para cima (ampliada) das células primitivas otimizadas do sistema grafeno- bicamada de OcPA, TPA e OPA, respectivamente.

em que E_{GM} é a energia total do sistema (grafeno-ácido fosfônico), N_G e μ_G são o número de átomos e a energia total por átomo de carbono na célula primitiva do grafeno, μ_M é a energia total da molécula (OcPA, TPA ou OPA) isolada e E_{ref} a energia de referência necessária para que no sistema mais estável de cada molécula $E_f = 0$. Os resultados da energia de formação e as E_{ref} em cada caso OcPA, TPA e OPA, encontram-se nas Tabelas (2.1), (2.2) e (2.3), em que as letras gregas representam a orientação da extremidade PO(OH)₂ e paralelo ou perpendicular representa a posição da cadeia carbônica em relação ao plano do grafeno.

O motivo pelo qual foram estudadas apenas duas configurações para dímeros da molécula de OPA sobre o grafeno, deve-se ao fato que no estudo experimental foi verificado que os dímeros de OPA e TPA têm comportamento muito semelhante sobre os substratos [1], e devido ao custo computacional maior para a molécula de OPA (por ela possuir a cadeia carbônica mais longa). Optou-se por investigar, para a OPA, apenas as duas configurações mais estáveis obtidas no caso da TPA.

Pela análise dos resultados de relaxação dos sistemas, obtidos com o código *SIESTA*, observou-se que havia uma transferência de carga do grafeno para a molécula, ou seja, o grafeno era dopado tipo p. Esta carga transferida foi calculada pela soma das cargas de Mulliken, definidas na subseção 1.6.2, dos orbitais de valência de cada átomo do grafeno e dividida pela área da célula primitiva de cada sistema (grafeno-OcPA, TPA ou OPA). As densidades de carga transferida σ foram organizadas também nas Tabelas (2.1), (2.2) e (2.3). A ordem de grandeza encontrada para σ , $\mathcal{O}(10^{13} \text{ecm}^{-2})$, está de acordo com os resultados experimentais [6] mostrados no final da subseção 2.3.

Tabela 2.1: Energia de formação E_f (em eV por par de OcPA) e densidade de carga induzida no grafeno σ (em 10^{13}ecm^{-2}). Com $E_{ref} = -7.1 \text{ eV}$.

	<i>zigzag</i>		<i>armchair</i>	
	E_f	σ	E_f	σ
β , paralelo	0.0	4.4	0.4	3.5
β , perpendicular			2.3	3.3
α , paralelo	0.7	4.5	1.7	3.9
α , perpendicular	1.0	3.8	2.3	3.8
γ , paralelo	1.6	4.6	2.7	3.5
γ , perpendicular			3.1	3.7

Tabela 2.2: Energia de formação E_f (em eV por par de TPA) e densidade de carga induzida no grafeno σ (em $10^{13} ecm^{-2}$). Com $E_{ref} = -9.5 eV$.

	<i>zigzag</i>		<i>armchair</i>	
	E_f	σ	E_f	σ
$\beta, paralelo$	0.0	5.0	0.9	4.4
$\alpha, paralelo$	0.9	5.0	2.1	4.5
$\alpha, perpendicular$	1.7	3.9	3.1	3.6
$\gamma, paralelo$			3.2	4.3
$\gamma, perpendicular$	4.5	4.1	4.2	4.4
$\tau, paralelo$	1.5	4.9		
$\lambda, paralelo$			2.8	4.1
$\delta, perpendicular$			3.6	3.0

Obs.: A configuração τ tem uma molécula com a extremidade $PO(OH)_2$ igual à α e a outra molécula igual à γ . Em λ a extremidade $PO(OH)_2$ de cada molécula se assemelha à α e à δ . Estas configurações não foram impostas inicialmente.

Tabela 2.3: Energia de formação E_f (em eV por par de OPA) e densidade de carga induzida no grafeno σ (em $10^{13} ecm^{-2}$). Com $E_{ref} = -10.8 eV$.

	<i>zigzag</i>		<i>armchair</i>	
	E_f	σ	E_f	σ
$\beta, paralelo$	0.0	5.3	2.9	4.6
$\alpha, paralelo$	0.7	5.1	2.3	4.5

2.5 Análise dos resultados

A estrutura final dos dímeros em uma dada configuração, α , β , γ ou δ sobre o grafeno, foi muito semelhante para as três moléculas OcPA, TPA e OPA, tanto para a direção *zigzag* quanto para a *armchair*. O caso em que as estruturas finais não foram semelhantes entre os dímeros ocorre para a molécula de OcPA. Isto será detalhado mais abaixo. Essa diferença é notada quando a parte superior da Figura (2.13) é comparada com a (2.15).

A partir das Tabelas (2.1), (2.2) e (2.3), pode-se concluir que a configuração mais estável (menor E_F) entre as estudadas foi a β com a cadeia carbônica paralela à direção *zigzag* do

grafeno para todos os dímeros, OcPA, TPA e OPA. A Figura (2.13) mostra esta configuração em diferentes perspectivas para o dímero de TPA. É interessante observar nesta figura que a posição do dímero de TPA sobre o grafeno é tal que a cadeia carbônica se encaixa no *zigzag* do grafeno e os átomos de hidrogênio da cadeia estão aproximadamente no centro dos hexágonos do grafeno. Essa estrutura não foi imposta inicialmente e coincide com o modelo de Groszek [41] para hidrocarbonetos sobre o grafite. Ainda na Figura (2.13) pode-se ver que a combinação entre a orientação relativa dos grupos funcionais $\text{PO}(\text{OH})_2$ para esta configuração e o comprimento dos vetores de rede permite a formação de pontes de hidrogênio (indicada pelas linhas tracejadas na figura) entre os $\text{PO}(\text{OH})_2$ vizinhos.

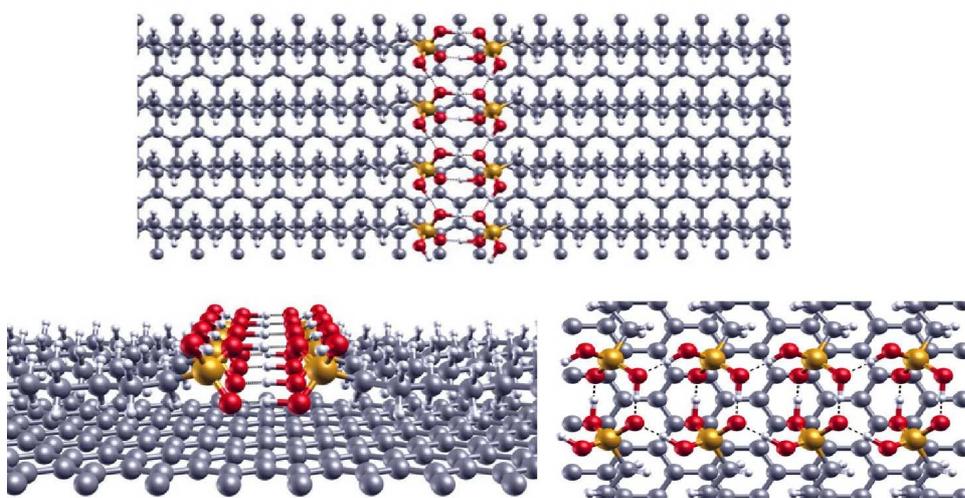


Figura 2.13: Cortes da repetição 2×4 da célula primitiva otimizada, em três perspectivas diferentes da configuração mais estável, β paralelo, para o dímero de TPA sobre a direção *zigzag* do grafeno. As linhas pontilhadas representam ligações de ponte de hidrogênio.

É importante ressaltar que, do ponto de vista experimental, as linhas em verde-amarelo mostradas na Figura (2.8) correspondem às extremidades $\text{PO}(\text{OH})_2$ dos ácidos, então de acordo com a geometria da rede cristalina do grafeno esta orientação das linhas é a *armchair*. A Figura (2.14) ajuda a entender a correspondência entre a imagem de AFM e o modelo esquemático para os cálculos das amostras.

Um caso anômalo, que acontece para o OcPA, é mostrado pela Figura (2.15). Nota-se que as cadeias carbônicas não ficam dispostas sobre o grafeno como nos casos dos dímeros de TPA e OPA. A mesma estrutura foi obtida nas duas orientações *zigzag* e *armchair*. Isto indica que, para a OcPA, a interação entre as extremidades $\text{PO}(\text{OH})_2$ é muito maior do que a interação entre a cadeia e o grafeno. Para o sistema formado por esta molécula, a configuração de mais baixa energia é atingida quando as extremidades $\text{PO}(\text{OH})_2$ são ajustadas da mesma forma que no caso TPA (OPA) Figura (2.13), porém sua configuração sobre o grafeno não é muito relevante na

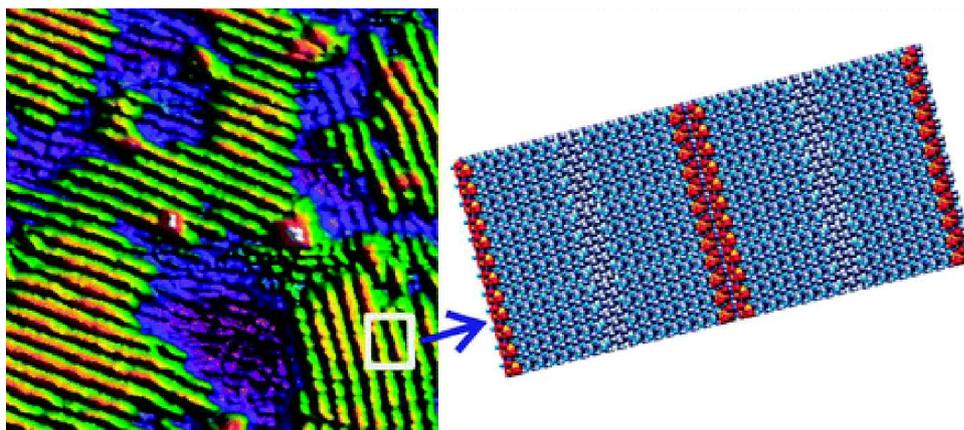


Figura 2.14: Imagem de AFM para dímeros de OPA depositados sobre o grafeno e ao lado direito o modelo esquemático (com o raio de ligação aumentado) da amostra de uma região específica da imagem.

diminuição da energia do sistema.

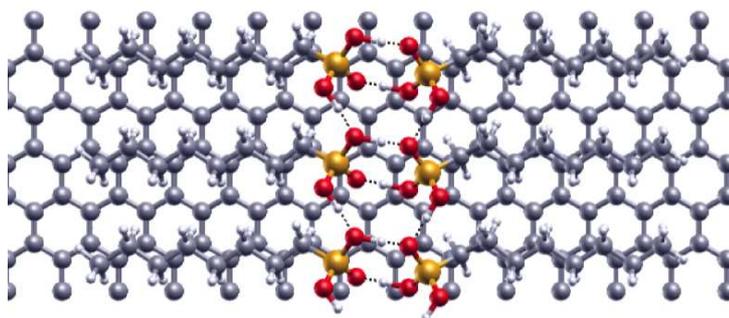


Figura 2.15: Corte da repetição 2x3 da célula primitiva otimizada da configuração mais estável, β paralelo, para o dímero de OcPA sobre a direção *zigzag* do grafeno.

No caso em que a cadeia carbônica foi posicionada perpendicularmente ao plano do grafeno a estrutura final da cadeia tende a um formato “ondulatório” sobre o grafeno como mostra a Figura (2.16). Isto não foi imposto inicialmente. Esta figura se refere ao sistema grafeno-dímero de TPA na configuração α com cadeia carbônica perpendicular ao plano do grafeno sobre a orientação *zigzag*. Todos os dímeros de OcPA e TPA com a cadeia carbônica posicionada desta forma apresentaram a mesma estrutura final tanto na orientação *zigzag* quanto na *armchair*.

Para o cálculo das bicamadas (moléculas na vertical) sobre o grafeno, vistas na Figura (2.6), o procedimento para obter a energia de formação E_f e a densidade de carga transferida σ foi o mesmo utilizado anteriormente. Encontrou-se: $E_f = 1.4 \text{ eV}$ e $\sigma = 0.4 \times 10^{13} \text{ e cm}^{-2}$, para a bicamada de OcPA depositada sobre o grafeno; $E_f = 2.7 \text{ eV}$ e $\sigma = 0.9 \times 10^{13} \text{ e cm}^{-2}$ para TPA

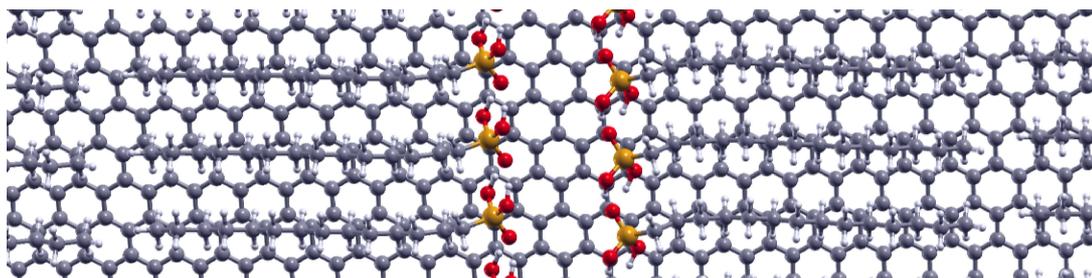


Figura 2.16: Corte da repetição 2x5 da célula primitiva otimizada da configuração α perpendicular para o dímero de TPA sobre a orientação *zigzag* do grafeno.

e $E_f = 2.6 \text{ eV}$ e $\sigma = 0.4 \times 10^{13} \text{ e cm}^{-2}$ para a OPA. As energias de referência utilizadas foram as mesmas das Tabelas (2.1), (2.2) e (2.3) em cada caso. Observe que as densidades de carga transferidas para as bicamadas são iguais nos casos da OcPA e OPA, enquanto para a TPA ela é um pouco maior. A explicação desse fato pode estar relacionada com a posição do oxigênio em relação ao hexágono do grafeno. As distâncias entre o oxigênio e o plano da grafeno são de aproximadamente 2.8, 2.7 e 2.9 Å para OcPA, TPA e OPA, respectivamente. Através da Figura (2.12), é possível notar que nos casos da OcPA e OPA o oxigênio e as duas hidroxilas da extremidade $\text{PO}(\text{OH})_2$ são posicionados próximos aos carbonos do grafeno, mas, para a TPA o oxigênio se encontra aproximadamente no centro do hexágono, o que deve favorecer a transferência de carga, pois, neste caso, além do oxigênio estar quase equidistante de todos os átomos de carbono do hexágono, ele está mais próximo desses átomos do que no caso da OcPA e OPA. Uma visão da estrutura final para a bicamada de TPA é mostrada na Figura (2.17), na qual foi feita uma repetição 3x3 da célula primitiva. A orientação do grupo funcional $\text{PO}(\text{OH})_2$ neste caso também favorece a formação de pontes de hidrogênio.

Comparando as energias de formação entre os dímeros (molécula na horizontal) mais estáveis e as bicamadas (molécula na vertical) de uma mesma molécula, nota-se que, para todas elas, é mais favorável energeticamente a formação de dímeros do que de bicamadas sobre o grafeno. Isto foi evidenciado experimentalmente por Fontes [1], como citado na seção 2.2. Porém, no experimento o substrato usado era o grafite.

De acordo os resultados obtidos para os dímeros e bicamadas das moléculas, observa-se que a densidade de carga transferida é sensível a orientação relativa entre as partes da molécula (cadeia carbônica e oxigênios da extremidade $\text{PO}(\text{OH})_2$) e o grafeno. O maior valor obtido para a densidade de carga transferida ocorreu para o dímero de OPA (maior cadeia carbônica) quando a cadeia está orientada com os hidrogênios nos centro dos hexágonos e os oxigênios formam um hexágono com cada um deles também aproximadamente no centro dos hexágonos do grafeno, análogo ao mostrado na Figura (2.13) para o TPA. No caso das bicamadas, o maior valor da densidade de carga transferida foi obtido quando oxigênio da extremidade $\text{PO}(\text{OH})_2$

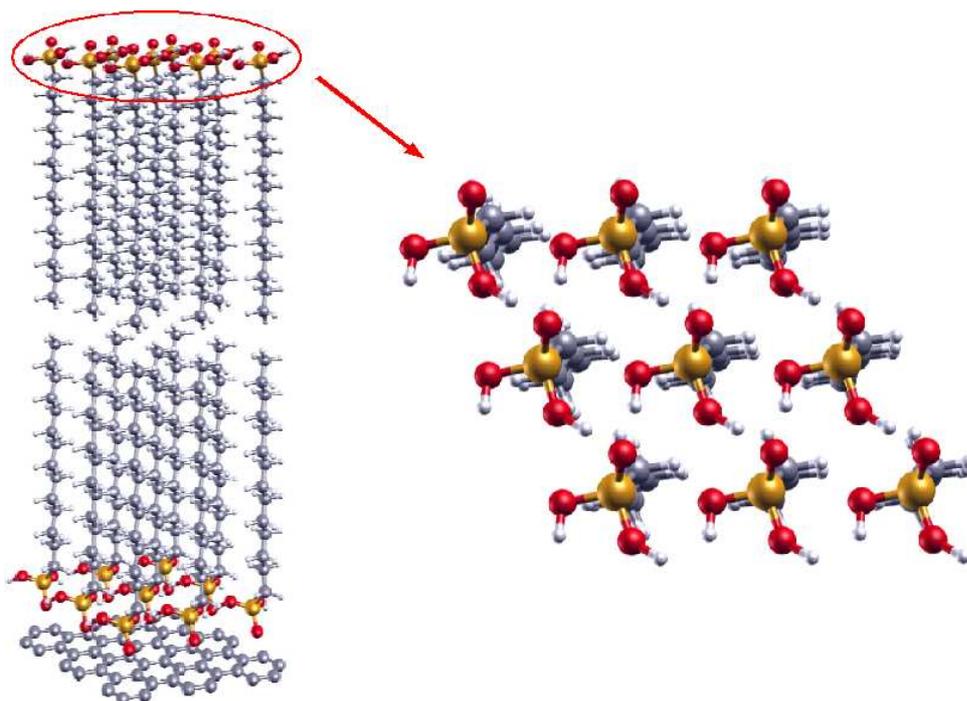


Figura 2.17: Repetição 3x3 da célula primitiva otimizada da bicamada de TPA depositada sobre o grafeno. O lado direito mostra uma ampliação da estrutura final da extremidade $\text{PO}(\text{OH})_2$ da molécula.

se situa quase no centro do hexágono do grafeno. Esta densidade de carga transferida é numa ordem de grandeza menor para o caso em que as moléculas estão organizadas em bicamadas, comparada á dos dímeros. Foi verificado também que a carga transferida para as moléculas encontra-se distribuída entre a extremidade $\text{PO}(\text{OH})_2$ e a cadeia carbônica, sendo que a maior parte desta carga fica sobre a cadeia. Isto ocorre para o caso em que as moléculas (OcPA, TPA e OPA) formam dímeros sobre o grafeno. Em contraste, para o caso de bicamadas a carga transferida se concentra na extremidade $\text{PO}(\text{OH})_2$.

Motivados pelos dados do parágrafo anterior, é proposto, na próxima seção, um modelo teórico “capacitivo” para a densidade de carga transferida do grafeno para as moléculas. A seguir são feitos os passos necessários para a elaboração deste modelo.

2.5.1 Modelo teórico para a densidade de carga transferida

Seja um sistema composto pelo grafeno, com célula unitária de área s , e uma determinada molécula que é depositada sobre o grafeno de forma que y seja a extensão da molécula paralela ao plano do grafeno. Estes dois materiais são separados por uma distância característica z , como mostrado na Figura 2.18 abaixo. Se uma determinada quantidade de carga n é transferida do

grafeno para a molécula, tem-se uma diferença de potencial entre eles. A energia eletrostática desse sistema pode ser encontrada por:

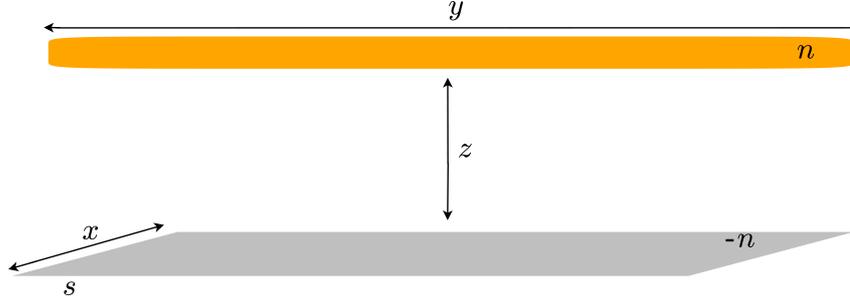


Figura 2.18: Representação esquemática do sistema grafeno-molécula para elaboração do modelo teórico “capacitivo” que descreve a densidade de carga transferida do grafeno para as moléculas. s é a área do grafeno, z é a distância entre o grafeno e a molécula, y a extensão da molécula paralela ao plano do grafeno, x a largura do grafeno e n a quantidade de carga transferida.

$$W = \frac{1}{2} \int \sigma(\vec{r}) \phi(\vec{r}) d(\vec{r}), \quad (2.25)$$

onde

$$\phi(\vec{r}) = \phi_1 + \phi_2 \text{ e } \sigma(\vec{r}) = \sigma_1 + \sigma_2, \quad (2.26)$$

sendo ϕ_1 e ϕ_2 o potencial, σ_1 e σ_2 a densidade de carga do grafeno e da molécula respectivamente. Então a energia deve ser escrita como:

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{2} \int (\sigma_1 + \sigma_2)(\phi_1 + \phi_2) d(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{2} \int \sigma_1 \phi_1 d(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \sigma_2 \phi_2 d(\vec{r}) + \int \sigma_1 \phi_2 d(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.27)$$

O primeiro termo da Equação (2.27) representa a energia eletrostática do grafeno isoladamente, esta será desprezada nestes cálculos. O segundo termo da equação representa a energia referente ao carregamento da molécula que pode ser escrita em termos de sua “capacitância”. Se esta capacitância, $c(l)$, for definida como uma função crescente de l , o comprimento da molécula, a energia fica da forma:

$$U_{MM} = \frac{e^2 n^2}{2 c(l)}. \quad (2.28)$$

O último termo da Equação (2.27) representa a interação eletrostática molécula-grafeno. Como o campo elétrico entre os dois materiais é:

$$|\vec{E}| = e \frac{n}{s \epsilon_0}, \quad (2.29)$$

a energia eletrostática fica:

$$U_{MG} = \frac{e^2 n^2}{s \varepsilon_0} z, \quad (2.30)$$

sendo $\Delta\mu$ uma diferença de potencial eletroquímico entre o grafeno e a molécula (originada da diferença de eletronegatividade entre eles, por exemplo) a energia total fica:

$$E = -n\Delta\mu + e^2 n^2 \left[\frac{z}{s \varepsilon_0} + \frac{1}{2c(l)} \right]. \quad (2.31)$$

É possível encontrar uma equação para n tomando o mínimo desta energia total:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dn} &= 0 \\ \Rightarrow -\Delta\mu + 2e^2 n \left[\frac{z}{s \varepsilon_0} + \frac{1}{2c(l)} \right] &= 0. \end{aligned} \quad (2.32)$$

De onde encontra-se:

$$n = \frac{1}{e^2} \frac{\Delta\mu}{\left(\frac{2z}{s \varepsilon_0} + \frac{1}{c(l)} \right)}. \quad (2.33)$$

Consequentemente, a densidade de elétrons transferidos ($\sigma = \frac{n}{s}$) fica:

$$\sigma = \frac{1}{e^2} \frac{\Delta\mu}{\left(\frac{2z}{\varepsilon_0} + \frac{s}{c(l)} \right)}. \quad (2.34)$$

Para verificar as predições feitas por esse modelo, Equações (2.33) e (2.34), foram feitos gráficos, Figura (2.19), da quantidade de carga transferida n (2.19a) e densidade de carga (elétrons) transferida σ (2.19b) do grafeno para as moléculas (organizadas em dímeros e em bicamadas) em função do número de carbono N_c da cadeia carbônica das mesmas.

Observa-se na equação (2.33), que quando a distância z entre as moléculas e o grafeno aumenta a quantidade de carga transferida n diminui. Esta quantidade de carga n também diminui quando a área s da célula primitiva do grafeno diminui. Isto está de acordo com o gráfico da Figura (2.19a). Neste gráfico é possível ver que o valor de n é menor para as bicamadas, representadas pelos quadrados preenchidos, do que para os dímeros, representados pelos círculos vazios e triângulos preenchidos. Além das bicamadas terem a área da célula primitiva do grafeno menor, comparada com a área da célula primitiva do grafeno para os dímeros, nas bicamadas as moléculas se encontram a uma distância média maior do grafeno do que quando estão organizadas em dímeros.

Lembrando que no caso de dímeros o eixo da molécula está posicionado paralelamente em relação ao plano do grafeno, então neste caso $y = l$, em que l é o comprimento do dímero. Ainda na equação (2.33), se $c(l)$ for aproximado por $c(l) \sim al$, com a sendo uma constante, à medida que o comprimento l do dímero aumenta a carga transferida do grafeno para as moléculas,

também aumenta. Esta dependência crescente da carga transferida com o tamanho da cadeia carbônica das moléculas é evidenciada na Figura (2.19a), pelo ajuste linear, curva tracejada, dos pontos que representam os dímeros mais estáveis (triângulos preenchidos).

Na Equação (2.34) vê-se a mesma relação entre a altura z e, agora a densidade de carga transferida, σ , como na Equação (2.33). Similar ao caso anterior, a densidade decresce com o aumento de z . A Figura (2.19b) mostra que σ apresenta menor valor para as bicamadas. Para os dímeros, se na Equação (2.34) a área s for aproximada por $s \sim lx$, com x sendo a largura da célula primitiva do grafeno e a capacitância da molécula for aproximada novamente por al , o último termo do denominador tende a uma constante da forma:

$$\frac{s}{c(l)} = \frac{x}{a} \sim \text{constante}. \quad (2.35)$$

Com essa aproximação a única grandeza responsável por reduzir o valor da densidade de carga σ é a altura z da bicamada em relação ao grafeno. O fato de apenas z contribuir para a diminuição de σ , não z e s como para o caso de n (Figura (2.19a)) explica porque a razão entre os valores de dímeros e bicamadas é muito menor para σ que a correspondente razão para n . A dependência de σ com N_c é muito menor que a de n com N_c . Isto também pode ser explicado pela aproximação feita em (2.35).

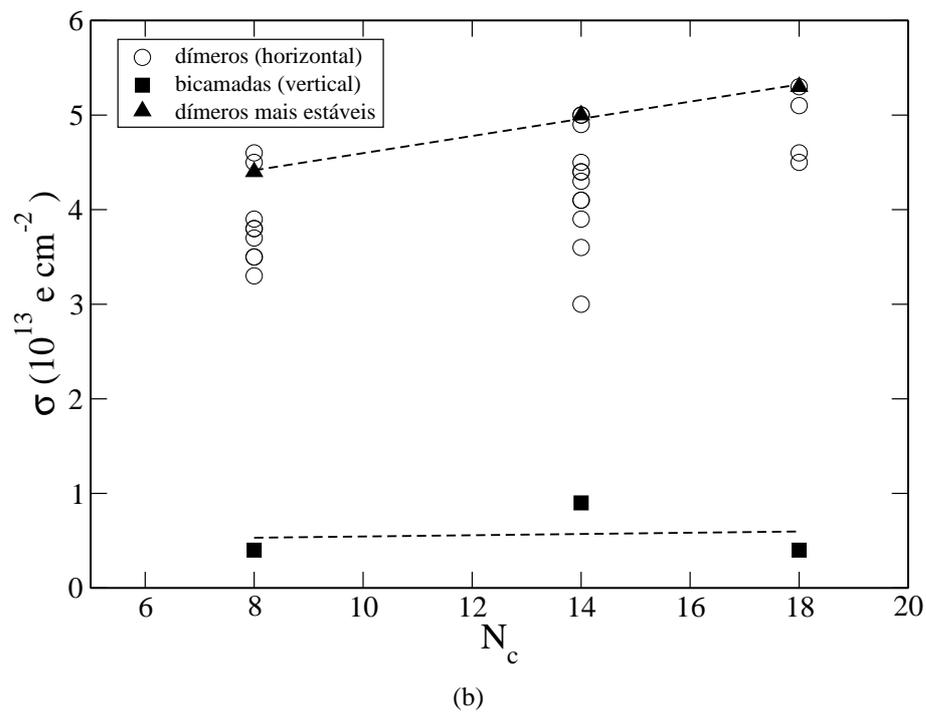
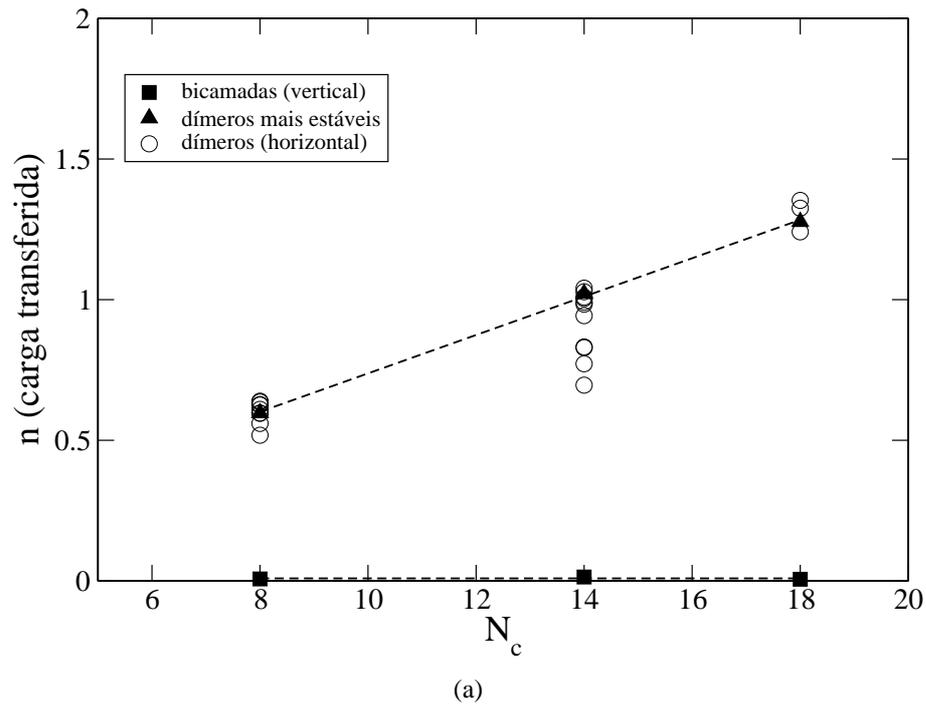


Figura 2.19: (a) Quantidade de carga transferida e (b) densidade bidimensional de carga transferida do grafeno para as moléculas adsorvidas em função do número de átomos de carbono N_c da cadeia carbônica destas moléculas. As estruturas de dímeros (moléculas na horizontal), dímeros mais estáveis e de bicamadas (moléculas na vertical) das moléculas de OcPA, TPA e OPA, estão representados por círculos vazios, triângulos e quadrados preenchidos, respectivamente. As linhas tracejadas representam ajustes lineares para os símbolos preenchidos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através da metodologia utilizada e dentro do conjunto de configurações consideradas, foi encontrado que os dímeros de ácidos fosfônico, OcPA, TPA e OPA, depositados sobre grafeno formando um cristal bidimensional, têm uma orientação preferencial sobre as orientações cristalinas do grafeno. Para a configuração mais estável dos três ácidos, sua cadeia carbônica, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$, se alinha paralelamente à orientação *zigzag* do grafeno e os hidrogênios dessa cadeia se acomodam aproximadamente no centro dos hexágonos do grafeno. A orientação do grupo funcional $\text{PO}(\text{OH})_2$ e o tamanho dos vetores de rede utilizados também favorecem a formação de pontes de hidrogênio entre esses grupos. Também foi mostrado que os dímeros induzem uma dopagem no grafeno tipo p sem introduzir qualquer defeito em sua estrutura. A densidade de carga transferida σ do grafeno para o dímero varia de 3 a $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Estas previsões estão de acordo com experimentos baseados em medidas de caracterização de AFM e Raman [6].

Por meio de uma análise comparativa de energias têm-se que a formação de dímeros (moléculas na horizontal) sobre o substrato de grafeno é mais favorável do que a formação de bicamadas (moléculas na vertical), o que já era evidenciado por resultados experimentais [1], no qual o substrato era de grafite. Estas bicamadas também induzem uma dopagem tipo p no grafeno, porém com uma ordem de grandeza menor.

Observou-se que a dopagem é sensível à orientação relativa entre as partes da molécula (cadeia carbônica e oxigênios da extremidade $\text{PO}(\text{OH})_2$) e o grafeno. Foi proposto um modelo teórico “capacitivo” para a carga n e densidade de carga σ transferida do grafeno para as moléculas de OcPA, TPA e OPA. Neste modelo foi possível observar que tanto n quanto σ decrescem com o aumento da distância média entre o grafeno e a molécula. E n tem uma dependência crescente com o comprimento da molécula. Esta dependência crescente é menor para σ de acordo com o modelo proposto.

Foi visto também que as estruturas otimizadas dos dímeros de OPA e TPA são semelhantes sobre o grafeno, enquanto o dímero de OcPA apresenta uma estrutura um pouco diferente devido à interação entre os grupos funcionais $\text{PO}(\text{OH})_2$ ser maior do que a interação entre a cadeia (de menor tamanho) e o grafeno.

Devido à perturbação periódica do grafeno pela SAM, é esperado a criação de *minigaps* no grafeno. Para verificação deste fato cálculos de estrutura eletrônica estão sendo realizados,

em resultados parciais já foi observado um *gap* de $\approx 3meV$ para o sistema grafeno-TPA na configuração β paralelo.

Os resultados apresentados nesta dissertação são de grande relevância para o campo de pesquisa em grafeno e sua aplicação, sendo o estudo teórico uma ferramenta fundamental para predições de orientação cristalográfica, dopagem e outras propriedades óticas e de transporte.

PERSPECTIVAS

Até agora, foram investigadas apenas as propriedades energéticas e estruturais dos sistemas grafeno-ácidos fosfônicos. Resultados bastantes interessantes foram encontrados. É esperado, com a quebra de simetria do sistema, em relação ao grafeno puro, o aparecimento de *minigaps* nas bandas do grafeno. Portanto, torna-se importante cálculos de estrutura eletrônica desses sistemas. Esses cálculos já estão sendo realizados. Em alguns resultados preliminares, foi encontrado a abertura de um *gap* da ordem de $3 \times 10^{-3} \text{ eV}$, para o sistema grafeno-TPA na configuração β com a cadeia carbônica paralela à orientação *zigzag*, a mais estável para esse dímero.

Uma vez que foi verificada uma dopagem no grafeno induzido pelos dímeros, provavelmente bicamadas de grafeno apresentarão um *gap* de maior magnitude do que nas monocamadas. Isto é devido ao campo elétrico criado pela diferença de densidade eletrônica entre as camadas. Estudos da dispersão dessas bicamadas já foram iniciados. Na Figura (4.1) encontra-se uma representação da célula primitiva usada nos cálculos de estrutura eletrônica do sistema bicamada de grafeno - TPA, na configuração β paralelo sobre a orientação *zigzag* do grafeno.

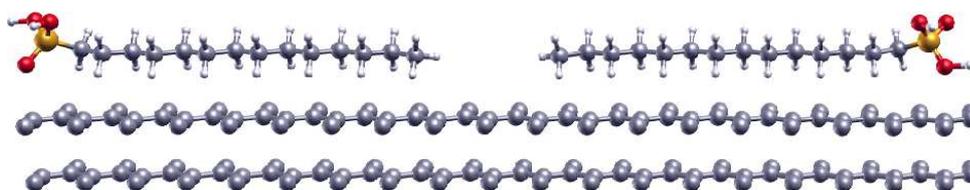


Figura 4.1: Célula primitiva do sistema bicamada de grafeno - TPA, na configuração β com a cadeia carbônica paralela à orientação *zigzag*.

Foi constatado neste trabalho que a densidade de carga transferida é sensível ao tamanho, à posição relativa da cadeia carbônica $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ e da extremidade $\text{PO}(\text{OH})_2$ da molécula sobre o grafeno. Porém, é importante compreender qual é o mecanismo envolvido nesta transferência de carga. Para este fim, estão sendo realizados cálculos da densidade de estados (DOS) dos sistemas, considerando uma faixa de energia próxima à energia de Fermi. Esta DOS é projetada nos átomos do grafeno e da molécula. Com isto será possível investigar em mais detalhes a estrutura eletrônica destes sistemas.

Referências Bibliográficas

- [1] Giselle Nogueira Fontes. *Sistemas Orgânicos Auto-Construídos Formados por Licação de Hidrogênio*. Tese de doutorado, UFMG, 2006.
- [2] G. N. Fontes, R. L. Moreira, and B. R. A. Neves. Thermally induced stacking of octadecylphosphonic acid self - assembled bilayers. *Nanotechnology*, 15, 2004.
- [3] G. N. Fontes and B. R. A. Neves. Effects of substrate polarity and chain length on conformational and thermal properties of phosphonic acid self - assembled bilayers. *Langmuir*, 21, 2005.
- [4] A. Fedorov. The all-organic route to doping graphene. *American Physics Society*, 3:46–48, 2010.
- [5] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature*, 6, 2007.
- [6] M.C. Prado, R. Nascimento, L.G. Moura, M.J.S. Matos, M.S.C. Mazzoni, L.G. Cancado, H. Chacham, and B.R.A. Neves. Two-Dimensional Molecular Crystals of Phosphonic Acids on Graphene. *ACS nano*, 5(1):394–398, 2011.
- [7] C. Coletti, C. Riedl, D.S. Lee, B. Krauss, L. Patthey, K. von Klitzing, J. H. Smet, and U. Starke. Charge neutrality and band-gap tuning of epitaxial graphene on SiC by molecular doping. *Physical Review B*, 81(23):235401, 2010.
- [8] B. Lee, Y. Chen, F. Duerr, D. Mastrogiovanni, E. Garfunkel, E. Y. Andrei, and V. Podzorov. Modification of Electronic Properties of Graphene with Self-Assembled Monolayers. *Nano letters*, pages 1407–1433, 2010.
- [9] S. Y. Zhou, D. A. Siegel, A. V. Fedorov, and A. Lanzara. Metal to insulator transition in epitaxial graphene induced by molecular doping. *Physical review letters*, 101(8):86402, 2008.
- [10] E. Kaxiras. *Atomic and electronic structure of solids*. Cambridge Univ Pr, 2003.
- [11] K. Capelle. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal Physics*, 36(4A), 2006.

- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, et al. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864 – B871, 1964.
- [13] W. Kohn. Nobel lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, (5):1253 –1266, 1999.
- [14] Philip L. Taylor and Olle Heinonen. *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics*. Cambridge Univ Pr, 2002.
- [15] J.D.M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional*. Livraria da Física, 2004.
- [16] J.R. Chelikowsky. The pseudopotential-density functional method applied to nanostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33:R33, 2000.
- [17] D.M. Ceperley and B.J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566–569, 1980.
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [19] P. Ordejón. Order-N tight-binding methods for electronic-structure and molecular dynamics. *Computational Materials Science*, 12(3):157–191, 1998.
- [20] J.C. Phillips and L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116(2):287–294, 1959.
- [21] L. Kleinman and D.M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20):1425–1428, 1982.
- [22] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [23] J. Junquera, Ó. Paz, D. Sánchez-Portal, and E. Artacho. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Physical Review B*, 64(23):235111, 2001.
- [24] C. Fonseca Guerra, J.W. Handgraaf, E.J. Baerends, and F.M. Bickelhaupt. Voronoi deformation density (VDD) charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis. *Journal of computational chemistry*, 25(2):189–210, 2004.
- [25] M. I. Katsnelson. Graphene: carbon in two dimensions. *Materialstoday*, 10(1-2):20–27, 2007.

- [26] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30):10451, 2005.
- [27] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81:109, 2009.
- [28] R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*, volume 4. Imperial college press London, 1998.
- [29] M.Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 98(20):206805, 2007.
- [30] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg. Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science*, 313(5789):951, 2006.
- [31] V. M. Pereira, A. H. Castro Neto, and N. M. R. Peres. Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene. *Physical Review B*, 80(4):45401, 2009.
- [32] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science*, 323(5914):610, 2009.
- [33] J. T. Woodward, A. Ulman, and D. K. Schwartz. Self-assembled monolayer growth of octadecylphosphonic acid on mica. *Langmuir*, 12(15):3626–3629, 1996.
- [34] G. N. Fontes, A. Malachias, R. Magalhaes-Paniago, and B. R. A. Neves. Structural investigations of octadecylphosphonic acid multilayers. *Langmuir*, 19(8):3345–3349, 2003.
- [35] Giselle Nogueira Fontes. Estudo de propriedades estruturais e térmicas de bicamadas OPA. Dissertação de mestrado, UFMG, 2002.
- [36] G. N. Fontes, R. L. Moreira, and B. R. A. Neves. Thermally induced stacking of octadecylphosphonic acid self-assembled bilayers. *Nanotechnology*, 15:682, 2004.
- [37] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell, and E. B. Troughton Jr. Spread coating of OPA on mica: from multilayers to self-assembled monolayers. *Langmuir*, 17(26):8193–8198, 2001.
- [38] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, T. EB Jr, and P. E. Russell. Self-healing on OPA self-assembled monolayers. *Nanotechnology*, 12:285, 2001.

- [39] Mariana de Castro Prado. Estudo de camadas mistas de ácidos fofônicos. Dissertação de mestrado, UFMG, 2009.
- [40] Daniel Cunha Elias. *Estudo das Propriedades de Transporte Elétrico de Grafeno e de Grafeno Hidrogenado*. Tese de doutorado, UFMG, 2009.
- [41] A.J. Groszek. Selective adsorption at graphite/hydrocarbon interfaces. *Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 314(1519):473–498, 1970.
- [42] D. Ceperley. Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions. *Physical Review B*, 18(7):3126–3138, 1978.
- [43] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, and J.M. Soler. Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *International Journal of Quantum Chemistry*, 65(5):453–461, 1997.