

**Igor Pires de Lima**

**Estudo de monocamadas e bicamadas de grafeno  
dopadas com metais alcalinos e halogênios via DFT**

Fortaleza-CE  
Junho de 2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Igor Pires de Lima**

**Estudo de monocamadas e bicamadas de grafeno  
dopadas com metais alcalinos e halogênios via DFT**

Dissertação submetida à Coordenação  
do Curso de Pós-Graduação em Física,  
da Universidade Federal do Ceará,  
como requisito parcial para a obtenção  
do grau de Mestre em Física

Orientador:

**Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros**

Universidade Federal do Ceará – Departamento de Física

Fortaleza-CE  
Junho de 2010

**Igor Pires de Lima**

**Estudo de monocamadas e bicamadas de grafeno dopadas com metais alcalinos e halogênios via DFT**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física

Aprovada em Junho de 2010

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho  
Universidade Federal do Ceará

---

Profa. Dra. Solange Binotto Fagan  
Centro Universitário Franciscano

*Aos meus pais:  
João Medeiros de Lima e  
Rita Pires de Andrade Lima*

## Resumo

No presente trabalho, mostramos um estudo sobre o grafeno (monocamada e bicamada) quando este encontra-se dopado com átomos pertencentes ao grupo dos metais alcalinos e ao grupo dos halogênios. A transferência de cargas e a energia de interação entre o átomo dopante e o grafeno foram calculados a partir da Teoria do Funcional da densidade (DFT) utilizando o código SIESTA. Além disso, analisou-se o efeito dessa interação na estrutura eletrônica do grafeno, focando principalmente em uma possível transição metal-isolante.

Tanto a monocamada como a bicamada de grafeno foram dopadas com os átomos de lítio (Li), sódio (Na), potássio (K), dentre os metais alcalinos; e cloro (Cl) e iodo (I), dentre os halogênios. Além disso, no caso da bicamada de grafeno, foi feito um estudo no qual dois átomos dopantes (Li e Cl) atuam sobre a mesma.

No caso da monocamada de grafeno, nenhum dos átomos dopantes foi capaz de abrir um *gap* de energia. Sugerindo que esses átomos trocam cargas com o grafeno sem modificar a estrutura de hibridização do carbono.

No caso da bicamada de grafeno, a interação com qualquer dos íons é suficiente para dar origem a um *gap* de energia. No entanto a transferência de cargas muda a energia de Fermi, de modo a manter uma quantidade relevante de cargas livres. A exceção é no caso em que a bicamada sofre a ação de dois átomos dopantes, situação na qual a energia de Fermi se manteve no meio do *gap*, garantindo a natureza semicondutora a esse sistema.

## Abstract

In this work we present a study of the doping of graphene (mono and bi-layer) with atoms of the alkali metal and halogen families. The charge transfer and binding energy between the dopant and the graphene were calculated under the light of the Density Functional Theory using the SIESTA code. The effect of the interaction between the dopant and the graphene to its electronic structure was also analyzed, focusing on a possible metal-insulator transition.

Both the monolayer and the bilayer graphene sheets were doped with lithium (Li), sodium (Na) and potassium (K), among the alkali metals; and with chlorine (Cl) and iodine (I), among the halogens. Furthermore, in the case of the bilayer graphene, we also studied the effect of doping each sheet with a different atom (Li and Cl).

For the monolayer graphene, none of the dopants were able to open an energy *gap* in the graphene electronic structure. This suggests that the charge transfer does not change the hybridization of the carbon atoms in the graphene.

On the other hand, for the bilayer graphene, the interaction with either of the doping atoms was able to give rise to an energy *gap*. However, the charge transfer changed the Fermi energy in such way that there was always a considerable amount of free charges. The exception is in the case of the bilayer graphene doped with both lithium and chlorine, for which the Fermi level stayed in the middle of the energy band *gap*, characterizing a semiconducting nature to the system.

# Sumário

Resumo .....	5
Abstract .....	6
1. Introdução .....	9
2. Teoria do Funcional da Densidade .....	13
2.1. Método de Kohn-Sham .....	17
2.2. Aproximações para o termo de troca-correlação .....	20
2.2.1. Aproximação da Densidade Local (LDA) .....	20
2.2.2. Aproximação do Gradiente Generalizado(GGA) .....	21
2.3. Funções de base .....	22
2.4. Pseudopotencial .....	25
2.5. SIESTA .....	28
3. Grafeno .....	30
3.1. Introdução .....	30
3.2. Monocamada de Grafeno .....	31
3.2.1. Estrutura .....	31
3.2.2. Ocorrência e produção .....	33
3.2.3. Propriedades eletrônicas .....	34
3.3. Bicamada de Grafeno ( <i>double layer</i> ) .....	40
3.3.1. Propriedades eletrônicas .....	40
3.4. Interação do grafeno monocamada (Grafeno simples) com metais alcalinos e halogênios. 42	
4. Resultados .....	53
5. Conclusões .....	64
Bibliografia .....	66

## 1. Introdução

O grafeno consiste em uma estrutura bidimensional formada por átomos de carbono ligados um ao outro em ligações  $sp^2$ , gerando uma rede hexagonal planar da espessura de um átomo. O grafeno pode ser definido como sendo uma única camada da estrutura grafítica, e o termo grafeno deve, portanto, ser utilizado para designar a camada individual de carbono em compostos de intercalação de grafite.

Embora a primeira observação do grafeno date de 1962 [1], sua descoberta é muitas vezes atribuída a Andre Geim e colaboradores [2]. Em 2004, pesquisadores da Universidade de Manchester e do Instituto de Tecnologia em Microeletrônica de Chernogolovka, na Rússia, encontraram uma maneira de extrair planos individuais de grafeno da grafite utilizando uma fita adesiva para a clivagem [3]. Eles também mediram as propriedades eletrônicas das estruturas obtidas.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é uma teoria física usada para investigar a estrutura eletrônica de sistemas de muitos corpos, sendo portanto muito usada em cálculos de física do estado sólido. Foi inicialmente formulada para estados não-degenerados por Hohenberg, Kohn e Sham nos anos de 1964 até 1966 [4,5,6], e por Levy e Lieb nos anos de 1979 e 1983, para sistemas contendo estados degenerados [7,8].

Diversos trabalhos são encontrados na literatura, utilizando a Teoria Funcional da Densidade para o estudo das propriedades do grafeno e de como elas se modificam devido à adsorção de átomos e moléculas. Por exemplo, no trabalho de Yang [9] usou-se cálculos de DFT para investigar a adsorção de lítio em uma camada cristalina de grafeno com metade dos átomos de lítio ligados aos átomos de carbono em cada lado da camada. A célula unitária consistia de 16 átomos, com 8 de cada espécie, sendo denotada por  $C_8Li_8$ . Nesse trabalho, através de

cálculos em DFT, mostrou-se que átomos de lítio podem ser adsorvidos a um plano de grafeno, alternadamente em cada lado, por meio da distorção das posições relativas dos átomos de carbono na rede hexagonal, dando origem a uma estrutura condutora.

Já nos estudos de Hiroto Tachikawa *et al.* [10], o modelo de DFT, juntamente com o método direto *molecular orbital - molecular dynamics* (MO-MD) [11-14], foi aplicado para estudar a difusão dinâmica do íon Na<sup>+</sup> no grafeno. Em um trabalho anterior [15], foram investigados preliminarmente os estados eletrônicos do íon Na<sup>+</sup> adsorvido em grafeno também usando a DFT e o método direto MO-MD, onde foi verificado que os íons Na<sup>+</sup> têm preferência para se adsorver no centro do hexágono da rede do grafeno.

Lugo-Solis *et al.* [16] apresentaram um detalhado estudo sobre a adsorção de um átomo isolado de potássio em grafeno, onde calcularam a energia de adsorção desse átomo sobre a superfície de grafeno monocamada para supercélulas contendo 16, 32 e 64 átomos de carbono usando uma aproximação computacional da DFT baseada em orbitais localizados. Também avaliaram um formalismo da DFT em espaço real para calcular a energia de adsorção e a distância de equilíbrio K-grafeno para grafenos hidrogenados C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>42</sub>H<sub>18</sub> e C<sub>54</sub>H<sub>18</sub>. Eles estimaram também a fração de carga eletrônica transferida do átomo de potássio para a superfície do grafeno [16].

A interação de íons alcalinos com grafeno é importante no desenvolvimento de novos padrões moleculares de materiais nano-carbonados. Sabe-se que os estados eletrônicos do grafeno são drasticamente alterados pela dopagem com metais alcalinos, passando a tocar uma importante regra no desenvolvimento de novos materiais carbonados [10].

Um dos principais interesses no estudo das propriedades do grafeno provém das

suas possíveis aplicações tecnológicas. Dentre essas aplicações se destaca uma possível utilização do grafeno em dispositivos eletrônicos. No entanto, para que seja possível esse desenvolvimento é necessário que o grafeno se comporte como um semicondutor, para o qual a corrente pode ser controlada através de uma voltagem externa.

A abertura de um *gap* na estrutura eletrônica da monocamada de grafeno, apesar de possível, tem se apresentado como um grande desafio tecnológico. No entanto, diferentemente do caso do grafeno de uma camada, no caso do grafeno de duas camadas a dopagem diferenciada das duas camadas pode causar a abertura de um *gap* de energia.

Existem vários trabalhos na literatura falando da abertura de *gap* de energia em grafeno devido à adsorção com diferentes tipos de átomos, bem como do deslocamento da energia de Fermi. O trabalho de Yuliang Mao *et al* [17], por exemplo, mostra a estrutura de bandas do grafeno bicamada interagindo com um átomo de ouro (que possui um caráter doador de elétrons), havendo a abertura de um *gap* de energia devido a essa interação, com um deslocamento da energia de Fermi para cima desse *gap*, como resultado da população da banda de condução do grafeno com elétrons provenientes do átomo de ouro. No trabalho de I. Zanella *et al* [18], foram estudadas as interações do grafeno monocamada com uma molécula de  $CrO_3$  (que atua como um receptor de elétrons), onde as mudanças nas propriedades eletrônicas do grafeno dependeram da maneira com que essa molécula se ligava ao grafeno, podendo haver também a abertura de um *gap* de energia. Pablo A. Denis [19] também estudou a interação entre o grafeno (monocamada e bicamada) com elementos como, alumínio, silício, fósforo, e enxofre, mostrando as respectivas mudanças na estrutura de bandas de energia do grafeno, com os *gaps* resultantes dessas interações.

Observou-se nesses trabalhos que a abertura do *gap* é acompanhada de uma

transferência de cargas entre o grafeno e o átomo dopante, de modo que a energia de Fermi se desloca para fora do *gap*, fazendo com que o grafeno permaneça se comportando como um condutor. Na prática isso significa que, para que o grafeno dopado seja utilizado em dispositivos eletrônicos, seriam necessárias altas voltagens externas de modo a deslocar a energia de Fermi para dentro e fora do *gap*, de modo a controlar a condutividade elétrica. Com isso, se faz necessário um procedimento de dopagem que permita o controle da abertura do *gap*, sem no entanto causar uma forte mudança na energia de Fermi.

No presente trabalho, propomos uma forma de obter tal configuração através de uma dopagem diferenciada das duas camadas do grafeno bicamada. Para isso, utilizamos a DFT para calcular a interação de átomos pertencentes ao grupo dos metais alcalinos e dos halogênios com o grafeno bicamada. Com esse objetivo iremos ao longo desse trabalho, realizar uma explanação sobre as propriedades do grafeno sobre a técnica utilizada para os cálculos (DFT). Iremos também discutir os efeitos causados nas estruturas de bandas de energia da monocamada de grafeno quando o mesmo interage com átomos alcalinos como lítio (Li), sódio (Na) e potássio (K), e com átomos pertencentes ao grupo dos halogênios como cloro (Cl) e iodo (I). Finalmente, estudaremos as propriedades da bicamada de grafeno quando cada um desses átomos interage isoladamente com a mesma, e quando um átomo de Li e um de Cl interagem com camadas diferentes do grafeno. As transferências de cargas entre esses átomos e o grafeno e as energias de ligação serão discutidas.

## 2. Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é uma teoria que tem sido muito utilizada para cálculos em física do estado sólido desde os anos de 1970. Ela é usada para investigar a estrutura eletrônica (principalmente o estado fundamental) de sistemas de muitos corpos, em particular átomos, moléculas e fases condensadas. Com esta teoria, as propriedades de um sistema de muitos elétrons podem ser determinadas usando-se funcionais, que são funções de outra função, a qual neste caso é a dependência espacial da densidade eletrônica, que aqui chamaremos de  $\rho(\vec{r})$ . A DFT emergiu como uma alternativa aos tradicionais métodos *ab initio* e semi-empíricos no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares, devido ao ganho em velocidade computacional e espaço em memória.

A densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , que descreve a distribuição de carga em uma molécula, é a entidade básica na DFT. Ela é adotada como o observável mecânico-quântico, sendo conceitualmente mais acessível do que a função de onda multieletrônica total que aparece em vários dos outros métodos, tais como a teoria de Hartree-Fock, que envolvem a resolução da equação de Schrödinger [20].

Os conceitos modernos da DFT foram inicialmente formulados para estados não-degenerados, pelos trabalhos sobre gás de elétrons não-homogêneos de Hohenberg e Kohn [4], e de Kohn e Sham [5,6] sobre o desenvolvimento de equações auto-consistentes incluindo efeitos de troca e correlação. Posteriormente, esses conceitos foram generalizados para sistemas contendo estados degenerados, por Levy [7] e Lieb [8]. Desde os trabalhos iniciais de

Thomas-Fermi [21], Dirac [22] e Slater [23-25] entre outros, o desenvolvimento da DFT tem tido a contribuição de muitos pesquisadores nas últimas décadas, o que a tornou um método guia para cálculos de estruturas eletrônicas em química e física do estado sólido. O desenvolvimento de computadores e códigos cada vez mais eficientes têm tornado as técnicas de cálculos *ab initio* a partir da DFT mais poderosas e capazes de resolver sistemas com um número crescente de átomos nas mais diversas estruturas.

A Teoria do Funcional da Densidade é baseada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn em 1964 [4]:

**Teorema 1:** *O potencial externo  $v(\vec{r})$  sentido pelos elétrons é univocamente determinado pela densidade  $\rho(\vec{r})$ .*

*Prova:* Sendo dois potenciais externos  $v(\vec{r})$  e  $v'(\vec{r})$  que determinam os Hamiltonianos  $\hat{H}$  e  $\hat{H}'$ :

$$\begin{aligned}v(\vec{r}) &\rightarrow \hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \\v'(\vec{r}) &\rightarrow \hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'\end{aligned}$$

Onde:

T = energia cinética dos elétrons

U = energia de interação entre os elétrons

V = energia de interação entre os elétrons e o núcleo atômico

Supondo que os dois potenciais  $v(\vec{r})$  e  $v'(\vec{r})$  levam à mesma densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e usando o princípio variacional:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle \quad (2.1)$$

e

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle < \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.2)$$

Como  $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) dr^3$

Eq. (2.1) fica:

$$E'_0 + \langle \Psi'_0 | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi'_0 \rangle = E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] dr^3$$

Temos então:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] dr^3 \quad (2.3)$$

Eq.(2.2) fica:

$$E_0 + \langle \Psi_0 | \hat{V}' - \hat{V} | \Psi_0 \rangle = E_0 + \int \rho(\vec{r}) [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] dr^3$$

Então:

$$E'_0 < E_0 + \int \rho(\vec{r}) [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] dr^3 . \quad (2.4)$$

Somando Eq.(2.3) e Eq.(2.4), temos:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$$

Então, prova-se por absurdo que dois potenciais externos diferentes não podem levar à mesma densidade no estado fundamental.

Vamos representar a energia total do estado fundamental como sendo um funcional da densidade eletrônica:

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})],$$

onde:

$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})]$ , que é um termo independente do sistema, denominado de funcional de Hohenberg-Kohn.

O termo  $U[\rho(\vec{r})]$ , por sua vez, pode ser escrito como:

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

Onde  $U_H[\rho(\vec{r})]$  é a energia de Hartree, que representa a parte coloumbiana clássica das interações, enquanto que  $E_{NC}[\rho(\vec{r})]$  inclui efeitos não clássicos de troca e correlação.

**Teorema 2:** *O funcional da energia tem seu valor mínimo (estado fundamental) para a densidade exata  $\rho_0$  do estado fundamental.*

*Prova:* Para a densidade  $\rho_0$  e para um hamiltoniano  $\hat{H}$ , temos respectivamente:  $\psi_0$  e  $\Psi_0$ . Já para uma densidade  $\rho \neq \rho_0$ , temos:  $\psi$  e  $\Psi$ .

Assim:

$$E(\rho) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E(\rho_0) = E_0$$

Então:

$$E(\rho) \geq E_0$$

Assim, o funcional de energia nunca apresentará um valor menor do que  $E_0$ , que é o valor correspondente à densidade do estado fundamental.

### **2.1. Método de Kohn-Sham**

Decompondo o funcional de energia cinética de elétrons interagentes  $T(\rho)$  em uma parte  $T_s(\rho)$  (elétrons não interagentes) e outra  $T_c(\rho)$  (sobre correlações entre elétrons), temos:

$$T(\rho) = T_s(\rho) + T_c(\rho)$$

Escrevendo o termo  $T_s(\rho)$  em termos de orbitais, temos:

$$T_s(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int d^3r \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r})$$

Onde  $\phi_i$  são funcionais de  $\rho(\vec{r})$ . Vamos escrever a energia total como:

$$E(\rho) = T_s[\phi(\rho)] + U_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + V(\rho) \quad (2.5)$$

Onde o termo  $E_{xc}(\rho)$  é a energia de troca-correlação, e  $U_H(\rho)$  é a energia de Hartree.

A energia do estado fundamental é encontrada minimizando-se a equação anterior com relação a  $\rho$ , mas como  $T_s$  não é um funcional explícito de  $\rho$ , isso não pode ser feito diretamente.

Por meio do método de Kohn-Sham [5] podemos resolver esse problema de forma indireta utilizando os multiplicadores de Lagrange, assim:

$$\partial E(\rho) - \mu \left( \int \rho(\vec{r}) d^3r - N \right) = 0$$

com  $N = \int \rho(\vec{r}) d^3r$  sendo igual ao número total de elétrons

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

Para um sistema de elétrons não interagentes movendo-se sob um potencial externo efetivo  $v_{ef}(\vec{r})$ , onde  $\rho(\vec{r})$  é o mesmo do sistema real:

$$\frac{\partial T_s(\rho)}{\partial \rho} + v_{ef}(\vec{r}) = \mu.$$

Então, o potencial efetivo será:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + v_{xc}(\vec{r}). \quad (2.6)$$

Com  $v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho}$  sendo o potencial de troca-correlação.

Pela equação de Schrödinger:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i. \quad (2.7)$$

Encontramos:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i|^2. \quad (2.8)$$

Por esse método, usamos uma densidade tentativa  $\rho'(\vec{r})$ , e a substituímos em (2.6) para encontrarmos um valor para  $v_{ef}(\vec{r})$ . Substituindo esse valor em (2.7), encontramos  $\varphi_i$ , e por meio de (2.8) encontramos uma nova densidade  $\rho(\vec{r})$ . Repetimos esse processo até haver uma convergência  $|\rho(\vec{r}) - \rho'(\vec{r})| < \varepsilon$ . Assim podemos obter a solução convergida  $\rho_0$ , o que torna possível encontrar a energia

total do estado fundamental por meio da Equação (2.5).

## **2.2. Aproximações para o termo de troca-correlação**

Como vimos, a teoria do Funcional da densidade depende do potencial de troca-correlação. Em princípio, esse termo é desconhecido e não pode ser obtido de forma simples. No entanto, pode-se fazer algumas aproximações de forma a simular os efeitos desse termo nos elétrons. Discutiremos agora algumas dessas aproximações e as situações físicas nas quais elas são aplicáveis.

### **2.2.1. Aproximação da Densidade Local (LDA)**

É uma representação simplificada do potencial de troca-correlação com caráter local, que apresenta tratamento exato para a energia cinética. É válida para sistemas onde a densidade de carga varia lentamente em uma escala atômica. Assim considera-se que cada região da molécula comporta-se como um gás uniforme de elétrons. A LDA é a aproximação mais simples, e que melhor se aplica aos sistemas atuais.

A energia de troca-correlação total é obtida integrando a distribuição da energia local em todo o espaço:

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) dr$$

onde  $\varepsilon_{xc}$  é a energia de troca-correlação por partícula do gás de elétrons de densidade  $\rho$  associada ao potencial LDA:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}$$

Podemos decompor  $\varepsilon_{xc}$  em:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho),$$

onde  $\varepsilon_x(\rho)$  é um termo denominado de funcional de troca de Dirac, que representa a energia de troca de um elétron no gás de elétrons homogêneo, seu valor é dado por:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left[ \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}}.$$

Já o termo  $\varepsilon_c(\rho)$  é chamado de termo de correlação, que no método Hartree-Fock-Slater (HFS) tem seu valor nulo.

O funcional LDA sofre sérios problemas quando aplicado a sistemas reais que não se comportam como um gás homogêneo. Assim, tentativas para melhorar a aproximação LDA têm sido feitas introduzindo-se as chamadas *correções não-locais* [26].

### **2.2.2. Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)**

A não-homogeneidade da densidade eletrônica em um sistema finito pode ser medida através de seu gradiente. Dessa forma, existem expressões que procuram descrever mais realisticamente a representação dos funcionais energia de troca, correlação e/ou troca-correlação. Uma dessas aproximações é conhecida como aproximação do gradiente generalizado, na qual o gradiente de densidade de carga é usado para lidar com a não-homogeneidade da densidade eletrônica, procurando, assim, corrigir o potencial LDA, de modo a fornecer erros menores que 1% para energia de troca.

Nessa aproximação, a energia de troca-correlação será dada pela seguinte expressão:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3r$$

Onde  $f$  é uma forma funcional que depende de  $\rho(\vec{r})$  e de  $\nabla\rho(\vec{r})$ . Entre as diversas formas funcionais para  $f$  podemos destacar a de Perdew-Burke-Erzenhof [27], Lee-Yang-Parr-Becke [28], Perdew-Wang [29], Perdew [30] e a de Becke [31].

### 2.3. Funções de base

Algumas das aplicações da DFT faz uso da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) - *Local Combination of Atomic Orbitals*, para os orbitais de Kohn-Sham. Podemos representar esses orbitais atômicos através da combinação de  $L$  funções matemáticas com algumas características especiais, conhecidas por bases  $(\eta)$ , ou conjuntos de funções de base  $\{\eta\}$ :

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_{\mu} \quad (3.1)$$

A equação do elétron independente de Kohn-Sham é dada por:

$$\hat{f}^{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (3.2)$$

onde: 
$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) - \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{r} - \vec{R}_j|},$$

é o operador de Kohn-Sham. Introduzindo a equação 3.1 na equação 3.2, multiplicando por uma função de base arbitrária  $\eta_\nu$ , e integrando sobre todo o espaço, teremos:

$$\sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \int \eta_\nu(\vec{r}) \hat{f}^{KS}(\vec{r}) \eta_\mu(\vec{r}) d\vec{r} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \int \eta_\nu(\vec{r}) \eta_\mu(\vec{r}) d\vec{r}, \text{ com: } 1 \leq i \leq L. \quad (3.3)$$

Agora teremos as matrizes de Kohn-Sham e de *overlap* que serão dadas, respectivamente, por:

$$F_{\nu\mu}^{KS} = \int \eta_\nu(\vec{r}) \hat{f}^{KS}(\vec{r}) \eta_\mu(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.4)$$

$$S_{\nu\mu} = \int \eta_\nu(\vec{r}) \eta_\mu(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.5)$$

Substituindo a expressão de  $\hat{f}^{KS}$  em  $F_{\nu\mu}^{KS}$ , temos:

$$F_{\nu\mu}^{KS} = \int \eta_\nu(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right) \eta_\mu(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.6)$$

O primeiro termo e o segundo termo da expressão acima descrevem, respectivamente, a energia cinética e a interação elétron-núcleo. Combinando esses dois termos, ficamos com:

$$h_{\nu\mu} = \int \eta_\nu(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} \right) \eta_\mu(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.7)$$

Em termos da LCAO a densidade pode ser escrita como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 = \sum_i^N \sum_v^L \sum_\mu^L c_{vi} c_{\mu i} \eta_v(\vec{r}) \eta_\mu(\vec{r}). \quad (3.8)$$

Os coeficientes  $c_{vi}$  e  $c_{\mu i}$  são encontrados na matriz densidade  $\hat{P}$ , que é dada pelos elementos:

$$P_{v\mu} = \sum_i^N c_{vi} c_{\mu i}. \quad (3.9)$$

Dessa forma o terceiro termo da equação 3.6, que representa a energia coulombiana, pode ser expresso como:

$$J_{v\mu} = \sum_\lambda^L \sum_\sigma^L P_{\lambda\sigma} \iint \eta_v(\vec{r}) \eta_\mu(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \eta_\lambda(\vec{r}') \eta_\sigma(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (3.10)$$

E pelo quarto termo da equação 3.6, vemos que o termo de troca-correlação será dado por:

$$V_{v\mu}^{XC} = \int \eta_v(\vec{r}) V_{xc} \eta_\mu(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.11)$$

Devemos fazer uma escolha adequada do conjunto de funções de base que irá descrever o sistema em estudo. Existem diversos métodos que empregam o uso de funções de base. Aqueles que apresentam melhor desempenho do ponto de vista computacional são os que usam funções localizadas para construção dos orbitais atômicos. Para sabermos qual o melhor conjunto de funções de base a ser utilizado, devemos observar três critérios:

1. As funções de base devem levar em consideração a facilidade de ajuste com relação ao sistema utilizado, propiciando a obtenção de propriedades

físicas compatíveis com as observadas experimentalmente.

2. O cálculo não deve apresentar dependência significativa com relação ao número de funções de base utilizado, que deve corresponder ao de uma série completa.
3. Devemos escolher um tipo e um número de funções de base de modo que a determinação das integrais necessárias para o cálculo das propriedades do sistema deva ser obtida sem muita dificuldade.

Entre as bases existentes estão os orbitais atômicos numéricos (NAO) - *Numeric Atomic Orbitals*, que se mostram mais flexíveis que as funções gaussianas. Uma maneira de se gerar essas funções é resolvendo o hamiltoniano de Kohn-Sham para um pseudoátomo isolado, obtendo as pseudofunções de ondas atômicas. Depois deve-se impor condições para garantir a sua localidade, introduzindo potenciais de confinamento, fazendo com que os orbitais atômicos venham a ser nulos, ou decaiam muito rapidamente. Outra base existente é a base (SZ), também conhecida por base mínima. Ela tem apenas uma função radial por momento angular, somente para os momentos angulares que estão ocupados na valência do átomo isolado, podendo ter seu uso melhorado quando adicionamos uma segunda função por momento angular.

#### **2.4. *Pseudopotencial***

Como apenas os elétrons de valência do carbono são responsáveis pelas suas ligações químicas, a técnica do pseudopotencial permite reduzir a complexidade envolvida com o cálculo da estrutura eletrônica, uma vez que remove do problema a descrição dos elétrons do caroço iônico, que são os elétrons mais internos, fortemente ligados ao núcleo. Já que a única contribuição das funções de onda do caroço para as ligações químicas é forçar que as funções de onda de valência sejam ortogonais ao estado de caroço, elas podem ser eliminadas, substituindo a

ação do potencial atrativo nuclear mais o potencial repulsivo dos elétrons do caroço sobre os elétrons de valência, por um potencial efetivo, chamado de pseudopotencial.

Vamos tentar trocar o forte potencial coulombiano do caroço por um pseudopotencial efetivo mais fraco e substituir as funções de onda dos elétrons de valência por pseudofunções que variam suavemente na região do caroço, já que os estados desses elétrons oscilam rapidamente nessa região para manter a ortogonalidade com os elétrons do caroço.

Vamos considerar um átomo com hamiltoniano  $\hat{H}$ , estados de caroço  $\{|\phi_n^c\rangle\}$  e autovalores de energia de caroço  $E_n^c$ . Considerando também estados de valência  $|\phi_i\rangle$  com autoenergias  $E_i$ , vamos a partir desses estados, construir pseudoestados mais suaves  $|\chi_i\rangle$ :

$$|\phi_i\rangle = |\chi_i\rangle - \sum_n^{\text{caroço}} |\phi_n^c\rangle \langle \phi_n^c | \chi_i \rangle. \quad (4.1)$$

Onde o segundo termo da direita é a projeção desses pseudoestados suaves sobre os estados de caroço.

Substituindo a expressão acima na equação de Schrödinger:

$$\hat{H}|\phi\rangle = E|\phi\rangle, \quad (4.2)$$

teremos:

$$\hat{H}|\chi_i\rangle - \sum_n^{\text{caroço}} E_n^c \langle \phi_n^c | \chi_i \rangle |\phi_n^c\rangle = E_i |\chi_i\rangle - \sum_n^{\text{caroço}} E_i \langle \phi_n^c | \chi_i \rangle |\phi_n^c\rangle, \quad (4.3)$$

que pode ser escrito como:

$$\hat{H}|\chi_i\rangle + \sum_n^{\text{caroço}} (E_i - E_n^c) \phi_n^c \langle \phi_n^c | \chi_i \rangle = E_i |\chi_i\rangle. \quad (4.4)$$

Dessa forma, vemos que os pseudoestados suaves satisfazem a equação de Schrödinger para um potencial  $\hat{V}_{nl}$ :

$$[\hat{H} + \hat{V}_{nl}]|\chi_i\rangle = E_i |\chi_i\rangle. \quad (4.5)$$

Comparando a ultima expressão com a equação 4.4, temos que:

$$\hat{V}_{nl} = \sum_n^{\text{caroço}} (E_i - E_n^c) \phi_n^c \langle \phi_n^c | \chi_i \rangle. \quad (4.6)$$

Sendo que:

$$\hat{H} = -\frac{\nabla^2}{2} + V(\vec{r}), \quad (4.7)$$

o pseudopotencial será definido como:

$$V_{PS} \equiv V(\vec{r}) + \sum_n^{\text{caroço}} (E_i - E_n^c) \phi_n^c \langle \phi_n^c | \chi_i \rangle. \quad (4.8)$$

Os vários métodos existentes para a construção de pseudopotenciais podem, basicamente, ser divididos em dois grupos: pseudopotenciais empíricos e *ab initio*. No primeiro, há parâmetros que devem ser ajustados de modo a concordar com os dados experimentais. No segundo, o pseudopotencial é construído por meio da

solução da equação de Schrödinger, ou por meio da equação de Dirac, para o caso atômico. Atualmente os pseudopotenciais mais usados em DFT são os *ab initio*, particularmente os desenvolvidos por Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [32] e os de Troullier-Martins (TM) [33]. Eles seguem o procedimento proposto por Zunger e Cohen [34], sendo denominados de potenciais de norma conservada.

## 2.5. SIESTA

O SIESTA (*Spanish Initiative for Eletronic Simulations with Thousands of Atoms*) [35] é um programa computacional que implementa um método para executar cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de moléculas e sólidos. Todo o formalismo utilizado na solução é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), dentro da aproximação do pseudopotencial. O programa é implementado para resolver de maneira autoconsistente a equação de Kohn-Sham.

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

Com a aproximação do pseudopotencial não-local podemos escrever o hamiltoniano de Kohn-Sham da seguinte forma:

$$H^{KS} = T + \sum_i (V_i^{local}(\vec{r}) + V_i^{KB}(\vec{r})) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\rho), \quad (5.1)$$

onde  $V_{local}^i$  e  $V_{KB}^i$  são as contribuições local e não-local do átomo representado pelo índice  $i$ .

Para eliminar o longo alcance da parte local  $V_{local}^i$ , o SIESTA decompõe a densidade eletrônica em uma parte referente aos átomos neutros e isolados  $\rho_0(\vec{r})$ , e em outra  $\delta\rho(\vec{r})$  referente à redistribuição de carga devido às ligações químicas.

Devido à linearidade da equação de Poisson, o potencial de Hartree, fica:

$$V_H(\rho) = V_H(\rho_0 + \delta\rho) = V_H(\rho_0) + \delta V_H. \quad (5.2)$$

Obtemos agora um potencial de curto alcance, definindo o potencial do átomo neutro como a soma da parte local do pseudopotencial e o potencial de Hartree gerado pela densidade de cargas  $\rho_0$ :

$$V_i^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_i) = V_i^{local}(\vec{r} - \vec{R}_i) + V_H(\rho_0). \quad (5.3)$$

Dessa forma, segundo o esquema de Kleinman-Bylander [36], o hamiltoniano de Kohn-Sham será dado por:

$$H^{KS} = T + \sum_i V_i^{neutro}(\vec{r}) + \sum_i V_i^{KB}(\vec{r}) + \delta V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\rho), \quad (5.4)$$

e a energia total do sistema será dada por:

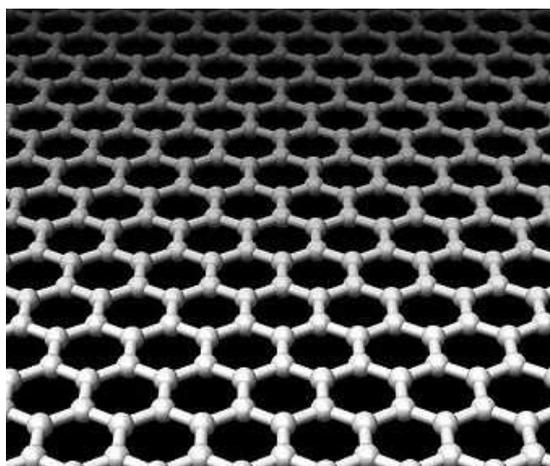
$$E = \frac{\langle \Psi | H^{KS} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (5.5)$$

### 3. Grafeno

Nesse capítulo, pretendemos fazer uma breve descrição das propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno (monocamada e bicamada).

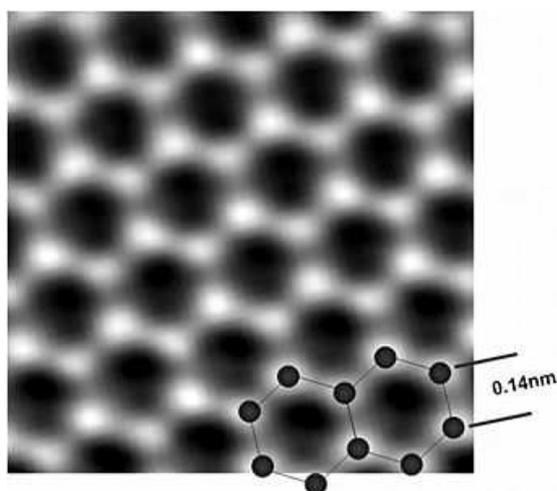
#### 3.1. *Introdução*

O grafeno é uma folha planar de átomos de carbono em ligação  $sp^2$  densamente compactados e com espessura de apenas um átomo, reunidos em uma estrutura cristalina hexagonal. A grafite em si consiste de múltiplas folhas de grafeno arranjadas uma sobre a outra. As ligações carbono-carbono no grafeno têm um comprimento em torno de 0,142nm. O grafeno é o elemento estrutural básico de algumas formas alotrópicas do carbono, como grafite, nanotubos de carbono e fulerenos. Ele também pode ser considerado uma molécula aromática infinitamente grande, o caso limite da família das folhas de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.



**Figura 3.1:** Grafeno em escala atômica, mostrando a estrutura das ligações entre os átomos de carbono, que forma uma rede hexagonal em forma de colméia. Figura retirada da página: <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>.

O grafeno foi oficialmente definido na literatura da química em 1994 [37], pela IUPAC, como sendo uma única camada da estrutura gráfitica, podendo ser considerado como o último membro da série de naftalenos, antracenos, coronenos, etc. E o termo grafeno deve, portanto, ser utilizado para designar a camada individual de carbono em compostos de intercalação de grafite. No entanto, o termo grafeno tem sido aplicado informalmente para designar as estruturas gráficas bi-dimensionais, como as bi-camadas, tri-camadas, etc, de grafeno, no qual duas ou mais folhas de grafeno estão empilhadas. É importante ressaltar que a partir de um certo número de camadas, a característica bidimensional do grafeno é perdida de modo que a estrutura passa a ser chamada de grafite. Não há, no entanto, consenso na literatura sobre a partir de quantas camadas a estrutura deve ser chamada de grafite.



**Figura 3.2:** Imagem do grafeno visto por um microscópio eletrônico, mostrando o valor das distâncias interatômicas.

Figura retirada da página: <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>.

## 3.2. *Monocamada de Grafeno*

### 3.2.1. Estrutura

Estruturalmente o grafeno pode ser representado por uma rede hexagonal gerada pelos vetores de rede  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , que fazem um ângulo de  $60^\circ$  entre si. Eles são

dados por:

$$\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{y} \quad (3.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{x} - \frac{a}{2} \hat{y}$$

Onde  $a = \sqrt{3}a_{cc} = 0,246nm$  é a constante de rede do grafeno,  $a_{cc} = 0,142nm$  é a menor distância entre os átomos da rede, e  $(\hat{x}, \hat{y})$  são os vetores unitários de base [38]. Ver Fig.3.3.

A célula unitária do grafeno, mostrada na Fig. 3.3 (a) pela área em cinza, e que também é gerada pelos vetores de rede  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , contém dois átomos de carbono que chamaremos de A e B, e que são mostrados pelos pontos brancos e pretos, respectivamente.

A rede recíproca do grafeno é gerada pelos vetores de rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ . Eles se relacionam com os vetores de rede real  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  de acordo com a seguinte definição:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (3.2)$$

onde  $\delta_{ij}$  é a função delta de Kronecker.

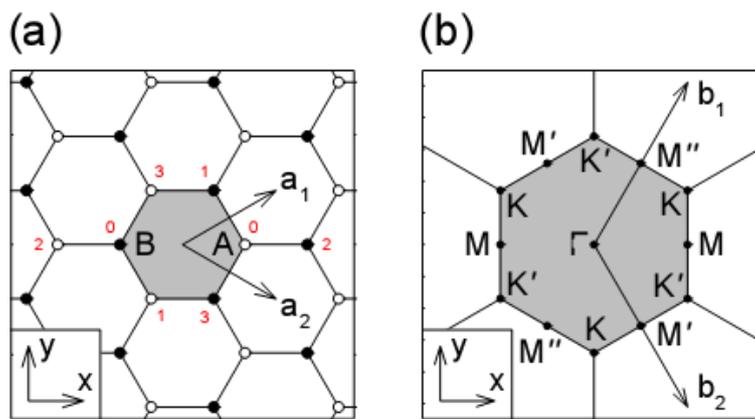
Substituindo  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  da Eq. 3.1 na Eq. 3.2, obtemos os vetores de rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \hat{x} + \frac{2\pi}{a} \hat{y} \quad (3.3)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \hat{x} - \frac{2\pi}{a} \hat{y}$$

Que fazem um ângulo de  $120^\circ$  entre si.

Os vetores de rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  definem a primeira zona de Brillouin, que é mostrada na Fig. 3.3 (b) pela área em cinza.



**Figura 3.3:** (a) Rede real do grafeno, mostrando a célula unitária marcada em cinza. Os pontos brancos e pretos são, respectivamente, os dois átomos A e B da célula unitária. As duas setas maiores são os vetores de rede  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . (b) Rede recíproca do grafeno, mostrando a primeira zona de Brillouin marcada em cinza. Os pontos  $\Gamma$ , K, K', M, M' e M'' são os pontos de alta simetria. As duas setas maiores são os vetores de rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ . Figura retirada da Tese de Doutorado de Georgii G. Samsonidze [39].

### 3.2.2. Ocorrência e produção

Nessa seção, apresentaremos algumas informações sobre a ocorrência e a produção do grafeno.

### **Método da esfoliação**

É um método que foi utilizado pela primeira vez em 2004 por pesquisadores britânicos, e que consiste em se obter grafeno por esfoliação mecânica de grafite, onde se usa fita adesiva para dividir repetidamente cristais de grafite em pedaços cada vez mais finos. Cristalitos relativamente grandes foram obtidos utilizando essa técnica [40].

### **Crescimento epitaxial no silício**

Método que consiste em se aquecer carboneto de silício a altas temperaturas (>1100°C) reduzindo-o a grafeno [41]. Esse processo produz uma amostra que depende do tamanho do substrato de SiC utilizado. Muitas propriedades importantes do grafeno têm sido identificadas em grafenos produzidos por este método.

### **Crescimento epitaxial sobre substratos metálicos**

Método que utiliza a estrutura atômica de um substrato de metal como semente para o crescimento do grafeno. Uma melhoria desta técnica tem sido encontrada com o uso de folhas de cobre, onde o crescimento do grafeno pára automaticamente após o aparecimento de uma única camada. Dessa forma grandes filmes de grafeno podem ser criados [42].

### **Redução por Hidrazina**

É um método onde se coloca papel de óxido de grafeno em uma solução de hidrazina pura (um composto químico de nitrogênio e hidrogênio), reduzindo o papel de óxido de grafeno em monocamadas de grafeno [43].

### **3.2.3. Propriedades eletrônicas**

As propriedades eletrônicas do grafeno podem ser estudadas de uma forma simplificada através de um modelo de *tight-binding* [38], onde negligenciamos os

orbitais  $\sigma$  e as interações de longa distância,  $R > a_{cc}$ . Os orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  são formados quando os átomos de carbono se juntam para formar a rede hexagonal. Orbitais  $2s$  do carbono se misturam com os orbitais  $2p_x$  e  $2p_y$  formando o orbital híbrido  $\sigma$ , que produz ligações covalentes entre os átomos. Já o orbital  $2p_z$  forma o orbital  $\pi$ , que é normal ao plano da rede. Vamos determinar apenas as relações de dispersão para os elétrons dos orbitais  $\pi$ , pois as bandas de energia desses orbitais permanecem próximas à energia de Fermi, e portanto são mais relevantes para o transporte de elétrons no grafeno, e para as suas propriedades químicas e ópticas.

Esse modelo de *tight-binding* irá empregar três parâmetros: a energia do orbital atômico  $\varepsilon_{2p}$ , a integral de transferência  $t_{\pi\pi}(a_{cc})$ , e a integral de *overlap*  $s_{\pi\pi}(a_{cc})$ , que são dados por:

$$\begin{aligned}\varepsilon_o &= \int \phi_o^*(\vec{r}) H \phi_o(\vec{r}) d\vec{r} \\ t_{o'o}(\vec{R}) &= \int \phi_o^*(\vec{r}) (T + U(\vec{r}) + U(\vec{r} - \vec{R})) \phi_o(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} \\ s_{o'o}(\vec{R}) &= \int \phi_o^*(\vec{r}) \phi_o(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}\end{aligned}\tag{3.4}$$

E que serão referidos apenas como:  $\varepsilon, t, s$ .

Um cálculo numérico desses parâmetros define o modelo *tight-binding* não-ortogonal. Enquanto que no modelo *tight-binding* ortogonal,  $s_{o'o}(\vec{R})$  é definido como zero.

As relações de dispersão são obtidas resolvendo-se a equação de Schrödinger

para uma partícula livre:

$$H\Psi^b(\vec{k}, \vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^b(\vec{k}, \vec{r}, t) \quad (3.5)$$

Onde  $\Psi^b(\vec{k}, \vec{r}, t)$  é a função de onda do elétron,  $b$  é o índice de banda, e  $\vec{k}$  é o vetor de onda do elétron.

A função de onda do elétron  $\Psi^b(\vec{k}, \vec{r}, t)$  pode ser aproximada por:

$$\Psi^b(\vec{k}, \vec{r}, t) = \exp(-iE^b(\vec{k})t/\hbar) \sum_{so} C_{so}^b(\vec{k}) \Phi_{so}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (3.6)$$

$$\Phi_{so}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{U}} \sum_u^U \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_{us}) \phi_o(\vec{r} - \vec{R}_{us}),$$

onde  $E^b(\vec{k})$  é a energia do elétron,  $C_{so}^b(\vec{k})$  é a amplitude de bloco,  $\Phi_{so}(\vec{k}, \vec{r})$  é a função de onda de bloco,  $\phi_o$  é o orbital atômico,  $\vec{R}_{us}$  é a coordenada atômica, o índice  $u = 1, \dots, U$  varre todas as células unitárias  $U$  existentes na rede de grafeno, os índices  $s = A, B$  são os dois átomos da célula unitária, e os índices  $o = 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  são os orbitais atômicos do átomo de carbono.

Multiplicando a Eq. 3.5 por  $\Phi_{s'o'}^*(\vec{k}, \vec{r})$  e integrando em  $\vec{r}$ , nós obtemos a equação de Schrödinger na forma matricial:

$$\sum_{so} H_{s'o'so}(\vec{k}) C_{so}^b(\vec{k}) = \sum_{so} E^b(\vec{k}) S_{s'o'so}(\vec{k}) C_{so}^b(\vec{k}), \quad (3.7)$$

onde:

$$H_{s'o'so}(\vec{k}) = \sum_u^U \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{us} - \vec{R}_{u's'})) \int \phi_o^*(\vec{r} - \vec{R}_{u's'}) H \phi_o(\vec{r} - \vec{R}_{us}) d\vec{r} \quad (3.8)$$

$$S_{s'o'so}(\vec{k}) = \sum_u \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{us} - \vec{R}_{u's'})) \int \phi_o^*(\vec{r} - \vec{R}_{u's'}) \phi_o(\vec{r} - \vec{R}_{us}) d\vec{r}.$$

Na qual  $u'$  representa a célula unitária em consideração.

Para construir as matrizes do Hamiltoniano  $H_{s'o'so}(\vec{k})$  e do *overlap*  $S_{s'o'so}(\vec{k})$  vamos considerar as interações entre os vizinhos mais próximos ( $R = a_{cc}$ ) dos átomos A e B da célula unitária. Quando não consideramos as interações desses átomos com seus vizinhos, temos os seguintes elementos de matriz:  $H_{A\pi A\pi} = H_{B\pi B\pi} = \varepsilon$  e  $S_{A\pi A\pi} = S_{B\pi B\pi} = 1$ . Quando consideramos essas interações, usamos os devidos vetores interatômicos, e obtemos os elementos de matriz:  $H_{A\pi B\pi} = tf(\vec{k})$ ,  $S_{A\pi B\pi} = sf(\vec{k})$  e  $H_{B\pi A\pi} = tf^*(\vec{k})$ ,  $S_{B\pi A\pi} = sf^*(\vec{k})$ . O asterisco é devido ao fato dos vetores interatômicos  $\vec{R}$  terem sinais opostos nos dois últimos casos.

A função  $f(\vec{k})$  é a soma dos fatores de fase sobre os átomos vizinhos mais próximos, e é dado por:

$$f(\vec{k}) = \exp\left(i \frac{k_x a}{\sqrt{3}}\right) + \exp\left(-i \frac{k_x a}{2\sqrt{3}} + i \frac{k_y a}{2}\right) + \exp\left(-i \frac{k_x a}{2\sqrt{3}} - i \frac{k_y a}{2}\right) \quad (3.9)$$

Podemos agora escrever a equação de Schrödinger na forma matricial (Eq. 3.5) como:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon & tf(\vec{k}) \\ tf^*(\vec{k}) & \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{A\pi}^b(\vec{k}) \\ C_{B\pi}^b(\vec{k}) \end{pmatrix} = E^b(\vec{k}) \begin{pmatrix} 1 & sf(\vec{k}) \\ sf^*(\vec{k}) & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{A\pi}^b(\vec{k}) \\ C_{B\pi}^b(\vec{k}) \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Resolvendo a equação secular obtemos os autovalores de energia:

$$E^v(\vec{k}) = \frac{\varepsilon + t\omega(\vec{k})}{1 + s\omega(\vec{k})} \quad (3.11)$$

$$E^c(\vec{k}) = \frac{\varepsilon - t\omega(\vec{k})}{1 - s\omega(\vec{k})}$$

Onde os índices de banda  $b=v$  e  $b=c$  indicam as bandas de valência e de condução, respectivamente.

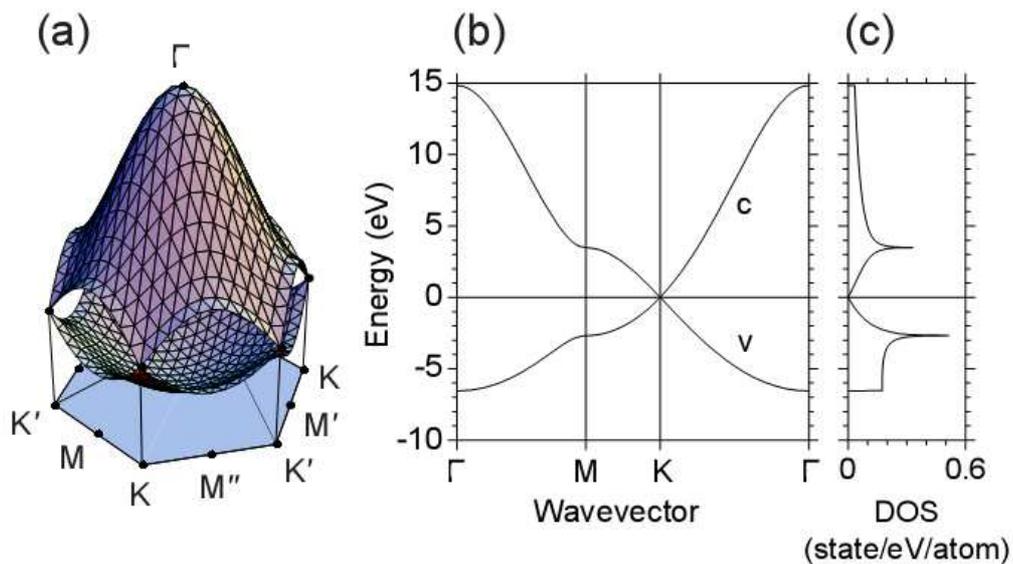
A função  $\omega(\vec{k})$  é o valor absoluto do fator de fase  $f(\vec{k})$ , sendo:

$\omega(\vec{k}) = \sqrt{f^*(\vec{k})f(\vec{k})}$ , que de acordo com a Eq. 3.9, fica:

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}} \quad (3.12)$$

Adaptando as relações de dispersão do grafeno dadas por Eq. 3.11 aos valores de energia obtidos de uma aproximação *ab initio* variacional [44], obtemos os valores de parâmetros:  $t = -3.033$  eV,  $s = 0.129$ , para  $\varepsilon = 0$  eV [38]. A Figura 3.4 (a) e (b) mostra as relações de dispersão do grafeno com esses parâmetros ao longo da primeira zona de Brillouin e ao longo das direções de alta simetria. A banda de baixo é completamente ocupada com elétrons no estado fundamental, e é chamada de *banda de valência*  $v$ . A banda de cima é completamente vazia de elétrons no estado fundamental e é chamada de *banda de condução*  $c$ . As bandas de valência e de condução se tocam nos pontos K e K', conhecidos como

pontos de Fermi. A energia de Fermi passa através desses pontos no nível zero de energia, desde que  $\varepsilon = 0$  eV. A densidade de estados eletrônicos (DOS) figura 3.4 (c), tende a zero na energia de Fermi, indicando que o grafeno é um semicondutor de *gap* nulo [45]. Diferentemente de outros semicondutores, a estrutura de bandas do grafeno mostra uma linearidade em torno dos pontos K e K', perto da energia de Fermi. Essas relações de dispersão lineares próximas à energia de Fermi, implica que a aproximação da massa efetiva da equação de Schrödinger não-relativística, usada para os semicondutores convencionais com bandas de energia parabólicas, não é aplicável ao grafeno. A massa dos elétrons de condução no grafeno parece diminuir, ficando praticamente nula, o que faz aumentar a mobilidade desses elétrons em comparação com os tradicionais semicondutores [46], e que seu comportamento seja governado pela equação relativística de Dirac.



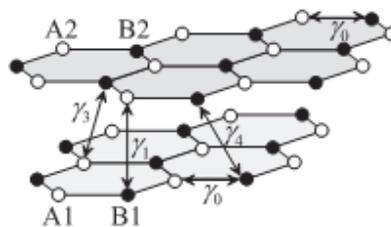
**Figura 3.4:** Relações de dispersão eletrônica dadas pela Eq. 3.11 com parâmetros  $t=-3.033$  eV,  $s=0.129$ ,  $\varepsilon=0$  eV. (a) Ao longo da primeira zona de Brillouin. (b) Ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin. As bandas de valência e de condução são representadas por  $v$  e  $c$ , respectivamente. (c) A densidade dos estados eletrônicos (DOS).

A energia de Fermi é mostrada pela linha horizontal na energia zero. Figura retirada da Tese de Doutorado de Georgii G. Samsonidze [39].

### 3.3. *Bicamada de Grafeno (double Layer)*

#### 3.3.1. Propriedades eletrônicas

Quando temos duas camadas de grafeno, uma paralela à outra, além das interações já descritas entre os átomos  $A$  e  $B$  da célula unitária, teremos também as interações desses átomos com os átomos  $A$  e  $B$  da célula unitária da camada acima. Existem, no entanto, duas formas de se empilhar as folhas de grafeno, na principal delas, conhecida por empilhamento Bernal, uma das folhas de grafeno está deslocada paralelamente em relação à outra, de forma que somente dois átomos (um em cada camada) se encontram alinhados. Essa estrutura é mais estável que o empilhamento direto, no qual todos os átomos estão alinhados, e representa a forma estrutural da grafite. Chamaremos de  $s_1 = A_1, B_1$ , os átomos da célula unitária da camada 1, e de  $s_2 = A_2, B_2$ , os átomos da célula unitária da camada 2. Aqui iremos considerar somente as interações que ocorrem a distâncias menores, como:  $A_1 - B_1, B_1 - A_2$  e  $A_2 - B_2$ , que têm, respectivamente, as seguintes integrais de transferência:  $\gamma_0, \gamma_1$  e  $\gamma_0$ . As interações:  $A_1 - B_2$  e  $B_1 - B_2$ , com as suas respectivas integrais de transferência:  $\gamma_3$  e  $\gamma_4$ , por ocorrerem a distâncias maiores, poderão ser desprezadas.



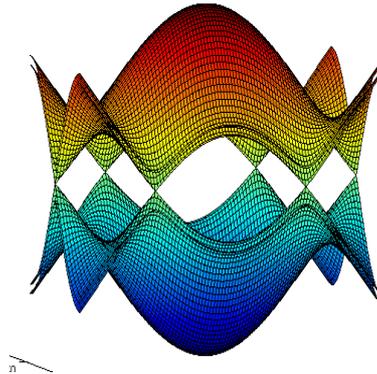
**Figura 3.5:** Esquema da rede de grafeno de duas camadas, contendo quatro átomos na célula unitária: A1 (círculos brancos) e B1 (pretos) na camada de baixo, e A2 (brancos) e B2 (pretos) na camada de cima. Figura retirada do artigo de M. Mucha-Kruczynski et al [47].

De modo similar ao que fizemos para o caso do grafeno simples, podemos também escrever a equação de Schrödinger na forma matricial para o grafeno dupla camada, que fica:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) \\ 0 & \varepsilon & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 \\ 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & \varepsilon & \gamma_1 \\ -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & \gamma_1 & \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{A,\pi}^b(\vec{k}) \\ C_{B,2\pi}^b(\vec{k}) \\ C_{A,2\pi}^b(\vec{k}) \\ C_{B,\pi}^b(\vec{k}) \end{pmatrix} = E^b(\vec{k}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & s_0 f(\vec{k}) \\ 0 & 1 & s_0 f^*(\vec{k}) & 0 \\ 0 & s_0 f(\vec{k}) & 1 & s_1 \\ s_0 f^*(\vec{k}) & 0 & s_1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{A,\pi}^b(\vec{k}) \\ C_{B,2\pi}^b(\vec{k}) \\ C_{A,2\pi}^b(\vec{k}) \\ C_{B,\pi}^b(\vec{k}) \end{pmatrix}$$

Considerando o modelo de *tight-binding* ortogonal, no qual  $s_0 = s_1 = 0$ , e resolvendo a equação secular, obtemos os autovalores de energia:

$$\begin{aligned} E^{b_1}(\vec{k}) &= \varepsilon + \sqrt{\gamma_0^2 \omega^2(\vec{k}) + \frac{\gamma_1^2}{2} + \frac{\sqrt{4\gamma_0^2 \gamma_1^2 \omega^2(\vec{k}) + \gamma_1^4}}{2}} \\ E^{b_2}(\vec{k}) &= \varepsilon + \sqrt{\gamma_0^2 \omega^2(\vec{k}) + \frac{\gamma_1^2}{2} - \frac{\sqrt{4\gamma_0^2 \gamma_1^2 \omega^2(\vec{k}) + \gamma_1^4}}{2}} \\ E^{b_3}(\vec{k}) &= \varepsilon - \sqrt{\gamma_0^2 \omega^2(\vec{k}) + \frac{\gamma_1^2}{2} + \frac{\sqrt{4\gamma_0^2 \gamma_1^2 \omega^2(\vec{k}) + \gamma_1^4}}{2}} \\ E^{b_4}(\vec{k}) &= \varepsilon - \sqrt{\gamma_0^2 \omega^2(\vec{k}) + \frac{\gamma_1^2}{2} - \frac{\sqrt{4\gamma_0^2 \gamma_1^2 \omega^2(\vec{k}) + \gamma_1^4}}{2}} \end{aligned} \tag{3.12}$$



**Figura 3.6:** Estrutura de bandas eletrônicas para o grafeno de dupla camada ao longo da primeira zona de Brillouin. Esse gráfico foi obtido a partir da Eq. 3.12, usando os valores  $\gamma_0 = -3.03\text{eV}$  e  $\gamma_1 = -1\text{eV}$ .

### ***3.4. Interação do grafeno monocamada (Grafeno simples) com metais alcalinos e halogênios.***

Para estudar a interação entre os átomos de lítio (Li), sódio (Na), potássio (K), cloro (Cl) e iodo (I) com a bicamada de grafeno (seção 4), é importante ter um conhecimento de como esses átomos interagem com a monocamada de grafeno. Um estudo sobre a adsorção desses átomos em uma superfície de grafeno monocamada foi realizado previamente por J. J. Alves [48], utilizando cálculos baseados em DFT [4,5], implementados no código SIESTA [35]. Os principais resultados obtidos por J. J. Alves serão mostrados e discutidos nesta seção.

Na metodologia utilizada por J. J. Alves, as equações de Kohn-Sham (KS) foram resolvidas de forma auto-consistente com expansão dos orbitais de KS em termos de uma combinação linear de pseudo-orbitais atômicos. O termo de troca-

correlação foi descrito por meio da aproximação LDA com a parametrização de Perdew e Zunger [49]. A interação elétron-íon foi descrita por pseudopotenciais não-locais de norma conservada na forma sugerida por Troullier e Martins [33]. Os elétrons explicitamente incluídos nos cálculos foram os elétrons  $2s^2 2p^2$  do C,  $2s^1$  do Li,  $3s^1$  do Na,  $4s^1$  do K,  $3s^2 3p^5$  do Cl e  $5s^2 5p^5$  do I. Os demais elétrons foram introduzidos por meio dos pseudopotenciais. Para o cálculo de energia foi utilizado um *mesh* de  $10 \times 10 \times 1$  pontos  $k$ , com as forças sobre os átomos sendo menores que  $0,05 \text{ eV/\AA}$ . Para o cálculo das energias de ligação foi utilizada a correção BSSE, com o método de *counterpoise* [50] dado pela equação:

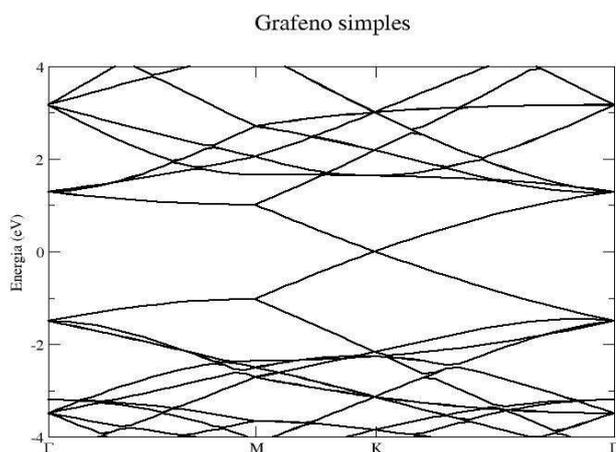
$$E_{Lig} = -\{E[Gr + X] - E[Gr_{ghost} + X] - E[Gr + X_{ghost}]\}, \quad (3.4)$$

onde  $Gr$  é o grafeno (mono ou bicamada) e  $X$  são os átomos que estão interagindo com os sistemas gráfiticos. O sub-índice *ghost* significa a ausência do átomo  $X$  ou do grafeno  $Gr$ , mas ainda com a utilização do seu conjunto de funções de base durante os cálculos. Para cada ligação foram analisadas três situações diferentes: com o átomo sobre um átomo de carbono, com o átomo sobre o centro do hexágono da rede, e com o átomo sobre uma ligação carbono-carbono. Inicialmente a estrutura de grafeno utilizada foi otimizada para se obter uma distância interatômica em torno de  $1,42 \text{ \AA}$ . A folha de grafeno foi modelada a partir da repetição de uma supercélula constituída de  $5 \times 5$  células primitivas de uma rede hexagonal bidimensional, ver Figura 3.7 (c). No caso do grafeno monocamada, a distância entre os planos de grafeno vizinhos foi de  $12,3 \text{ \AA}$ .

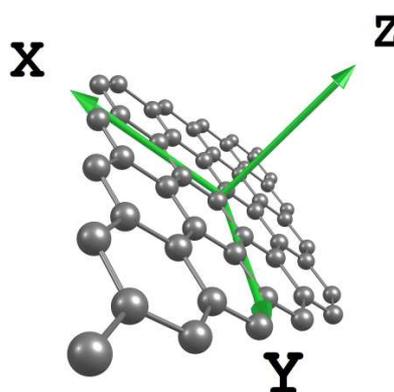
Na Figura 3.7 (a) mostramos a estrutura de bandas de energia nas direções de alta simetria  $\Gamma MK\Gamma$  da primeira zona de Brillouin para uma monocamada de grafeno (*single layer*). Podemos notar que a banda de condução e a banda de valência apresentam uma linearidade na região próxima à energia de Fermi, onde se tocam no ponto K (ponto de Dirac). Como elas se tocam apenas nesse ponto, isso confere ao grafeno puro o caráter de semicondutor de *gap* nulo. Nas Figuras

6.4.1 (b) e (c) mostramos a supercélula do grafeno vista em perspectiva e vista de cima, respectivamente. Essa supercélula foi utilizada para todos os cálculos posteriores.

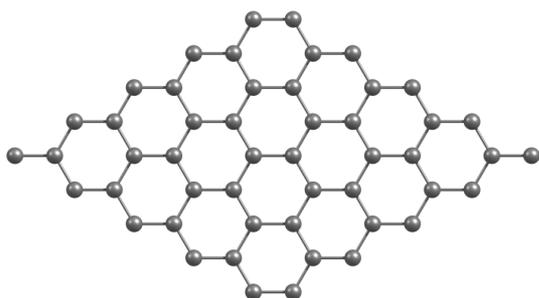
(a)



(b)



(c)

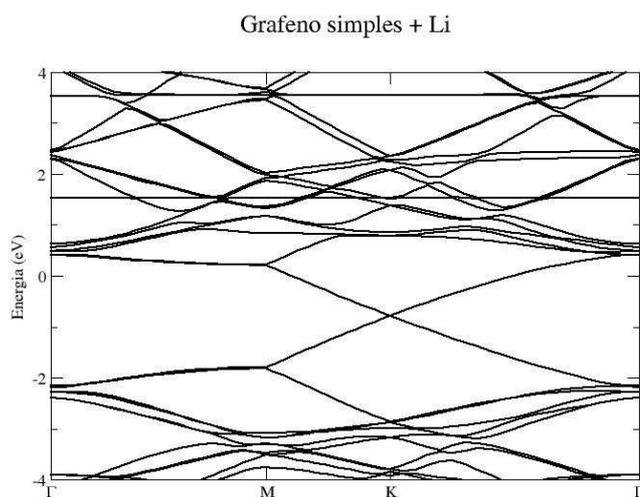


**Figura 3.7:** (a) Relação de dispersão dos elétrons ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin para uma folha de grafeno simples, onde 0 eV é a energia de Fermi. (b) Supercélula do grafeno vista em perspectiva. (c) Supercélula do grafeno vista de cima.

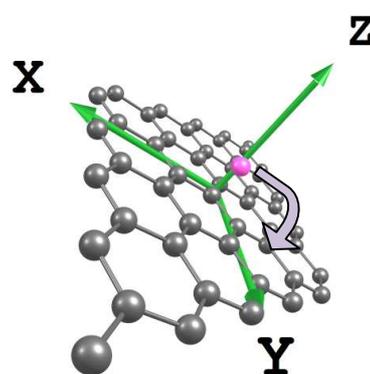
Discutiremos a seguir a estrutura de bandas de energia para o grafeno quando este está interagindo com um átomo de metal alcalino, Li, Na e K. Para esses cálculos, o átomo adsorvido foi posicionado sobre o centro dos hexágonos da estrutura de grafeno. Esse sítio foi escolhido por esse tipo de ligação demonstrar uma maior estabilidade para o caso de ligações do grafeno com átomos de metais

alcalinos [51]. Como esses átomos pertencem ao grupo 1A da tabela periódica, eles tendem a transferir cargas para a camada de grafeno, o que ocasiona nas bandas um deslocamento para baixo em relação à energia de Fermi, de cerca de 0,8 eV, formando o sistema dopado com buracos.

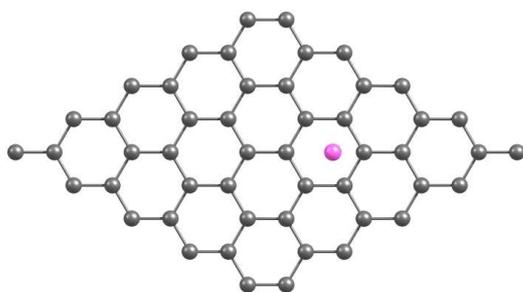
(a)



(b)



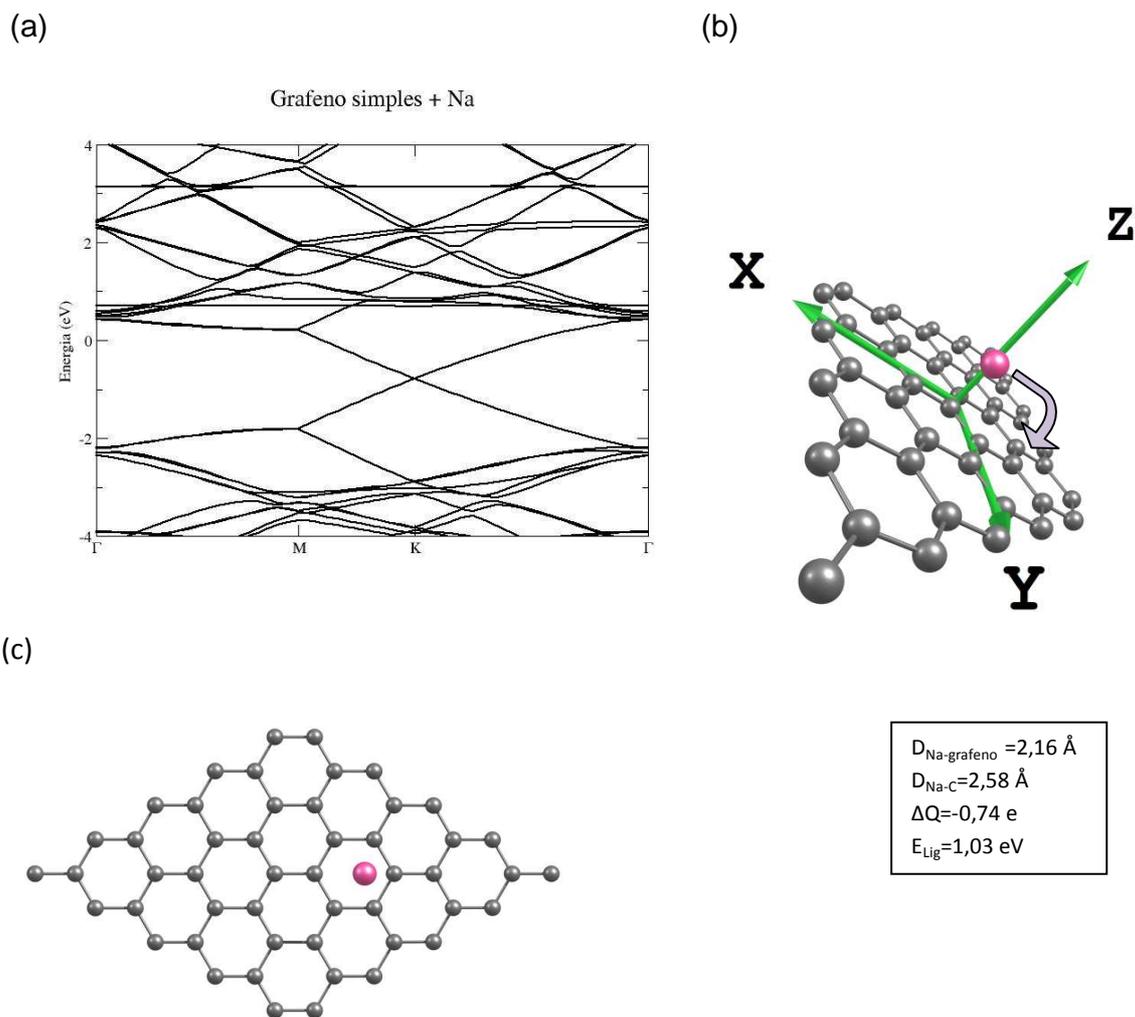
(c)



$D_{\text{Li-grafeno}}=1,79 \text{ \AA}$
$D_{\text{Li-C}}=2,25 \text{ \AA}$
$\Delta Q=-0,65 e$
$E_{\text{Lig}}=1,47 \text{ eV}$

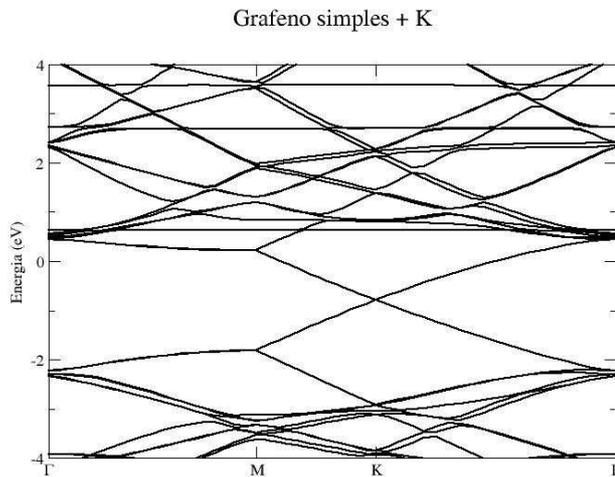
**Figura 3.8:** (a) Relação de dispersão dos elétrons ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin para uma folha de grafeno simples interagindo com um átomo de lítio, onde 0 eV é a energia de Fermi. (b) Supercélula do grafeno interagindo com um átomo de lítio, vista em perspectiva. A seta mostra o sentido da transferência de carga. (c) Supercélula do grafeno interagindo com um átomo de lítio, vista de cima.

Com esse deslocamento a superfície de Fermi deixou de ser formada por um único ponto, e por isso diz-se que o grafeno deixou de ser um semicondutor de *gap* nulo para se tornar um material com característica de metal.

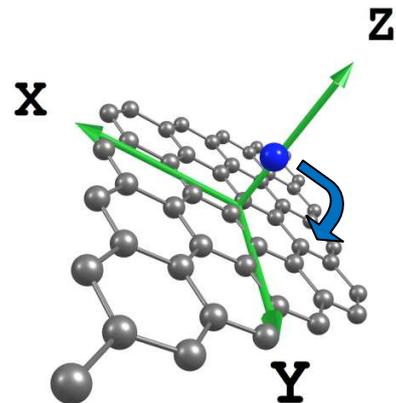


**Figura 3.9:** (a) Relação de dispersão dos elétrons ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin para uma folha de grafeno simples interagindo com um átomo de sódio, onde 0 eV é a energia de Fermi. (b) Supercélula do grafeno interagindo com um átomo de sódio, vista em perspectiva. A seta mostra o sentido da transferência de carga. (c) A mesma interação, vista de cima.

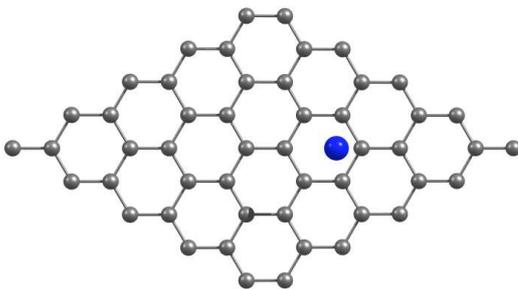
(a)



(b)



(c)



$D_{K\text{-grafeno}} = 2,59 \text{ \AA}$
$D_{K\text{-C}} = 2,98 \text{ \AA}$
$\Delta Q = -0,85 e$
$E_{\text{Lig}} = 1,32 \text{ eV}$

**Figura 3.10:** (a) Relação de dispersão dos elétrons ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin para uma folha de grafeno simples interagindo com um átomo de potássio, onde 0 eV é a energia de Fermi. (b) Supercélula do grafeno interagindo com um átomo de potássio, vista em perspectiva. A seta mostra o sentido da transferência de carga. (c) O mesmo sistema, visto de cima.

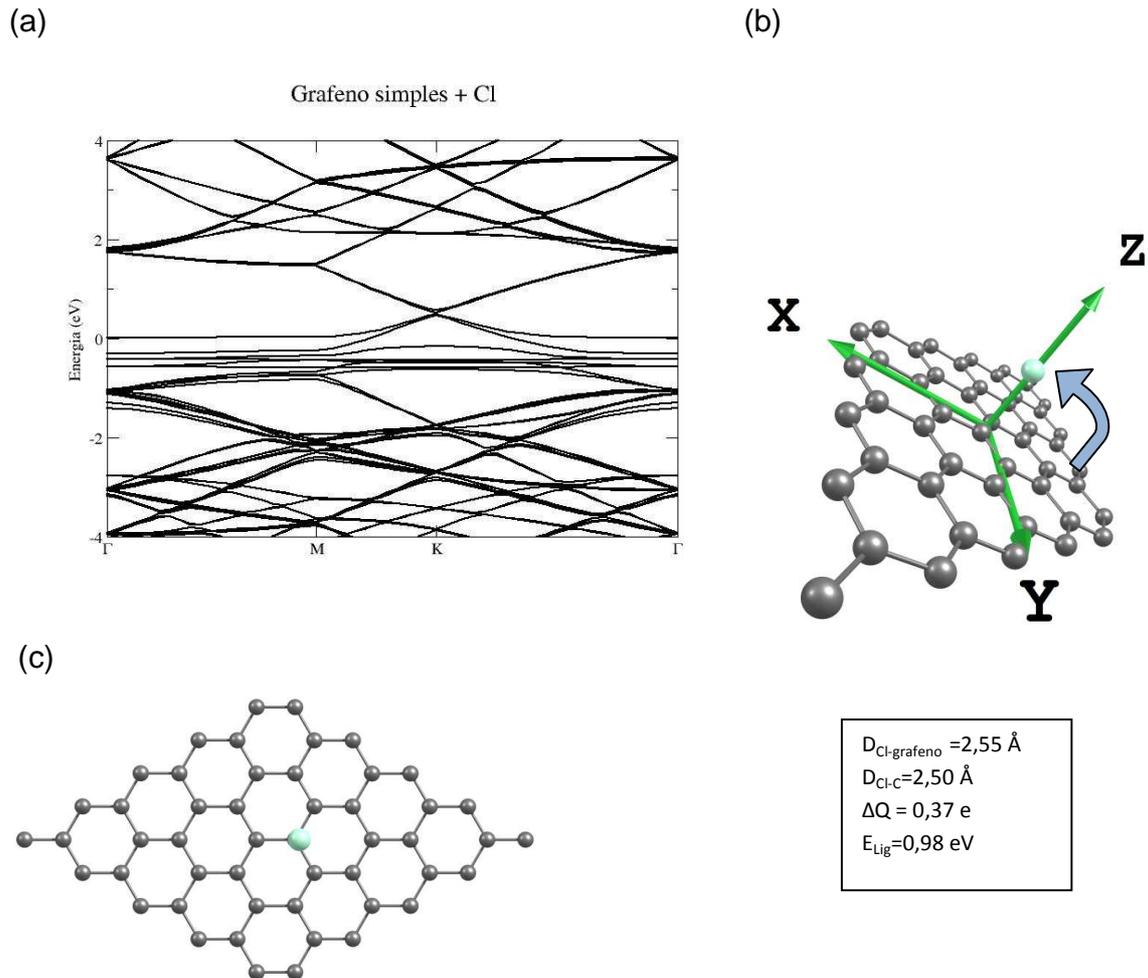
Observamos também o surgimento de níveis de energia não dispersivos um pouco acima da energia de Fermi. Esses níveis correspondem a estados localizados no átomo do metal alcalino. Essa interpretação foi previamente confirmada observando a densidade de estados projetada (PDOS) sobre esses átomos [48], indicando uma fraca rehibridização dos átomos.

Mostramos também a supercélula do sistema grafeno+átomo, tanto em perspectiva como vista de cima. Nessas figuras incluímos os valores obtidos para a distância entre o átomo adsorvido e a folha de grafeno ( $D_{\text{átomo-grafeno}}$ ); a distância entre o átomo adsorvido e o átomo de carbono mais próximo ( $D_{\text{átomo-C}}$ ); a transferência de carga entre o átomo adsorvido e o grafeno ( $\Delta Q$ ), que é negativa no caso dos átomos de metais alcalinos, pelo fato deles perderem carga para o grafeno, e positiva no caso dos átomos do grupo dos halogênios, pelo fato deles ganharem carga da camada de grafeno; e por último, o valor da energia de ligação ( $E_{\text{Lig}}$ ) necessária para formar a estrutura grafeno+átomo.

É importante perceber que mesmo com a interação com o átomo dopante, não é observado um *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução. Isso ocorre devido ao fato desse átomo de Li estar localizado na região central do hexágono da estrutura do grafeno, de modo que a simetria entre os átomos A e B na rede cristalina do grafeno é mantida.

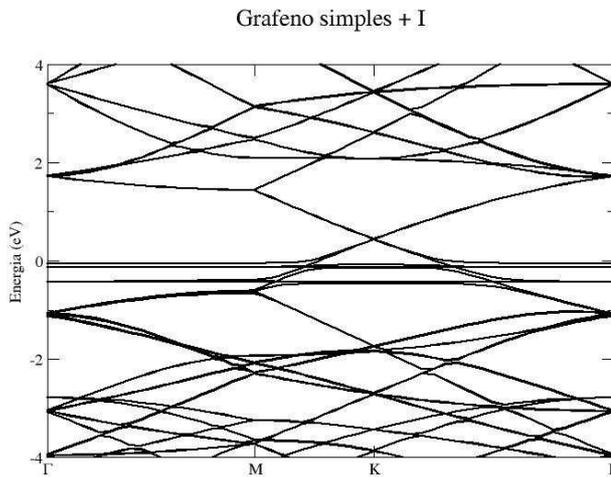
É importante aproveitar essa oportunidade para comparar os resultados obtidos por J. J. Alves com outros resultados da literatura. Por exemplo, na interação entre o átomo de potássio K e o grafeno monocamada, ver Fig. 3.10, foi encontrada uma energia de ligação  $E_{\text{Lig}}$  de 1,32 eV, que é próximo do valor encontrado por Lugo-Solis *et al.* [16], que foi de 1,24 eV para uma supercélula contendo 64 átomos de carbono, e levando em consideração a polarização de spin. A distância entre o átomo de potássio e o grafeno obtida nesse caso foi de 4,74 Å, que é uma distância bem superior à encontrada por J. J. Alves, que foi de 2,59 Å. E a transferência de cargas calculada por Lugo-Solis (0,69 e) foi também inferior à obtida por J. J. Alves (0,85 e). Esses resultados indicam que a polarização de spin dificulta a interação entre os átomos de potássio e o grafeno de modo que ao não se considerar a polarização de spin, se está superestimando a interação entre o átomo de potássio e o grafeno. No entanto, é importante salientar que no trabalho

de Lugo-Solis foram realizados também cálculos sem polarização de spin, o que resultou em uma energia de ligação de 1,37 eV, que está mais próxima do valor obtido por J. J. Alves. Conclui-se então que será necessária uma pesquisa mais detalhada, incluindo a polarização de spin, de modo a determinar os reais efeitos da interação entre esses dois materiais.

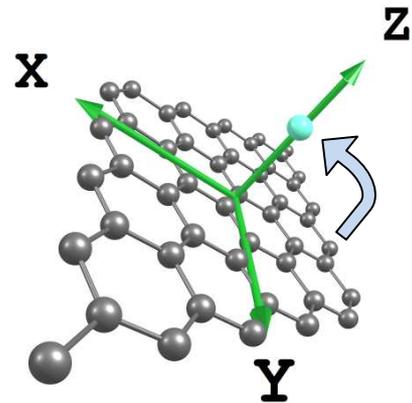


**Figura 3.11:** (a) Relação de dispersão dos elétrons ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin para uma folha de grafeno simples interagindo com um átomo de cloro, onde 0 eV é a energia de Fermi. (b) Supercélula do grafeno interagindo com um átomo de cloro, vista em perspectiva. A seta indica o sentido da transferência de carga. (c) A mesma interação, vista de cima.

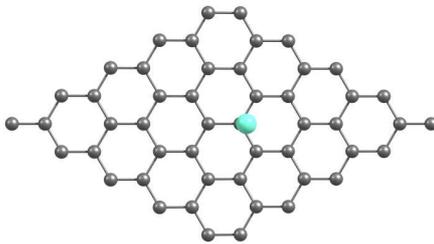
(a)



(b)



(c)



$D_{I-\text{grafeno}} = 3,10 \text{ \AA}$
$D_{I-C} = 3,24 \text{ \AA}$
$\Delta Q = 0,27 \text{ e}$
$E_{\text{Lig}} = 0,42 \text{ eV}$

**Figura 3.12:** (a) Relação de dispersão dos elétrons ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin para uma folha de grafeno simples interagindo com um átomo de iodo, onde 0 eV é a energia de Fermi. (b) Supercélula do grafeno interagindo com um átomo de iodo, vista em perspectiva. A seta indica o sentido da transferência de carga. (c) A mesma interação vista de cima.

Podemos ver nas Figuras 3.11 e 3.12 a estrutura de bandas de energia para o grafeno associado a átomos do grupo dos halogênios, Cl e I, respectivamente. Ambos situados sobre um dos átomos de carbono da estrutura de grafeno. Essa geometria foi escolhida por demonstrar uma maior estabilidade no caso de

ligações do grafeno com átomos halogênios. Como esses átomos pertencem ao grupo 7A da tabela periódica, eles tendem a ganhar carga do grafeno, populando assim os estados na banda de condução. O que, nesse caso, ocasiona um deslocamento das bandas para cima da energia de Fermi, formando o sistema dopado com elétrons.

Para o caso do cloro, há a presença de quatro níveis de energia localizados, acima e três abaixo, localizados em 0,3, 0,4 e 0,5 eV. Para o iodo, há a presença de 3 níveis localizados de energia, dois muito próximos um ao outro e logo abaixo da energia de Fermi, e outro 0,4 eV abaixo dela. Esses níveis correspondem a estados localizados nos átomos de cloro e iodo. Um resultado interessante é o de que o *gap* de energia gerado entre as bandas de valência e condução do grafeno devido à interação com os átomos de cloro e iodo foram muito pequenos. Como esses átomos estão posicionados diretamente acima de um dos átomos de carbono, então é de se esperar que a interação dos mesmos com o grafeno quebre a simetria entre os átomos A e B da rede cristalina do grafeno, o que geralmente tem como efeito principal a abertura do *gap*. No entanto, nota-se que esse efeito não ocorreu. Isso indica que a interação desses átomos com o grafeno se dá de forma a não perturbar o estado de hibridização dos átomos de carbono, ou seja, através de uma ligação intrinsecamente iônica.

As distâncias entre o átomo adsorvido e o grafeno, além da carga de Mülliken transferida do átomo para o grafeno e a energia de ligação para cada um dos sistemas apresentados estão listadas na Tabela I. Observa-se nessa tabela que, dentre os metais alcalinos o potássio é o que transfere uma maior quantidade de cargas (0,85 e) para o grafeno, apesar de ter uma ligação relativamente mais fraca (1,32 eV). Por outro lado, o lítio transfere uma quantidade menor de cargas (0,65 e), mas tem uma energia de ligação superior (1,47 eV). Por fim, o sódio foi o que interagiu mais fracamente com o grafeno, com uma energia de ligação de 1,03 eV, apesar de realizar uma transferência de cargas de magnitude intermediária.

**Tabela I:** Distâncias entre o átomo adsorvido e o plano do grafeno monocamada ( $D_{\text{átomo-grafeno}}$ ) e entre o átomo adsorvido e o átomo de carbono mais próximo ( $D_{\text{átomo-carbono}}$ ) para os diferentes sistemas. A variação da carga de Mülliken dos átomos adsorvidos ( $\Delta Q_{\text{átomo}}$ ) e a energia ligação ( $E_{\text{Lig}}$ ) são mostradas para cada caso.

MONOCAMADA	$D_{\text{átomo-grafeno}}(\text{Å})$	$D_{\text{átomo-carbono}}(\text{Å})$	$\Delta Q_{\text{átomo}}(e)$	$E_{\text{Lig}}(\text{eV})$
Li+Grafeno	1,79	2,25	-0,65	1,47
Na+Grafeno	2,16	2,58	-0,74	1,03
K+Grafeno	2,59	2,98	-0,85	1,32
Cl+Grafeno	2,55	2,50	0,37	0,98
I+Grafeno	3,10	3,24	0,27	0,42

No caso dos halogênios, a maior transferência de cargas e a maior energia de ligação foram obtidas para o átomo de cloro (0,37 e e 0,98 eV, respectivamente) indicando que esse átomo adsorve mais facilmente no grafeno.

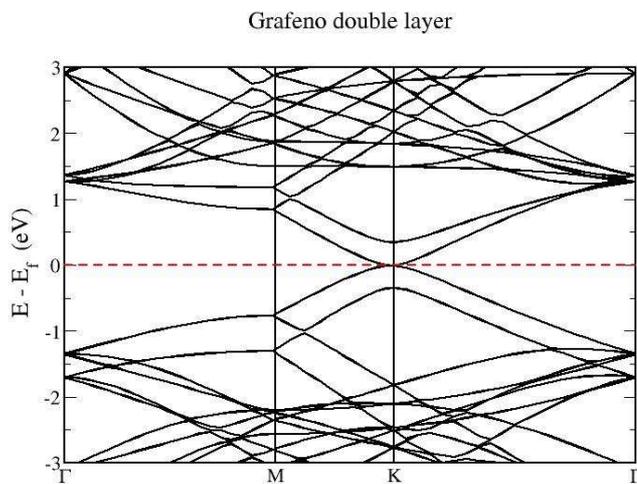
## 4. Resultados

De modo similar ao que foi feito para a monocamada de grafeno, estudamos a interação entre os átomos de metais alcalinos e halogênios e a bicamada de grafeno. Para melhor compreendermos os efeitos da adsorção desses átomos na estrutura da bicamada, mostramos na Fig. 4.1 (a) a estrutura de bandas de energia para as regiões de alta simetria  $\Gamma$ MK $\Gamma$  do grafeno *double layer* (bicamada). Podemos notar que a banda de condução e a banda de valência não apresentam mais uma linearidade na região próxima à energia de Fermi (linha tracejada em vermelho), onde as mesmas se tocam no ponto K. Isso significa que na bicamada de grafeno os elétrons de condução se comportam como partículas massivas, ao contrário do que ocorre na monocamada de grafeno. Como elas ainda se tocam em apenas um ponto na energia de Fermi, essa estrutura ainda é considerada por muitos como sendo um semicondutor de *gap* nulo, e não um material metálico. No entanto, é importante salientar que, ao contrário da monocamada de grafeno, a densidade de estados eletrônicos na energia de Fermi da bicamada não é nula, de modo que mesmo à temperatura  $T=0K$  esse material apresenta uma condutividade finita. Para uma melhor visualização da estrutura, mostramos nas Figs. 4.1 (b) e (c), imagens da supercélula utilizada para os cálculos a partir de duas perspectivas diferentes. Nas Figs. 4.2 (a), 4.3 (a) e 4.4 (a), mostramos a estrutura de bandas para o grafeno bicamada, dessa vez associado a um átomo de metal alcalino Li, Na e K, respectivamente, situado sobre um dos hexágonos de uma das folhas da estrutura. Devido à simetria do grafeno, as duas folhas são absolutamente equivalentes, de modo que a escolha da folha na qual o átomo dopante é colocado, é arbitrária.

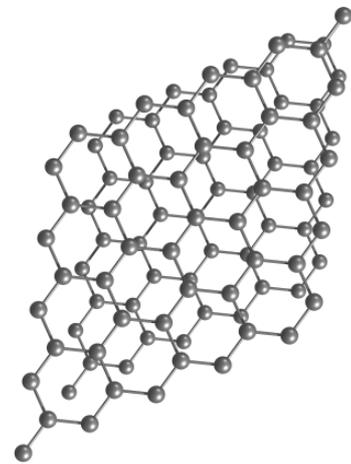
Da mesma forma que aconteceu para a monocamada de grafeno, os átomos da família dos metais alcalinos mostraram uma tendência de fornecer carga para o grafeno, populando a banda de condução do mesmo. Isso resulta em um

deslocamento da energia de Fermi para cima do ponto onde as bandas se tocavam. Observou-se em todos os casos a abertura de um *gap* de energia entre as bandas de valência e condução originais do grafeno. No entanto, com o deslocamento da energia de Fermi, as bandas de condução foram populadas de modo que o grafeno bicamada não perdeu a sua capacidade de conduzir elétrons, ficando dopado com elétrons.

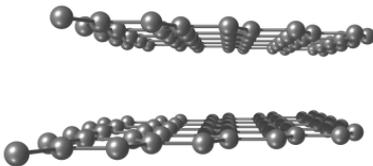
(a)



(b)

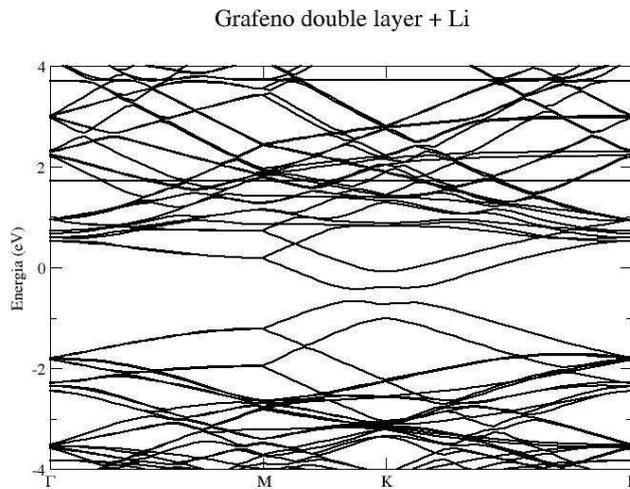


(c)

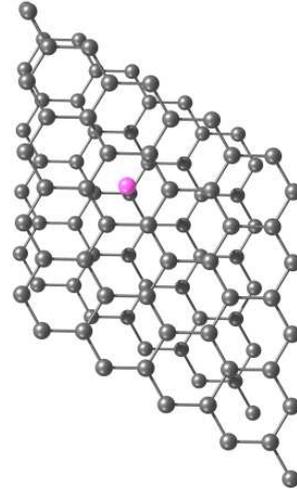


**Figura 4.1:** (a) Relação de dispersão dos elétrons ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin para o grafeno *double layer*, onde 0 eV é a energia de Fermi. (b) Supercélula do grafeno *double layer* vista de cima. (c) A mesma supercélula vista em perspectiva.

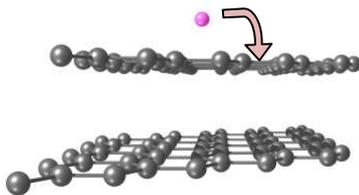
(a)



(b)



(c)



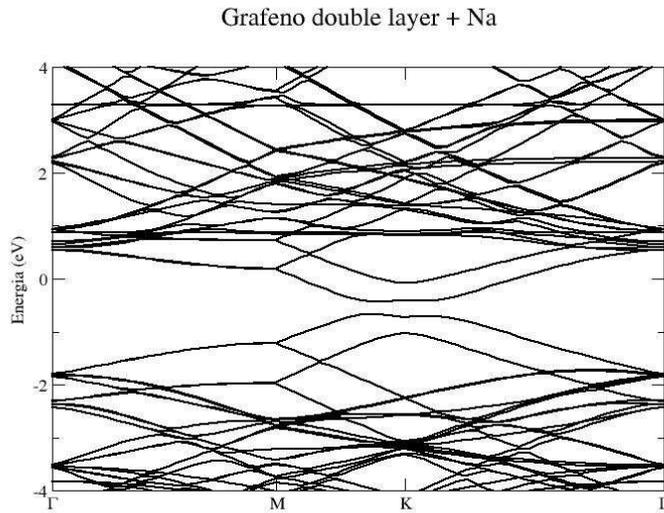
$D_{\text{Li-grafeno}} = 1,72 \text{ \AA}$
$D_{\text{Li-C}} = -2,25 \text{ \AA}$
$\Delta Q = -0,69 e$
$E_{\text{Lig}} = 1,59 \text{ eV}$

**Figura 4.2:** (a) Relação de dispersão dos elétrons ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin para o grafeno *double layer* interagindo com um átomo de lítio, onde 0 eV é a energia de Fermi. (b) Supercélula do grafeno *double layer* interagindo com um átomo de lítio, vista de cima. (c) A mesma interação vista em perspectiva. A seta mostra o sentido da transferência de carga.

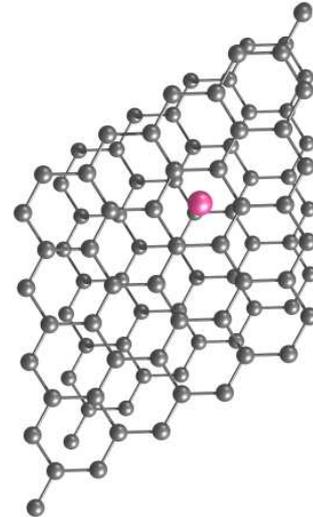
Comparando os resultados da interação entre os diferentes átomos alcalinos e o grafeno bicamada (listados na Tabela II), nota-se que novamente a interação mais forte é observada para o caso do lítio, que apresentou uma energia de ligação de 1,59 eV, seguida do potássio (1,52 eV) e do sódio (1,22 eV). Percebe-se então que, da mesma maneira que no caso da monocamada de grafeno, a sequência de energia de ligação não se mostrou diretamente dependente do número atômico, ao contrário da magnitude da carga transferida, que é proporcional ao número atômico e à distância entre o átomo dopante e o plano de grafeno, que decresce

com o aumento do número atômico do metal.

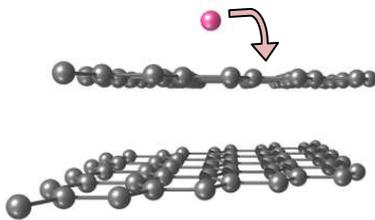
(a)



(b)



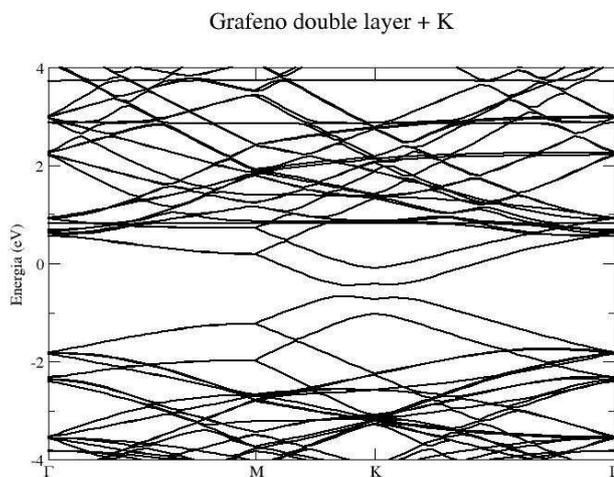
(c)



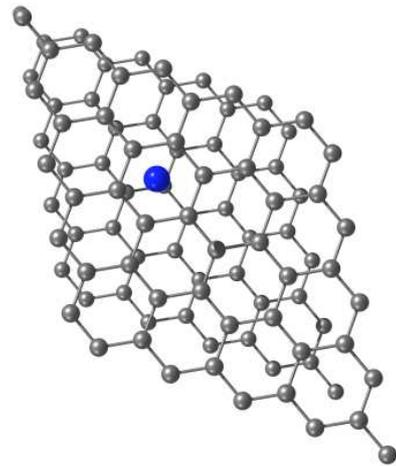
$D_{\text{Na-grafeno}} = 2,12 \text{ \AA}$
$D_{\text{Na-C}} = 2,59 \text{ \AA}$
$\Delta Q = -0,76 e$
$E_{\text{Lig}} = 1,22 \text{ eV}$

**Figura 4.3:** (a) Relação de dispersão dos elétrons ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin para o grafeno *double layer* interagindo com um átomo de sódio, onde 0 eV é a energia de Fermi. (b) Supercélula do grafeno *double layer* interagindo com um átomo de sódio, vista de cima. (c) A mesma interação vista em perspectiva. A seta indica o sentido da transferência de carga.

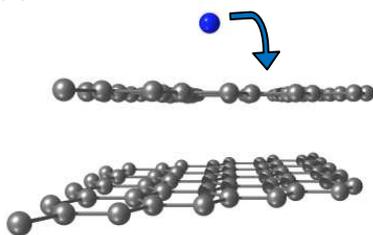
(a)



(b)



(c)

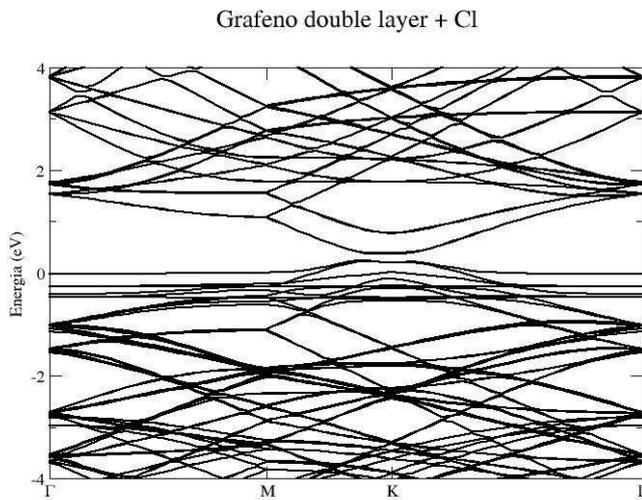


$D_{K-\text{grafeno}} = 2,57 \text{ \AA}$
$D_{K-C} = 2,99 \text{ \AA}$
$\Delta Q = -0,87 e$
$E_{\text{Lig}} = 1,52 \text{ eV}$

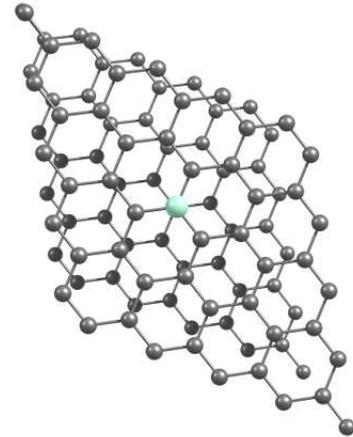
**Figura 4.4:** (a) Relação de dispersão dos elétrons ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin para o grafeno *double layer* interagindo com um átomo de potássio, onde 0 eV é a energia de Fermi. (b) Supercélula do grafeno *double layer* interagindo com um átomo de potássio, vista de cima. (c) A mesma interação vista em perspectiva. A seta indica o sentido da transferência de carga.

Os gráficos mostrando a estrutura de bandas de energia para a bicamada de grafeno associada aos átomos do grupo dos halogênios Cl e I, são mostrados nas Figs. 4.5 e 4.6, respectivamente.

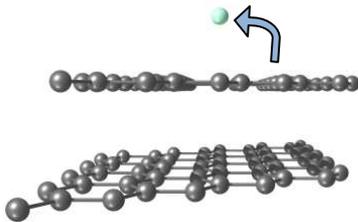
(a)



(b)



(c)

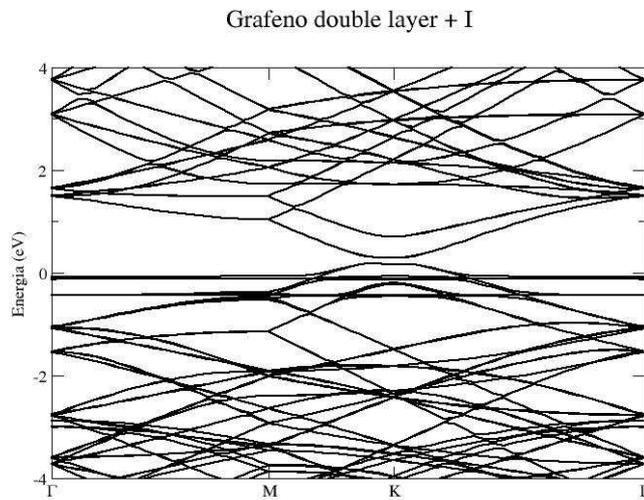


$D_{\text{Cl-grafeno}} = 2,71 \text{ \AA}$
$D_{\text{Cl-C}} = 2,67 \text{ \AA}$
$\Delta Q = 0,38 e$
$E_{\text{Lig}} = 0,93 \text{ eV}$

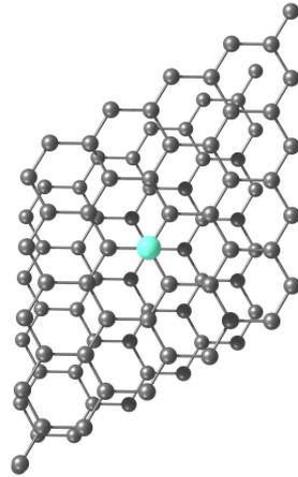
**Figura 4.5:** (a) Relação de dispersão dos elétrons ao longo das direções de alta simetria na primeira zona Brillouin para o grafeno *double layer* interagindo com um átomo de cloro, onde 0 eV é a energia de Fermi. (b) Supercélula do grafeno *double layer* interagindo com um átomo de cloro, vista de cima. (c) A mesma interação vista em perspectiva. A seta indica o sentido da transferência de carga.

Assim como no caso da monocamada, os átomos dos halogênios foram situados sobre um dos átomos de carbono do hexágono de uma das folhas de grafeno (ver Figs. 4.5 (b), 4.5 (c) e 4.6 (b), 4.6 (c)). Esses átomos, pertencendo ao grupo 7A da tabela periódica, tendem a receber carga do grafeno, depopulando assim a sua banda de valência, o que é verificado por um deslocamento das bandas de valência e de condução para cima, em relação à energia de Fermi.

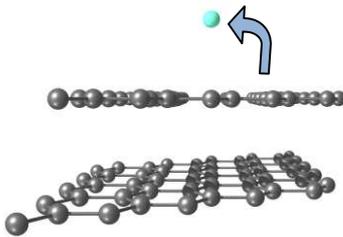
(a)



(b)



(c)



$D_{I\text{-grafeno}} = 3,30 \text{ \AA}$ $D_{I\text{-C}} = 3,33 \text{ \AA}$ $\Delta Q = 0,28 e$ $E_{\text{Lig}} = 0,47 \text{ eV}$
---

**Figura 4.6:** (a) Relação de dispersão dos elétrons ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin para o grafeno *double layer* interagindo com um átomo de iodo, onde 0 eV é a energia de Fermi. (b) Supercélula do grafeno *double layer* interagindo com um átomo de iodo, vista de cima. (c) A mesma interação vista em perspectiva. A seta indica o sentido da transferência de carga.

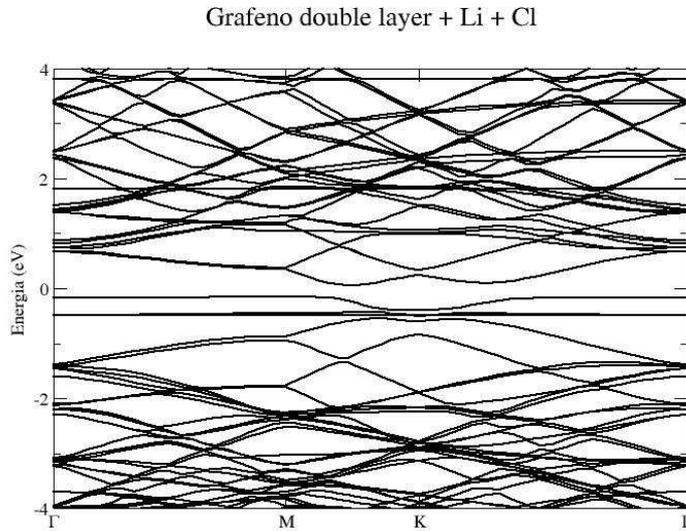
No caso dos halogênios, o cloro apresentou uma energia de ligação maior (0,93 eV) do que a do iodo (0,47 eV), indicando uma interação mais forte entre o primeiro átomo e a bicamada de grafeno. Essa tendência foi acompanhada pela carga transferida do grafeno para o átomo dopante, que diminuiu de 0,38e no caso do átomo de cloro, e de 0,28e no caso do átomo de iodo.

Comparando os sistemas formados pelo grafeno monocamada e bicamada, observamos que a distância entre os átomos de metais alcalinos e o grafeno praticamente não se modificou. No entanto, no caso dos halogênios, vemos que essa distância é menor quando o átomo adsorvido interage com o grafeno monocamada, do que quando ele interage com o grafeno bicamada. No caso do Cl, o aumento da distância foi acompanhado de uma diminuição na energia de ligação, o que implica que a interação entre o Cl e o grafeno bicamada é menor do que no caso da monocamada. Já para o iodo, a distância aumenta, mas a energia de ligação também aumenta, indicando uma interação mais forte com a bicamada.

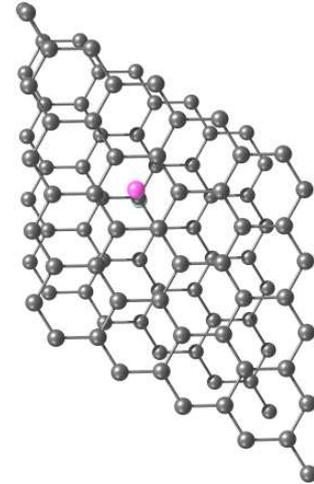
Também podemos observar que a quantidade de carga transferida é maior nos sistemas formados pelo grafeno bicamada do que nos sistemas formados pelo grafeno monocamada. Isso também se deve ao fato de que os átomos adsorvidos passam a interagir com um número maior de átomos de carbono presente no grafeno bicamada, trocando com eles uma maior quantidade de carga eletrônica.

Nota-se então que a interação do grafeno bicamada tanto com átomos da família dos metais alcalinos como da família dos halogênios é capaz de abrir um *gap* na sua estrutura eletrônica. No entanto, em ambos os casos a transferência de cargas popula a banda de condução (alcalinos) ou depopula a banda de valência, de modo que a propriedade de condução desses materiais não fica prejudicada. Para que o grafeno bicamada seja utilizado em dispositivos eletrônicos é necessário que ele se comporte como um semicondutor com *gap* finito. Para que isso ocorra, é necessário que se diminua a transferência de cargas entre o grafeno e o átomo dopante, ou que se retire parte da carga inclusa. Uma maneira de fazer isso, é fazer com que o grafeno bicamada interaja com dois átomos, um da família dos metais alcalinos e outro da família dos halogênios.

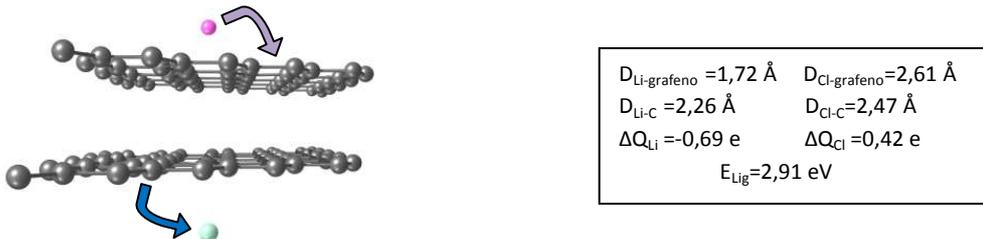
(a)



(b)



(c)



**Figura 4.7:** (a) Relação de dispersão dos elétrons ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin para o grafeno *double layer* interagindo com os átomos de lítio e de cloro, onde 0 eV é a energia de Fermi. (b) Supercélula do grafeno *double layer* interagindo com os átomos de lítio e de cloro, vista de cima. (c) A mesma interação vista em perspectiva. As setas indicam o sentido da transferência de carga.

Para verificar se essa interação pode resultar em um semicondutor de *gap* finito, realizamos os cálculos de DFT usando um átomo de lítio (Li) para o metal alcalino, que está situado sobre uma camada da molécula, e um átomo de cloro (Cl) para o halogênio, situado sobre a outra camada. Esses átomos foram escolhidos por serem os que interagem de forma mais significativa com a bicamada de grafeno

dentre os átomos de suas respectivas famílias.

**Tabela II:** Distâncias entre o átomo adsorvido e o plano de grafeno bicamada ( $D_{\text{átomo-grafeno}}$ ) e entre o átomo adsorvido e o átomo de carbono mais próximo ( $D_{\text{átomo-carbono}}$ ) para os diferentes sistemas. A variação da carga de Mülliken dos átomos adsorvidos ( $\Delta Q_{\text{átomo}}$ ) e a energia ligação ( $E_{\text{Lig}}$ ) são mostradas para cada caso.

BICAMADA	$D_{\text{átomo-grafeno}}(\text{Å})$	$D_{\text{átomo-carbono}}(\text{Å})$	$\Delta Q_{\text{átomo}}(e)$	$E_{\text{Lig}}(\text{eV})$
Li+Grafeno	1,72	2,25	-0,69	1,59
Na+Grafeno	2,12	2,59	-0,76	1,22
K+Grafeno	2,57	2,99	-0,87	1,52
Cl+Grafeno	2,71	2,67	0,38	0,93
I+Grafeno	3,30	3,33	0,28	0,47
Li	1,72	2,26	-0,69	
Cl +Grafeno	2,61	2,47	0,42	2,91

Também podemos notar que a distância [Li] – [grafeno(BI)+Cl] permanece igual à distância [Li] – [grafeno(BI)], pelo motivo de não haver diferença na transferência de carga entre os dois casos; enquanto que a distância [Li+grafeno(BI)] – [Cl] é de 2,61 Å e a distância [Cl] – [grafeno(Bi)] é de 2,71 Å. Portanto, o átomo de cloro se aproxima mais do grafeno quando ele está interagindo também com o átomo de lítio, por causa da força de atração existente entre o cloro e o lítio.

Pelo gráfico da estrutura de bandas de energia, observamos que, como esperado, houve uma combinação dos efeitos separados de cada átomo sobre o grafeno. Enquanto a ligação com o átomo do metal alcalino (Li) desloca o gráfico para baixo em relação à energia de Fermi, a interação com o átomo do grupo dos halogênios (Cl) desloca o gráfico para cima em relação à energia de Fermi. De modo que o deslocamento resultante da energia de Fermi não é suficiente para que o mesmo saia da região do *gap* de energia, caracterizando o sistema como um semicondutor com um *gap* de aproximadamente 0,56 eV.

Pelos resultados podemos observar que a quantidade de carga perdida pelo átomo de lítio é superior à quantidade de carga ganha pelo átomo de cloro, o que implica que parte da carga perdida pelo lítio foi para o grafeno. Podemos ver que essa quantidade de carga que o lítio perdeu é a mesma de quando ele interagia com o grafeno bicamada sem estar ligado ao átomo de cloro. Já a quantidade de carga ganha pelo cloro é maior que a quantidade de carga que ele ganhava ligado ao grafeno bicamada sem estar interagindo com o lítio. Isso se deve ao fato dele ganhar as cargas provenientes do átomo de lítio, juntamente com as cargas do próprio grafeno.

## 5. Conclusões

No presente trabalho, mostramos um estudo sobre o grafeno quando este encontra-se dopado com átomos pertencentes ao grupo dos metais alcalinos e ao grupo dos halogênios. O estudo foi realizado tanto na monocamada de grafeno (formada por uma única camada de átomos de carbono) como na bicamada de grafeno (formada por dois planos de grafeno empilhados). Ambos os sistemas foram dopados com átomos de lítio (Li), sódio (Na), potássio (K), cloro (Cl) e iodo (I). Para estudar as interações entre esses átomos e o grafeno, utilizamos cálculos em DFT implementados no código SIESTA.

No caso da monocamada de grafeno interagindo com os átomos da família dos metais alcalinos, observou-se uma transferência de cargas do átomo dopante para o grafeno, provocando um deslocamento na energia de Fermi do grafeno para cima. Não houve, no entanto, abertura de um *gap* de energia. Dentre os metais alcalinos investigados o lítio foi o que interagiu mais fortemente com o grafeno enquanto a maior transferência de cargas foi no caso do potássio como átomo dopante. Dentre os halogênios estudados, o cloro apresentou uma maior interação com o grafeno, apresentando também uma maior capacidade de retirada de elétrons do grafeno.

Para a bicamada de grafeno, os resultados se mostraram, em geral, muito parecidos com os da monocamada, com o lítio e o cloro sendo os que mais interagem com o grafeno dentre os metais alcalinos e os halogênios, respectivamente. Diferentemente do caso do grafeno monocamada, no caso da bicamada de grafeno é observado o aparecimento de um *gap* de energia entre as bandas de valência e condução do grafeno, quando o mesmo interage com os

átomos dopantes. No entanto, a transferência de cargas causou um deslocamento da energia de Fermi para fora do *gap*, de modo que a propriedade de condução do grafeno bicamada não se modifica.

Finalizando, estudamos também a situação na qual o grafeno bicamada é exposto à interação com um átomo alcalino (Li) de um lado, e um halogênio (Cl) do outro, de forma a ter uma funcionalização assimétrica. Nesse caso, a maior parte da carga é transferida do átomo de lítio para o de cloro, de modo que pouca transferência de carga é direcionada para o grafeno. Assim, a energia de Fermi fica localizada dentro do *gap* de 0,56 eV criado pela interação do grafeno com os átomos. Mostrou-se assim, que é possível a formação de um sistema semiconductor para a utilização em dispositivos através da dopagem assimétrica. Os resultados apontam que a utilização dessa abordagem poderá também funcionar no caso de usar outras moléculas com caráter aceitador de um lado e caráter doador do outro.

## Bibliografia

- 1 - H. P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann, "Surface Properties of Extremely Thin Graphite Lamellae". *Proceedings of the Fifth Conference on Carbon*. Pergamon Press, London 1962.
- 2 - Michael Lucibella, *APS News*. **18**, 2 (2009).
- 3 - K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- 4 - P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review B* **136**, 864 (1964).
- 5 - W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review A* **140**, 1133 (1965).
- 6 - L. J. Sham, W. Kohn, *Physical Review* **145**, 561 (1966).
- 7 - M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76**, 6062 (1979).
- 8 - E. H. Lieb, *Int. J. Quantum Chem* **24**, 243 (1983).
- 9 - C. K. Yang, *Applied Physics Letters* **95**, 049901 (2009).
- 10 - H. Tachikawa, H. Kawabata, *Thin Solid Films* **518**, 873-876 (2009).
- 11 - H. Tachikawa, *J. Phys. Chem. A* **110**, 153 (2006).
- 12 - H. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* **125**, 133119 (2006).
- 13 - H. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* **125**, 144307 (2006).
- 14 - H. Tachikawa, H. Kawabata, *J. Phys. Chem. B* **112**, 7315 (2008).
- 15 - T. Iyama, H. Kawabata, H. Tachikawa, *Thin Solid Films* **516**, 2611 (2008).
- 16 - A. Lugo-Solis, I. Vasiliev, *Physical Review B* **76**, 235431 (2007).
- 17 - Y. Mao, G. M. Stocks, J. Zhong, *New Journal of Physics* **12**, 033046 (2010).
- 18 - I. Zanella, S. Guerini, S. B. Fagan, J. Mendes Filho, A. G. Souza Filho, *Physical Review B* **77**, 073404 (2008).
- 19 - P. A. Denis, *Chemical Physics Letters* **492**, 251-257 (2010).

- 20 - E. S. Kryachko, E. V. Ludeña, "Energy Density Functional Theory of Many-Electrons Systems", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.
- 21 - (a) L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 542 (1927). (b) E. Fermi, Rend. Accad. Lincei **6**, 602 (1927).
- 22 - J. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. **26**, 376 (1930).
- 23 - J. C. Slater, Physical Review **51**, 846 (1937).
- 24 - J. C. Slater, Physical Review **81**, 385 (1951).
- 25 - (a) J. C. Slater, Adv. in Quantum Chem. **6**, 1 (1972). (b) J. C. Slater. "The Calculation of Molecular Orbitals", John Wiley & Sons, New York, 1979.
- 26 - T. Ziegler, Chem. Rev. **91**, 651 (1991).
- 27 - J. P. Perdew, K. Burke, M. Erzenhof, Physical Review **77**, 3865 (1996) e **78**, 1396 (1997).
- 28 - C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Physical Review B **37**, 785 (1988) e A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- 29 - J. P. Perdew, Wang, Physical Review B **33**, 8800 (1986).
- 30 - J. P. Perdew, Physical Review B **33**, 8822 (1986).
- 31 - A. D. Becke, Physical Review A **38**, 3098 (1988).
- 32 - G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schluter, Physical Review B **26**, 4199–4228 (1982).
- 33 - N. Troullier, J. L. Martins, Physical Review B **43**, 8861–8869 (1991).
- 34 - A. Zunger, M. L. Cohen, Physical Review B **18**, 5449–5472 (1978).
- 35 - J. M. Soler et al, J. Phys.-Condes. Matter **14**, 2745–2779 (2002).
- 36 - D. M. Bylander, L. Kleinman, Physical Review B **36**, 3229–3236 (1987).
- 37 - H. P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, Pure and Applied Chemistry **66**, 1893 (1994).
- 38 - R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Physical properties of carbon nanotubes. Imperial College Press, 1998.
- 39 - Georgii G. Samsonidze, "Photophysics of Carbon Nanotubes", Tese (Doutorado). Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (2007).
- 40 - A. K. Geim, A. H. MacDonald, Physics Today **60**, 35–41 (2007).
- 41 - P. Sutter, Nature Materials **8**, 171 (2009).
- 42 - Li, Xuesong et al, Science **324**, 1312 (2009).

- 43 - Vincent C. Tung, Matthew J. Allen, Yang Yang, Richard B. Kaner, *Nature Nanotechnology* **4**, 25 (2009).
- 44 - G. S. Painter, D. E. Ellis, *Physical Review B* **1**, 4747 (1970).
- 45 - P. R. Wallace, *Physical Review* **71**, 622 (1947).
- 46 - C. L. Kane, *Nature* **438**, 168 (2005).
- 47 - M. Mucha-Kruczynski, E. McCann, V. I. Fal'ko, *Semicond. Sci. Technol.* **25**, 033001 (2010).
- 48 - José Júnior Alves da Silva (J. J. Alves). "Adsorção de átomos alcalinos e halogênios em uma superfície de grafeno: um estudo de primeiros princípios". Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (2008).
- 49 - J. P. Perdew, A. Zunger, *Physical Review B* **23**, 5048–5079 (1981).
- 50 - F. B. Van Duijneveldt, J. G. C. M. Van Duijneveldt-van de Rijdt, J. H. Van Lenthe, *Chemical Reviews* **94**, 1873–1885 (1994).
- 51 - M. Khantha et al, *Physical Review B* **70**, 125422 (2004).



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)