



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Marcella Loyola Xavier

**Estudo teórico do armazenamento de H_2 em
diferentes direções cristalográficas do
 α -Germânio bidimensional**

Vitória, ES

2023

Marcella Loyola Xavier

**Estudo teórico do armazenamento de H₂ em diferentes
direções cristalográficas do α -Germânio bidimensional**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Física, na área de Física da Matéria Condensada.

Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

Centro de Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação em Física - PPGFis

Orientador: Prof. Dr. Wendel Silva Paz

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Gonçalves Menezes

Vitória, ES

2023

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

X3e Xavier, Marcella Loyola, 1996-
Estudo teórico do armazenamento de H₂ em diferentes direções cristalográficas do alfa-Germânio bidimensional / Marcella Loyola Xavier. - 2023.
71 f. : il.

Orientador: Wendel Silva Paz.
Coorientador: Marcos Gonçalves Menezes.
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Materiais bidimensionais. 2. Nanocamadas de alfa Germânio. 3. Armazenamento de H₂. 4. Energia de adsorção. I. Paz, Wendel Silva. II. Menezes, Marcos Gonçalves. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 53



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

“Estudo teórico do armazenamento de H₂ em diferentes direções cristalográficas do alfa-Germânio bidimensional (2D-alfa-Ge)”

Marcella Loyola Xavier

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, por videoconferência, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada por:

Prof. Dr. Marcos Gonçalves Menezes
(Coorientador - Stanford University/UFRJ)

Prof. Dr. Wendel Silva Paz
(Orientador - PPGFis)

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas
(PPGFIS/UFES)

Prof. Dr. Fernando Néspoli Nassar Pansini
(PPGFis/UFES)

Vitória-ES, 27 de março de 2023





233ª Defesa Marcella Loyola Xavier - Ata de Submissão (3)

Data e Hora de Criação: 11/04/2023 às 15:12:28

Documentos que originaram esse envelope:

- 233ª Defesa Marcella Loyola Xavier - Ata de Submissão (3).pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- 233ª Defesa Marcella Loyola Xavier - Ata de Aprovação (4).pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: ae25b5168d0ae2b836e7e3d5d6a7eddadcce67ebbe70d578da6ddb00b2d60d6

[SHA512]: 17fce26bb2b6f40f675fac4a6408cac86693deaed790e4526b610ae2143785b0298d4663eea87d8dcfd2e4e746cf80c26cb1b6736ab97674cc11962508372d7

Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



ASSINADO - Fernando (fernando.pansini@ufes.br)

Data/Hora: 11/04/2023 - 15:21:45, IP: 200.137.65.102

[SHA256]: 63829fb89e881f95e84204a98bbc587515d02068b0beabed2f42ad230f128ccf



ASSINADO - Jair (jairccfreitas@yahoo.com.br)

Data/Hora: 11/04/2023 - 16:17:54, IP: 200.137.65.102

[SHA256]: 56c44b1178ffefb5879a9b977beeb46d8f44615e11a4f94d97eb6a903163fb8d



ASSINADO - Marcos (rocket162@gmail.com)

Data/Hora: 11/04/2023 - 16:27:43, IP: 171.66.13.90, Geolocalização: [37.4267454, -122.17339]

[SHA256]: 79169507811f3c897f7a95facc70ec5ae3eb5552e2ab5fc2f3fd3e0d301c3f62



ASSINADO - Wendel Silva Paz (wendel.paz@ufes.br)

Data/Hora: 11/04/2023 - 16:33:36, IP: 200.137.65.104, Geolocalização: [-20.277754, -40.299758]

[SHA256]: 7491e406149d7990cc93c55aec9537222234f3d0d01fbf1e49a46fb793bcb8

Histórico de eventos registrados neste envelope

- 11/04/2023 16:33:36 - Envelope finalizado por wendel.paz@ufes.br, IP 200.137.65.104
- 11/04/2023 16:33:36 - Assinatura realizada por wendel.paz@ufes.br, IP 200.137.65.104
- 11/04/2023 16:33:13 - Envelope visualizado por wendel.paz@ufes.br, IP 200.137.65.104
- 11/04/2023 16:27:43 - Assinatura realizada por rocket162@gmail.com, IP 171.66.13.90
- 11/04/2023 16:27:34 - Envelope visualizado por rocket162@gmail.com, IP 171.66.13.90
- 11/04/2023 16:17:54 - Assinatura realizada por jairccfreitas@yahoo.com.br, IP 200.137.65.102
- 11/04/2023 16:17:34 - Envelope visualizado por jairccfreitas@yahoo.com.br, IP 200.137.65.102
- 11/04/2023 16:17:34 - Envelope visualizado por jairccfreitas@yahoo.com.br, IP 200.137.65.102
- 11/04/2023 15:21:45 - Assinatura realizada por fernando.pansini@ufes.br, IP 200.137.65.102
- 11/04/2023 15:15:51 - Envelope registrado na Blockchain por wendel.paz@ufes.br, IP 200.137.65.104
- 11/04/2023 15:15:50 - Envelope encaminhado para assinaturas por wendel.paz@ufes.br, IP 200.137.65.104
- 11/04/2023 15:12:30 - Envelope criado por wendel.paz@ufes.br, IP 200.137.65.104

*Dedico o presente trabalho à minha sobrinha, Maria Flor. É um prazer dividir o mundo
com você.*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a meus pais, Patrícia e Vilson, e minha irmã, Michelle, pela presença em todo o caminho percorrido até aqui. Obrigada por confiarem em mim e por me encorajarem a seguir.

Agradeço à minha sobrinha, Maria Flor, por trazer alegria e autenticidade para os meus dias. Que a sua infância seja um lugar de conforto para você como a minha é para mim.

Agradeço ao meu companheiro, Thiago, por todo o amor, carinho e suporte, pelas palavras sempre tão gentis e por dividir seu tempo e a vida comigo. Você merece o mundo.

Agradeço à minha grande amiga, Giulia, pelas conversas, pelas trocas, por todo o crédito e por estar presente na minha vida. É um prazer ter você ao meu lado.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Wendel, por me guiar por esse tempo de aprendizagem. Agradeço aos meus colegas do PPGFis pelos bons momentos e pela parceria, aos professores por todo o conhecimento compartilhado e ao PPGFis pela oportunidade.

Agradeço aos professores da banca por terem aceitado o convite.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de mestrado e à FAPES por financiar a visita à Universidad Autónoma de Madrid. Obrigada pelo investimento em mim feito.

“Não sou nada.

Nunca serei nada.

Não posso querer ser nada.

À parte isso, tenho em mim todos os sonhos do mundo.”

(Fernando Pessoa)

Resumo

A busca por materiais bidimensionais é crescente desde o isolamento de uma camada atômica de carbono, o grafeno, e a constatação de suas propriedades excepcionais. Entre os materiais 2D, diferentes propriedades podem ser obtidas e exploradas, de acordo com: a classificação do material entre metal, isolante ou semicondutor, variação da espessura da estrutura, e também pela combinação de elementos ou camadas distintas. Dentre os materiais mais conhecidos estão: fosforeno, nitreto de boro hexagonal, siliceno, germaneno e os metais de transição dicalcogênios.

Uma das aplicações dos materiais 2D é o armazenamento de moléculas de hidrogênio, uma alternativa energética limpa e renovável. A eficiência do material é analisada por meio da sua capacidade de capturar uma densidade volumétrica e gravimétrica considerável de moléculas, além da necessidade de uma energia de ligação entre molécula e superfície que esteja entre 0,1 e 0,8 eV.

O presente trabalho trata da investigação da capacidade das nanocamadas de α -Ge em armazenar eficientemente moléculas de H_2 por meio de cálculos das energias de adsorção. Essa investigação é feita tanto para superfícies puras de germânio quanto para superfícies com um átomo de nióbio adsorvido, para verificar se esse metal de transição melhora a capacidade de armazenamento.

Os resultados apontam que as estruturas aqui estudadas estão de acordo com a literatura e que as superfícies de 2D- α -Ge funcionalizadas com o metal de transição são, sim, eficazes para o armazenamento de até três moléculas de H_2 dentro dos parâmetros desejados.

Palavras-chaves: materiais bidimensionais, nanocamadas de α -Ge, armazenamento de H_2 , energia de adsorção.

Abstract

Since the isolation of one atomic thick material graphene and the finding of its extraordinary properties the search for new bidimensional materials has been growing. Different properties can be obtained and explored due to: the electronic classification of the material as a metal, a semiconductor or an insulator, the various thicknesses of the material, and also the different combinations of elements and layers. Some of the most known 2D materials are phosphorene, hexagonal boron nitride, silicene, germanene and transition metal dichalcogenides.

One of the applications of 2D materials is the hydrogen storage, a clean and renewable source of energy. To make an efficient use of the molecules the material should be capable of adsorbing them with high gravimetric and volumetric density, and also to adsorb the molecules in an specific energy interval. This work intends to investigate the hydrogen storage from the calculation of the binding energy in α -Ge nanolayers. This is made for pure α -Ge surfaces and for surfaces decorated with niobium.

The results show that the structures theoretically studied are in good agreement with the ones from previous works and also that the α -Ge surfaces decorated with niobium are promising for the storage of hydrogen molecules.

Key-words: bidimensional materials, α -Ge nanolayers, hydrogen storage, binding energy.

Lista de figuras

Figura 1 – Representação gráfica do germaneno. A rede <i>honeycomb</i> é composta de duas sub-redes triangulares, diferenciadas pelas cores amarelo e azul. (a) Visão de cima e (b) visão lateral. Imagem retirada de [1].	19
Figura 2 – (a) Cristal de germânio. Imagem retirada de [2]. (b) O Ge apresenta a mesma estrutura cristalina que o diamante.	20
Figura 3 – Uso do Ge nos Estados Unidos durante as décadas de 80, 90 e anos 2000. Dados obtidos de U. S. Bureau of Mines (1980 e 1990) e U. S. Geological Survey (2000). Imagem retirada de [3].	21
Figura 4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do (a) <i>bulk</i> , (b) das nanocamadas de α -Ge durante o processo e (c) das nanocamadas isoladas, retirada de [4].	22
Figura 5 – Adsorção de H ₂ em uma superfície: (a) fisissorção, (b) quimissorção e (c) quase-molecular, retirada de [5].	24
Figura 6 – Resultados obtidos para adição sucessiva de moléculas de H ₂ ao Nb puro. Em (a), a variação da temperatura de dessorção com a progressão da energia de ligação; em (b), a saturação do número de moléculas de H ₂ ; (c) mostra a distância média H-H com o avanço do número de moléculas; e (d) revela a distância média Nb-H para esse mesmo caso. Figura retirada de [6].	26
Figura 7 – Esquematização do cálculo iterativo das equações de Kohn-Sham. . . .	38
Figura 8 – Pseudopotencial esquematizado.	41
Figura 9 – Representações das estruturas nas direções [110], [111] e [112], visualizadas a partir do eixo z, (a) retiradas do artigo [4] e (b) produzidas utilizando o <i>software</i> VESTA.	44
Figura 10 – Definições da a) monocamada, b) bicamada e c) tricamada na direção [110].	45
Figura 11 – Estruturas de bandas da direção [110]. (a) Mono, (b) bi e (c) tricamadas. O efeito de confinamento quântico pode ser observado.	46

Figura 12 – Definições da a) monocamada, b) bicamada e c) tricamada na direção [111].	47
Figura 13 – Estruturas de bandas da direção [111]. (a) mono, (b) bi e (c) tricamadas. O efeito de confinamento quântico pode ser observado.	48
Figura 14 – Definições da a) monocamada, b) bicamada e c) tricamada na direção [112].	49
Figura 15 – Estruturas de bandas da direção [112]. (a) mono, (b) bi e (c) tricamadas. O efeito de confinamento quântico pode ser observado.	50
Figura 16 – Supercélulas de α -Ge vistas a partir de (a) z e (b) x, direção [111]. . .	51
Figura 17 – Supercélulas de α -Ge com uma molécula de H ₂ adsorvida na superfície, vistas de (a) z e (b) x, direção [111].	52
Figura 18 – Supercélulas de α -Ge com três moléculas de H ₂ adsorvidas na superfície, vistas de (a) z e (b) x, direção [111].	52
Figura 19 – Supercélulas de α -Ge funcionalizadas com um átomo de Nb vistas a partir de (a) z e (b) x, direção [111].	53
Figura 20 – Supercélulas de α -Ge decoradas com Nb com uma molécula de H ₂ adsorvida na superfície, vistas de (a) z e (b) x, direção [111].	54
Figura 21 – Supercélulas de α -Ge decoradas com Nb com cinco moléculas de H ₂ adsorvidas na superfície, vistas de (a) z e (b) x, direção [111].	55
Figura 22 – Dados referentes à aplicação de <i>strain</i> na superfície de Ge+Nb. Esse mecanismo diminui a energia de adsorção do sistema.	56
Figura 23 – Supercélulas de α -Ge vistas a partir de (a) z e (b) -y, direção [110]. . .	57
Figura 24 – Supercélulas de α -Ge com uma molécula de H ₂ adsorvida na superfície, vistas de (a) z e (b) -y, direção [110].	57
Figura 25 – Supercélulas de α -Ge com três moléculas de H ₂ adsorvidas na superfície, vistas de (a) z e (b) -y, direção [110].	58
Figura 26 – Supercélulas de α -Ge funcionalizadas com um átomo de Nb vistas a partir de (a) z e (b) -y, direção [110].	59
Figura 27 – Supercélulas de α -Ge decoradas com Nb com uma molécula de H ₂ adsorvida na superfície, vistas de (a) z e (b) -y, direção [110].	60
Figura 28 – Supercélulas de α -Ge decoradas com Nb com cinco moléculas de H ₂ adsorvidas na superfície, vistas de (a) z e (b) -y, direção [110].	61

Figura 29 – Dados referentes à aplicação de *strain* na superfície de Ge+Nb na direção [110]. Esse mecanismo diminui a energia de adsorção do sistema. 62

Lista de tabelas

Tabela 1 – Efeito de confinamento quântico na direção [110].	45
Tabela 2 – Parâmetros de rede para a direção [110].	46
Tabela 3 – Efeito de confinamento quântico na direção [111].	47
Tabela 4 – Parâmetros de rede para a direção [111].	47
Tabela 5 – Parâmetros de rede para a direção [112].	49
Tabela 6 – Efeito de confinamento quântico na direção [112].	49
Tabela 7 – Energias de adsorção de moléculas de H ₂ para a superfície pura de α -Ge na direção [111].	53
Tabela 8 – Distâncias para o sistema com 3 moléculas, direção [111].	53
Tabela 9 – Energias de adsorção de moléculas de H ₂ para a superfície (111) decorada com Nb.	54
Tabela 10 – Distâncias para o sistema funcionalizado com Nb, direção [111].	55
Tabela 11 – Energias de adsorção de uma molécula para a superfície de α -Ge decorada com Nb sob aplicação de <i>strain</i>	56
Tabela 12 – Energias de adsorção de moléculas de H ₂ para a superfície pura de α -Ge na direção [110].	58
Tabela 13 – Distâncias para o sistema com 3 moléculas, direção [110].	59
Tabela 14 – Energias de adsorção de moléculas de H ₂ para a superfície (110) decorada com Nb.	60
Tabela 15 – Distâncias para o sistema funcionalizado com Nb, direção [110].	60
Tabela 16 – Energias de adsorção de uma molécula para a superfície da direção [110] decorada com Nb sob aplicação de <i>strain</i>	61

Lista de abreviaturas e siglas

2D- α -Ge	α -Germânio bidimensional
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
2D	Bidimensional
IC	Circuitos Integrados
TMDs	Metais de Transição Dicalcogênios
LPE	Esfoliação de Fase Líquida
NLs	Nanocamadas
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
US-DOE	Departamento de Energia dos Estados Unidos
AM	Metais Alcalinos
AEM	Metais Alcalinos Terrosos
TM	Metais de Transição
HF	Hartree-Fock
MP2	Møller-Plesset
KS	Kohn-Sham

Sumário

1	INTRODUÇÃO	16
2	CARACTERÍSTICAS GERAIS	17
2.1	Materiais bidimensionais	17
2.1.1	Introdução	17
2.1.2	Panorama geral	18
2.2	Estrutura e características do germânio (Ge)	19
2.3	Esfoliação do α-Ge	21
2.4	Armazenamento de moléculas de H₂	23
2.4.1	Armazenamento de H ₂ em materiais 2D	25
2.4.2	Funcionalização de superfícies utilizando nióbio (Nb)	26
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
3.1	Introdução	28
3.2	Equação de Schrödinger de vários corpos	29
3.3	Aproximação de Born-Oppenheimer	31
3.4	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	32
3.4.1	Teorema de Hohenberg-Kohn	32
3.4.2	Método variacional e derivação das equações de Kohn-Sham	34
3.4.3	Equações de Kohn-Sham	36
3.5	Aproximações para o termo de troca e correlação	38
3.5.1	Aproximação da Densidade Local (LDA)	38
3.5.2	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	39
3.6	Aproximação da interação elétron-núcleo e Pseudopotenciais	40
3.7	Métodos computacionais	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	2D-α-Ge	43
4.1.1	Caracterização do material e confinamento quântico	44
4.2	Armazenamento de moléculas de H₂ na superfície de 2D-α-Ge	50

4.2.1	Direção [111] - Sistema sem Nb	51
4.2.2	Direção [111] - Sistema com Nb	53
4.2.3	Direção [110] - Sistema sem Nb	57
4.2.4	Direção [110] - Sistema com Nb	59
5	CONCLUSÃO	63
	REFERÊNCIAS	64

1 Introdução

Materiais bidimensionais possuem vasta aplicabilidade e são de grande interesse científico e industrial. Algumas das aplicações de materiais 2D são: nova geração de transistores e sensores, fotodetectores, biomedicina, eletrodos de baterias, armazenamento de energia, isolantes topológicos, computação quântica, entre outras [7–9]. A técnica de armazenamento de moléculas na superfície de um material para posterior liberação e utilização para gerar energia, por exemplo, é um efeito de superfície, de modo que os materiais 2D são poderosos aliados [10–13].

São várias as técnicas utilizadas para a obtenção desses materiais, porém, entre as técnicas de esfoliação existe uma limitação da aplicação a materiais laminares, ou seja, materiais com ligações de van der Waals entre suas camadas. Assim, a esfoliação de fase líquida do *bulk* de α -germânio (Ge) é uma inovação [4], possibilitando a investigação de um novo grupo de materiais.

Sobre o armazenamento de energia, destaca-se a utilização de moléculas de H_2 como uma fonte energética sustentável e renovável [5]. Esse armazenamento pode acontecer de formas distintas, mas o escopo deste estudo trata do aprisionamento dessas moléculas na superfície de um material bidimensional, neste caso, nanocamadas de α -Ge. Com essa finalidade, investigou-se a energia de adsorção de uma ou mais moléculas na superfície de 2D- α -Ge com e sem um átomo de nióbio adsorvido para funcionalização da mesma.

Portanto, o presente estudo envolve um sistema quântico de muitos corpos. Para tratá-lo foi utilizada a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que permite a obtenção de propriedades eletrônicas do sistema por meio de cálculos iterativos [14–16]. Essa teoria foi desenvolvida no século passado, baseada em dois teoremas de Hohenberg e Kohn, que relacionam a energia do estado fundamental de um sistema à sua densidade eletrônica. Uma revisão sobre esse assunto está apresentada no capítulo três deste trabalho.

O capítulo dois trata da contextualização e motivações do presente estudo, abordando os materiais bidimensionais e o armazenamento de moléculas de hidrogênio. Os resultados estão disponíveis no capítulo quatro, enquanto uma conclusão e uma breve descrição dos próximos passos estão presentes no capítulo cinco.

2 Características gerais

2.1 Materiais bidimensionais

2.1.1 Introdução

Com o isolamento de uma camada monoatômica de carbono em 2004 por Andre Geim e Konstantin Novoselov (Prêmio Nobel 2010), o grafeno [17], teve início uma nova era no desenvolvimento de materiais de dimensões reduzidas. O grafeno apresenta propriedades excepcionais, como alta cristalinidade, alta condutividade eletrônica e térmica, notável resistência mecânica e propriedades ópticas excelentes, justificando o interesse pela busca desses novos materiais. Assim, a integração entre a fabricação de sistemas na escala microscópica (*microelectromechanical systems* - MEMS) e as técnicas da indústria de circuitos integrados (IC) que possibilitou avanços tecnológicos nas áreas de robótica, saúde, dispositivos de comunicação, etc, agora é esperada entre o desenvolvimento de materiais bidimensionais (2D) e a indústria tecnológica baseada no silício [18].

Entre os materiais 2D, diferentes propriedades podem ser obtidas e exploradas. O grafeno, por exemplo, é um semimetal, apresentando *bandgap* nulo; já o *h*-BN, que apresenta estrutura atômica semelhante ao grafeno, é um isolante, enquanto outros materiais são semicondutores de *gap* direto, como o MoS₂ e MoSe₂ [19–21]. Existem também as heteroestruturas, que combinam diferentes materiais bidimensionais, possibilitando a manipulação das propriedades desejadas [22].

As propriedades que aparecem nos materiais bidimensionais devem-se a alguns fatores, como: 1) o confinamento dos elétrons em duas dimensões, principalmente para filmes com uma única camada atômica, é responsável pelas propriedades eletrônicas incomuns, ideais para estudos fundamentais de física da matéria condensada e muito útil para dispositivos eletrônicos/optoeletrônicos; 2) as fortes ligações covalentes em uma camada e a espessura atômica são responsáveis pela resistência mecânica excepcional, flexibilidade e transparência óptica, importantes para a próxima geração de dispositivos, como transistores, sensores e baterias; 3) a razão entre comprimento e espessura relaciona-se com o bom desempenho em aplicações para as quais a área da superfície é importante,

como catálise e supercapacitores; 4) a alta exposição dos átomos da superfície permite a manipulação das propriedades e funcionalização das superfícies por meio de dopagem e/ou da aplicação de engenharia de tensão; entre outros [7, 9, 23].

2.1.2 Panorama geral

O grafeno é um material composto por uma única camada atômica de carbono, arranjados em uma rede *honeycomb* (favo de mel) bidimensional. Devido às suas propriedades excepcionais, possui aplicações em diversas áreas, tais como dispositivos ópticos e eletrônicos que exigem alta velocidade, sensores químicos, geração e armazenamento de energia, fotodetectores e biomedicina [7, 24–26]. Após a descoberta desse material, materiais bidimensionais tais quais TMDs (metais de transição dicalcogênicos) [27], que consistem de camadas hexagonais de metais de transição (M) entre duas camadas de calcogênicos (X) com estequiometria MX_2 , além de óxidos como MoO_3 , o isolante hexagonal *h*-BN [19] e isolantes topológicos como Bi_2Te_3 , Sb_2Se_3 e Bi_2Se_3 [28] ganharam destaque. Em geral, esses materiais caracterizam-se por possuírem ligações de van der Waals entre camadas adjacentes e fortes ligações covalentes entre átomos de uma mesma camada.

Nos últimos anos, estudos envolvendo o siliceno e o germaneno, estruturas semelhantes ao grafeno baseadas em silício e germânio, respectivamente, avançaram em termos de desenvolvimento teórico. Devido ao uso desses elementos na indústria tecnológica, espera-se que a implementação desses materiais em dimensões reduzidas gere um aprimoramento da performance dos dispositivos, bem como sejam uma alternativa para a escalabilidade dos materiais 2D [29, 30].

Especificamente sobre o germaneno, a forma planar dessa estrutura é instável, mas a estabilidade é alcançada para a configuração em que os átomos do hexágono estão dispostos em dois planos diferentes, fenômeno conhecido como *buckling* ($\Delta 0$). Para este caso, $\Delta 0 = 0,64\text{Å}$ [30], que ocorre devido à hibridização sp^2 e sp^3 , sendo essa a distância vertical entre os dois planos atômicos, representados por cores diferentes na Fig. 1. Alguns dos efeitos do *buckling* é que o *gap* de energia pode ser controlado por meio de um campo elétrico externo aplicado verticalmente, crescendo linearmente com o aumento do campo aplicado, além da mobilidade dos elétrons nesse material ser maior do que no grafeno [31]. Estudos teóricos sobre aplicações desse material apontam sua eficiência como sensor de gases como N_2 , NH_3 , NO_2 , NO e O_2 , e alta reatividade da sua superfície [31]. Além disso,

as propriedades ópticas do germaneno atuam na faixa do infravermelho.

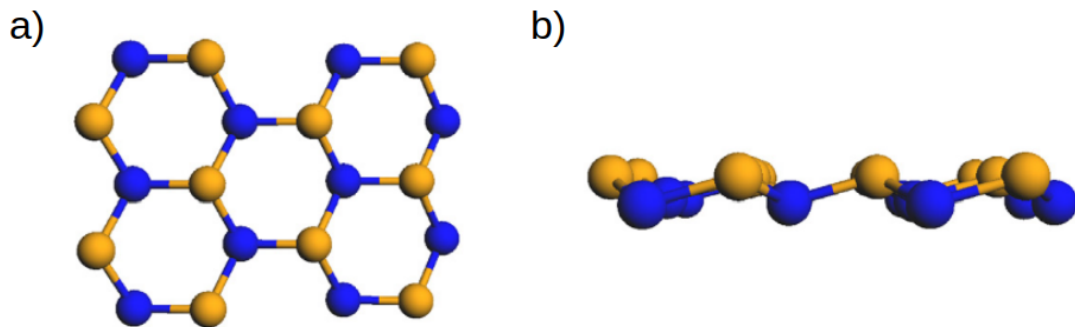


Figura 1 – Representação gráfica do germaneno. A rede *honeycomb* é composta de duas sub-redes triangulares, diferenciadas pelas cores amarelo e azul. (a) Visão de cima e (b) visão lateral. Imagem retirada de [1].

No estudo aqui desenvolvido, o material utilizado é o germânio bidimensional, obtido por meio da técnica de esfoliação a partir do *bulk* de α -germânio. Esse material é diferente do germaneno citado anteriormente, não sendo formado por uma única camada atômica, mas trabalhado em diferentes direções de clivagem e espessuras. O conceito de bidimensionalidade, neste caso, faz referência a materiais de dimensões reduzidas que sofrem com os efeitos quânticos de confinamento em uma direção.

2.2 Estrutura e características do germânio (Ge)

O germânio é um semicondutor prateado, apresentando propriedades intermediárias entre metais e não-metais. Apesar de ter sido descoberto em 1886 por Clemens Winkler, foi previsto mais de uma década antes por Dmitry I. Mendeleev (1871) [32]. Na tabela periódica, localiza-se no grupo 14 (ou IV) e possui número atômico 32, sendo sua configuração eletrônica dada por $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$. É, portanto, um material tetravalente, mas apresenta sete estados de oxidação, os mais estáveis deles sendo +4 e +2; além disso, possui cinco isótopos estáveis.

Assim como o carbono e o silício, também do grupo IV, o germânio cristaliza na estrutura cúbica do diamante, como é possível observar na Fig. 2. Entretanto, o Ge não é encontrado na natureza como um metal nativo, ou seja, suas maiores concentrações são encontradas na formação de ligas ou por meio de traços em outros compostos, ocorrendo em pequenas quantidades em diversos minerais [3].

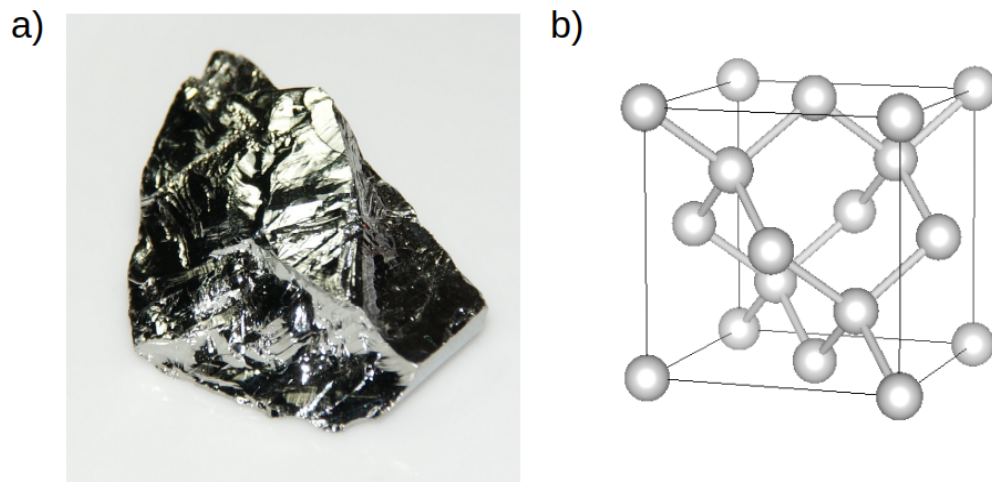


Figura 2 – (a) Cristal de germânio. Imagem retirada de [2]. (b) O Ge apresenta a mesma estrutura cristalina que o diamante.

Somente em meados da década de 40 o germânio destacou-se economicamente, quando seu potencial como semicondutor passou a ser estudado para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. Devido, principalmente, a cinco de suas características, o Ge continua relevante na área tecnológica, são elas: como mencionado anteriormente, é um semicondutor intrínseco, de forma que conduz alguma eletricidade quando em seu estado puro; é transparente para parte do espectro infravermelho; assim como o silício, faz parte da formação de vidros, sendo capaz de formar extensas redes tridimensionais de tetraedros de germânio e oxigênio; possui alto índice de refração; e apresenta baixa dispersão cromática [3].

Por ser transparente à parte da radiação infravermelha, o germânio é utilizado em equipamentos de detecção de tal radiação, como lentes e janelas. O alto índice de refração possibilita seu uso em aparelhos ópticos, como em vidros de câmeras e microscópios. Além disso, a combinação de suas propriedades possibilita o uso em painéis de energia solar, dispositivos de visão noturna e fibras ópticas [32]. A Fig. 3 a seguir apresenta gráficos que mostram a aplicação do germânio em diferentes décadas nos Estados Unidos.

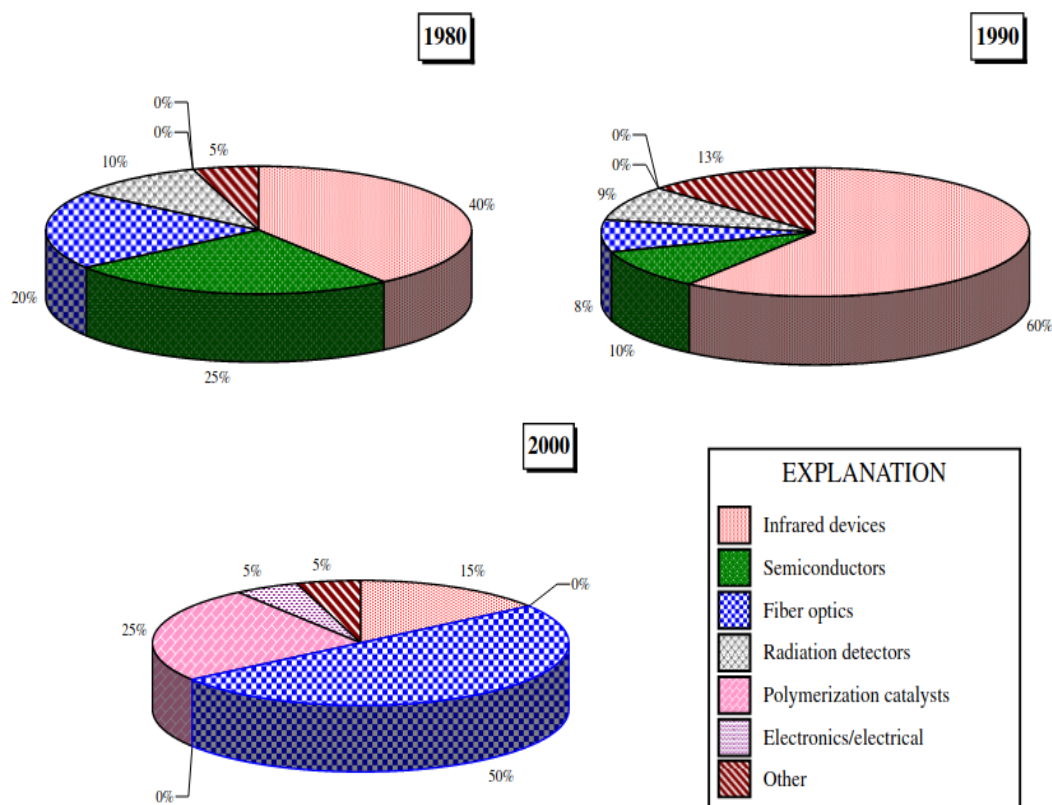


Figura 3 – Uso do Ge nos Estados Unidos durante as décadas de 80, 90 e anos 2000. Dados obtidos de U. S. Bureau of Mines (1980 e 1990) e U. S. Geological Survey (2000). Imagem retirada de [3].

2.3 Esfoliação do α -Ge

Embora a esfoliação micromecânica tenha sido adotada como técnica mais utilizada para a produção e caracterização rápida de materiais bidimensionais, a produção destes pode ser realizada de diferentes formas, por meio de técnicas do tipo *bottom-up* e *top-down* [23]. A primeira consiste na deposição de átomos sobre uma superfície ou substrato, como a deposição química de vapor, enquanto a segunda engloba técnicas de redução das dimensões em uma direção, como esfoliação de fase líquida (LPE), nas quais os materiais típicos são cristais com ligações de van der Waals.

Existe, portanto, uma limitação na aplicação de determinadas técnicas a materiais laminares, ou seja, materiais com fracas interações entre suas camadas. O artigo de referência [4] é um precursor nesse sentido, ao trabalhar com a esfoliação de um material covalente. A técnica de moagem de fase líquida (*wet ball-milling*) é utilizada para reduzir a dimensionalidade do *bulk* de α -Ge, produzindo nanocamadas a partir de um processo que só requer uma mistura de álcool isopropílico e água ($i\text{PrOH-H}_2\text{O}$) como solvente. As

suspensões obtidas são muito estáveis, podendo ser recuperadas após semanas usando um *mixer*, mesmo em condições ambientes.

Um estudo anterior a esse foi realizado utilizando um cristal de óxido de ferro, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [33], colocando em evidência a possibilidade de esfoliação de outros sólidos, com ligações mais fortes que as de van der Waals entre suas camadas. Diferentemente do óxido, que é um composto iônico, a maioria dos materiais com aplicações tecnológicas hoje em dia são semicondutores que apresentam fortes ligações covalentes, destacando-se o silício (Si), o germânio (Ge) e arseneto de gálio (GaAs). Assim, surge também a necessidade de outros parâmetros para a classificação dos materiais quanto à esfoliação, como energia dos planos de clivagem ou a energia de estabilização das nanocamadas [4].

Apesar da larga utilização em optoeletrônica, devido ao *gap* de energia do *bulk* ser de aproximadamente 0,67 eV, o Ge tem seu campo de atuação limitado pela baixa produção de nanocamadas (NLs) desse material, até então obtidas apenas na forma do germanano (GeH), um cristal de camada única de germânio ligado ao hidrogênio, e germaneno, estrutura análoga ao grafeno preparada em condições extremas de vácuo. Além de possibilitar a produção de nanocamadas em grande escala, a LPE aplicada ao $\alpha\text{-Ge}$ não apresenta subprodutos ou oxidação significativa, além das $\alpha\text{-Ge}$ NLs apresentarem alta cristalinidade. A Fig. 4 [4] mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do (a) *bulk* de $\alpha\text{-Ge}$, (b) $\alpha\text{-Ge}$ NLs obtidas pela técnica citada e (c) $\alpha\text{-Ge}$ NLs isoladas.

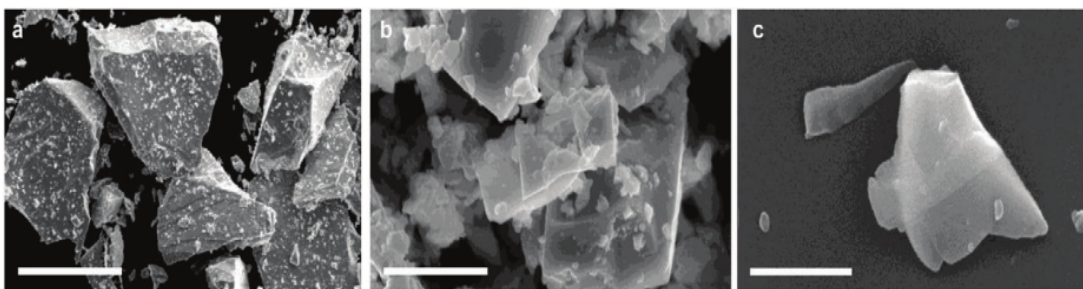


Figura 4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do (a) *bulk*, (b) das nanocamadas de $\alpha\text{-Ge}$ durante o processo e (c) das nanocamadas isoladas, retirada de [4].

Uma vez obtidas as nanocamadas, essas estarão com ligações pendentes em suas superfícies, as chamadas *dangling bonds*. Essas ligações são naturalmente passivadas durante os processos de medição das propriedades do material por moléculas presentes no ambiente do experimento, especialmente oxigênio e hidrogênio [4].

A confirmação da cristalinidade e pureza das nanocamadas foi obtida por meio de

difração de raio-X de pó (PXRD), que confirma que não há mudanças significativas na estrutura cristalina em relação ao *bulk* [4]. Além disso, a intensidade dos picos de difração obtidos sofre alteração, o que indica a passagem de um cristal isotrópico para um material com direções preferenciais de orientação, típica dos materiais laminares. A formação de camadas com direções bem definidas sugere que o processo de moagem induz planos de clivagem no material [4].

O processo de esfoliação gera nanocamadas de diferentes espessuras, sendo possível observar o efeito de confinamento quântico [4]. O confinamento quântico consiste no aumento do *bandgap* devido à diminuição da espessura das nanocamadas, o que limita os graus de liberdade do sistema em uma dada direção. Cálculos realizados utilizando DFT [34] permitem a constatação desse fenômeno, observado tanto no artigo referência [4] quanto nos resultados obtidos nos estudos aqui apresentados (ver capítulo de resultados). Em ambos os casos, as ligações pendentes do germânio foram passivadas com hidrogênio.

2.4 Armazenamento de moléculas de H₂

A molécula de hidrogênio (H₂) é uma solução possível para a substituição dos combustíveis fósseis na indústria automobilística. Além de ser o elemento mais abundante do planeta, o hidrogênio (H) possui a maior densidade de energia por unidade de massa e a queima do H₂ é limpa, produzindo apenas calor e água como subprodutos [5,13]. Apesar disso, a molécula não é encontrada livre na natureza, necessitando ser produzida a partir da água ou de outros compostos orgânicos. Isso faz com que seja preciso encontrar um ciclo de produção capaz de gerar mais energia para consumo final do que a necessária para a formação da molécula. Existem, portanto, dificuldades associadas à produção, armazenamento e uso efetivo da molécula de H₂.

O armazenamento de H₂ é um assunto de grande interesse científico. Segundo o departamento de energia dos Estados Unidos (US-DOE), um uso eficiente do hidrogênio para produção de energia tem como premissas o armazenamento desse material com uma densidade volumétrica e gravimétrica alta [13]. Isso pode ser feito por métodos distintos, como na forma líquida ou gasosa em tanques de alta pressão, ou na forma de armazenamento químico na superfície de algum material. O armazenamento em tanques mostra-se pouco vantajoso para fins comerciais; enquanto as densidades de energia da

molécula a 10.000 psi e na forma líquida são de 4,4 MJ/L e 8,4 MJ/L, respectivamente, a densidade energética da gasolina é de 31,6 MJ/L, sem mencionar os riscos à segurança [5].

Especificamente sobre a adsorção do hidrogênio em uma superfície, existem três maneiras distintas de classificá-la [5], sendo elas: fisissorção, onde o hidrogênio permanece em sua forma molecular e sua ligação com a sua superfície é fraca, da ordem de meV, de modo que pode ser desorvida em baixas temperaturas; quimissorção, em que a molécula se dissocia em átomos individuais, integra-se ao material e liga-se quimicamente ao mesmo, com energias entre 2 e 4 eV, de modo que pode ser desorvida somente em altas temperaturas; e uma terceira maneira que é intermediária entre as anteriores, onde a ligação da molécula de H_2 é enfraquecida, mas não quebrada, e a energia de ligação fica entre 0,1 e 0,8 eV, tendo sido definido como ideal para o armazenamento de H_2 à pressão e temperatura ambientes. A Fig. 5, retirada de [5], ilustra as diferentes formas de adsorção.

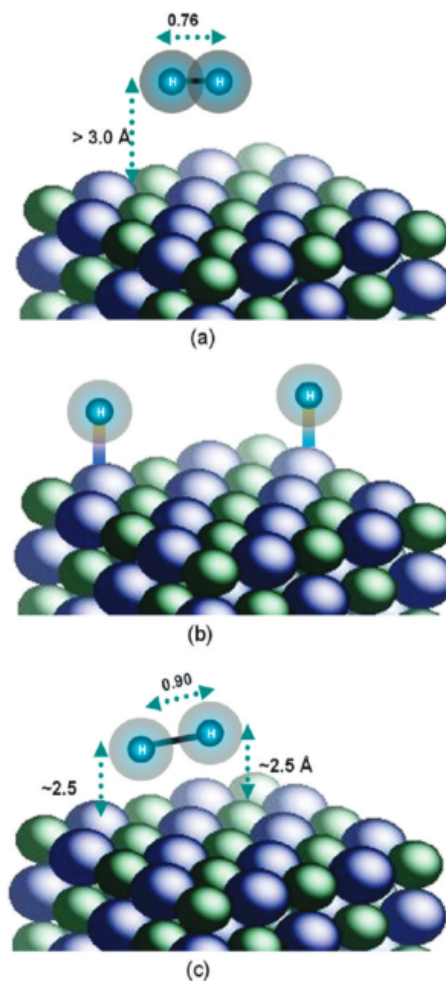


Figura 5 – Adsorção de H_2 em uma superfície: (a) fisissorção, (b) quimissorção e (c) quase-molecular, retirada de [5].

Há duas razões pelas quais essa ligação quase-molecular, que é a que efetivamente

interessa a este estudo, acontece. Foi mostrado por Kubas [35] que a doação de carga da molécula de H_2 aos orbitais d não preenchidos dos metais de transição e a doação de carga do metal de transição ao orbital antiligante do H_2 é responsável por esse fenômeno. Por outro lado, Niu et al. [36] mostraram que o campo elétrico produzido por um íon metálico positivamente carregado pode polarizar a molécula de H_2 , o que possibilita que a molécula se ligue ao cátion metálico na forma quase-molecular.

2.4.1 Armazenamento de H_2 em materiais 2D

Nanoestruturas estão entre os materiais considerados promissores para o armazenamento da molécula de hidrogênio devido às suas propriedades químicas e físicas peculiares e também devido à área de superfície. Entre os candidatos estão nanotubos de carbono [37, 38], hidretos metálicos [39], fulerenos porosos [40, 41], entre outros. No caso particular de estudos envolvendo estruturas puras de carbono foi mostrado que, apesar das vantagens proporcionadas pela bidimensionalidade, esse material apresenta fracas ligações com as moléculas de H_2 [6], da ordem de meV, não sendo, dessa forma, eficaz para o armazenamento. Uma solução possível para essa questão é a funcionalização da superfície (*atom-decoration*), que visa aumentar a energia de ligação da molécula com a superfície por meio da adsorção ou dopagem da mesma com um outro elemento, mais reativo.

Metais alcalinos (AM), metais alcalino-terrosos (AEM) e metais de transição (TM) são os elementos considerados para a funcionalização de superfícies [42–46]. A exemplo do grafeno, sódio (Na) e cálcio (Ca) mostraram-se eficientes na melhoria do armazenamento de hidrogênio pela superfície [47, 48]. Outros materiais nos quais a funcionalização apresenta sucesso são siliceno, germaneno e siligeno, formados respectivamente por Si, Ge e uma combinação de Si e Ge. Um artigo de Y. Wang et al. trata da superfície de siliceno decorada com diversos átomos, entre eles Li, Na, Mg e Au [49].

Outros estudos envolvem a funcionalização do siligeno bidimensional (2D-SiGe) com metais alcalinos e metais alcalino-terrosos. Assim como o siliceno e o germaneno, 2D-SiGe apresenta hibridização sp^3 , caso diferente da hibridização sp^2 do grafeno. Foram pesquisados, por meio do processo de relaxação, os sítios mais favoráveis para adsorção de cada um dos átomos metálicos, com o posterior estudo da energia de adsorção das moléculas de H_2 . Enquanto o siligeno puro adsorvia apenas uma molécula por sítio, não sendo, portanto, favorável ao armazenamento, superfícies funcionalizadas com Na, K e Ca

adsorveram seis moléculas de hidrogênio, Li e Mg capturaram três e Be apenas uma [13]. Assim, os resultados para os primeiros elementos mostram que o armazenamento das moléculas nas células decoradas com metais é eficaz.

2.4.2 Funcionalização de superfícies utilizando nióbio (Nb)

Um estudo realizado por Omar Faye e Jerzy A. Szpunar [6] utiliza o nióbio para funcionalizar a superfície do grafeno. Como primeiro passo dessa pesquisa é feita uma investigação da energia de ligação entre moléculas de hidrogênio e o nióbio puro. Os resultados revelam que a interação H-Nb é mais proeminente do que a interação da molécula com esse metal, H_2 -Nb, porém, a transição entre esse estados é endotérmica, o que torna possível trabalhar com a forma molecular do hidrogênio nesse estudo. Para este caso, o Nb puro é capaz de armazenar até seis moléculas de hidrogênio, quando é atingida a saturação do sistema, como observa a Fig. 6 retirada do artigo [6].

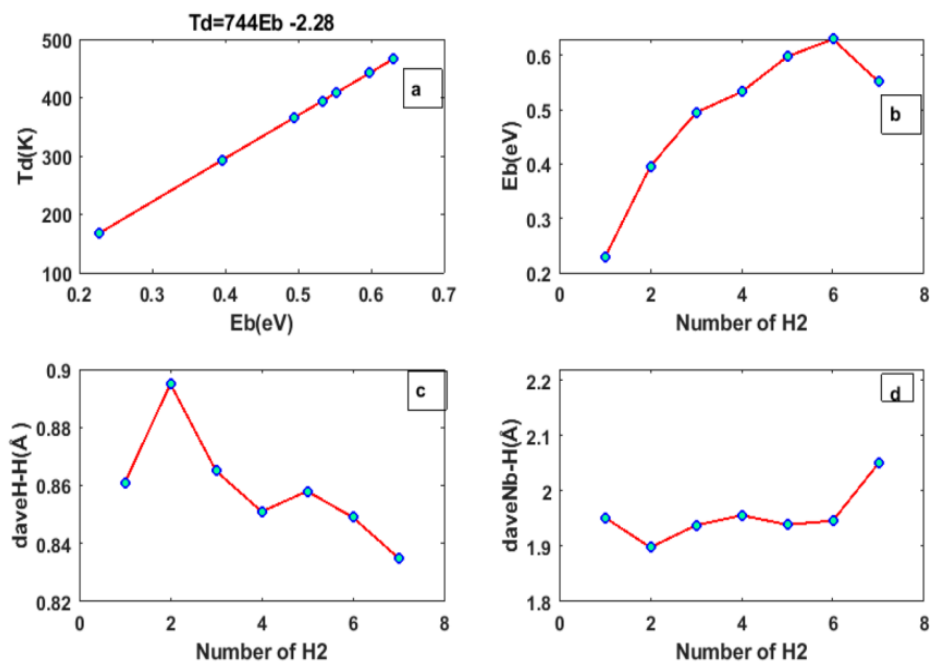


Figura 6 – Resultados obtidos para adição sucessiva de moléculas de H₂ ao Nb puro. Em (a), a variação da temperatura de desorção com a progressão da energia de ligação; em (b), a saturação do número de moléculas de H₂; (c) mostra a distância média H-H com o avanço do número de moléculas; e (d) revela a distância média Nb-H para esse mesmo caso. Figura retirada de [6].

Os dados mostram que a energia de adsorção das moléculas ao nióbio aumenta com o aumento do número de moléculas de um a seis. Além disso, esses valores encontram-se

dentro do limite estabelecido pelo DOE, o que torna esse metal de transição um candidato promissor ao armazenamento de H_2 .

Foi estudada também a posição mais estável para a adsorção do Nb, sendo que as posições possíveis eram: no meio do hexágono (*hollow*), sobre um átomo de carbono (*top*) e acima da ligação C-C (*bridge*) [6]. Concluiu-se que a localização mais favorável era no meio do hexágono, com energia de adsorção entre o Nb e a superfície igual a 1,783 eV e uma distância média de 2,1 Å. Além disso, por meio de cálculos envolvendo dinâmica molecular, constatou-se que a barreira energética a ser superada para que átomos de Nb se deslocassem de um sítio para outro é muito superior às flutuações térmicas, de modo que o agrupamento, *clustering*, de átomos de Nb não é favorável. Essas constatações corroboram para a funcionalização da superfície do grafeno com o átomo de nióbio.

Para o caso da superfície funcionalizada, a forma molecular do H_2 apresenta energia de adsorção maior do que a forma atômica. O artigo [6] retrata, então, que a funcionalização com nióbio permite o armazenamento de até seis moléculas de H_2 , quando é atingida a saturação do sistema. Entretanto, para esse valor máximo, o sistema nH_2+Nb tende a ser desorvido da superfície, como mostraram estudos em que as superfícies superior e inferior foram decoradas com o metal. Tal resultado leva à utilização de nitrogênio para evitar que o sistema se desintegre, e essa solução aponta que a funcionalização utilizando o metal de transição Nb é eficaz sob essas condições [6].

3 Fundamentação teórica

3.1 Introdução

Ao tratar de objetos com dimensões muito pequenas comparadas às do nosso dia-a-dia, deparamo-nos com a mecânica quântica. A equação do movimento para essa realidade é a equação de Schrödinger. Porém, tratando-se de muitas partículas, não é possível encontrar uma solução analítica para essa equação, de modo que algumas aproximações precisam ser feitas.

Uma aproximação bastante importante é a aproximação de Born-Oppenheimer. Segundo essa aproximação, devido à diferença de massas entre os elétrons e as partículas nucleares, prótons e nêutrons, onde estes são cerca de $1,8 \times 10^3$ mais pesados que os primeiros [50], o movimento eletrônico pode ser tomado como independente do movimento nuclear. Assim, dada uma configuração dos núcleos, trabalha-se com a parte eletrônica da equação, de modo que as posições nucleares tornam-se paramétricas [14]. Essa parte da resolução da equação de Schrödinger é a que exige um maior esforço computacional.

Apesar dessa primeira aproximação, a dinâmica do sistema eletrônico continua sendo muito complexa, de modo que novas aproximações precisam ser feitas para que seja possível prosseguir com a solução da equação. A próxima abordagem a ser utilizada é o modelo de partículas independentes. Esse modelo contempla dois tipos distintos de considerações: pode-se considerar apenas a interação mais forte entre elétrons (repulsão Coulombiana) ou pode-se trabalhar com uma média de todas as interações. Para os objetivos do estudo da estrutura eletrônica do sistema, quanto mais termos de interação forem considerados, maior a acurácia do resultado. Uma abordagem que leva em consideração a média das interações é a teoria de Hartree-Fock (HF) [14–16].

No modelo de HF, os elétrons são descritos por orbitais, e a função de onda total é dada pelo produto desses orbitais. Como a forma de um dado orbital descreve a probabilidade de se encontrar um elétron, seu formato depende da atração aos núcleos e da repulsão média entre os elétrons. Assim, a forma de um orbital depende dos demais, de modo que esse problema deve ser resolvido iterativamente. É importante lembrar

também que elétrons são férmions indistinguíveis, de modo que a função de onda total deve ser antissimétrica [15]. Isso pode ser facilmente obtido arranjando os orbitais em um determinante de Slater [15]; o uso dessa ferramenta matemática é extremamente conveniente, pois um determinante troca de sinal ao permutar duas linhas.

A teoria de Hartree-Fock, por trabalhar apenas com a média das interações entre elétrons, negligencia as correlações eletrônicas. Outras abordagens, como MP2 (Møller-Plesset de segunda ordem) ou teoria do funcional da densidade (DFT), tornam possível tratar todas as interações eletrônicas. DFT é uma ferramenta amplamente utilizada dentro do estudo de estrutura eletrônica e seria uma teoria exata caso fosse possível conhecer exatamente a forma de todos os termos de interação.

A DFT utiliza do método variacional e dos teoremas de Hohenberg-Kohn para descrever a energia do sistema como funcional da densidade eletrônica para o estado fundamental. O método precisa ser resolvido iterativamente, pois, como a forma do potencial de troca-correlação não é conhecida, a densidade eletrônica não pode ser obtida exatamente e, por consequência, a energia também não. Assim, assume-se um valor para a densidade eletrônica, constrói-se o potencial e são obtidas as autofunções de Kohn-Sham pela resolução da equação de autovalores. Em seguida, a densidade de estados pode ser calculada tendo por base as autofunções encontradas, e essa nova densidade é comparada à utilizada anteriormente para verificar se foi atingida a acurácia desejada. Se a verificação for positiva, a densidade do estado fundamental foi obtida; caso contrário, o ciclo se repete até que os valores estejam coerentes dentro do limite estabelecido, de modo que a densidade eletrônica obtida seja a do estado fundamental [14].

3.2 Equação de Schrödinger de vários corpos

Tratando-se de um sistema com muitos corpos, é preciso introduzir uma função de onda total, Ψ , que dependa das posições de todos os elétrons e todos os núcleos. Seja N o número de elétrons do sistema e M o número de núcleos, então Ψ terá uma dependência nas $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ posições eletrônicas e nas $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ posições nucleares, como mostra a equação (3.1),

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (3.1)$$

Utilizando a notação de operadores da mecânica quântica, a Hamiltoniana não-relativística desse sistema pode ser escrita como uma soma das contribuições cinéticas e potenciais dos elétrons e núcleos, ou seja,

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (3.2)$$

onde \hat{T}_n é a energia cinética dos núcleos, \hat{T}_e é a energia cinética dos elétrons, \hat{V}_{ne} é a energia potencial núcleo-elétron, \hat{V}_{ee} é a energia potencial elétron-elétron e \hat{V}_{nn} é a energia potencial núcleo-núcleo. Essas energias são dadas pelos termos:

$$\hat{T}_n = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2, \quad (3.3)$$

$$\hat{T}_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2, \quad (3.4)$$

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \quad (3.5)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.6)$$

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (3.7)$$

Assim, a equação característica pode ser explicitamente escrita como

$$\left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi \quad (3.8)$$

em que os índices i, j variam de 1 a N e os índices I, J variam de 1 a M . Os termos dessa equação são da ordem da energia de Hartree, E_{Ha} , dada por

$$E_{Ha} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}. \quad (3.9)$$

Assim, reescrevendo a eq. (3.8) em unidades de E_{Ha} , a_0 e m_e , chegamos à sua versão simplificada:

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi. \quad (3.10)$$

Essa é a forma mais comum da equação de Schrödinger dentro do estudo de materiais, onde os únicos parâmetros externos necessários dizem respeito à massa e ao número atômico.

3.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Núcleos e elétrons possuem massas muito distintas, o que implica em um movimento muito mais lento por parte dos núcleos em comparação ao movimento eletrônico. Isso leva a uma diferença na escala temporal das partículas, o que possibilita considerar que os elétrons movem-se no campo de núcleos estáticos [16]. Além disso, as posições nucleares em um cristal, tal qual será aqui retratado, são aproximadamente fixas na estrutura do sólido, o que é confirmado por meio de cristalografia de raio-X [14]. Assim, pode-se trabalhar com uma aproximação de desacoplamento dos movimentos.

Pode-se, portanto, substituir a massa dos núcleos na equação (3.10) por $M_I \approx \infty$, o que torna desprezável o termo da energia cinética nuclear. Devido às posições aproximadamente fixas, o termo de repulsão núcleo-núcleo torna-se constante, e a energia do sistema pode ser colocada na forma

$$E = E_{tot} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (3.11)$$

o que permite reescrever a equação (3.10) como

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E \Psi \quad (3.12)$$

onde o termo $V_n(\mathbf{r})$ é o potencial de interação núcleo-elétron, agora apenas paramétrico nas posições nucleares. Essa aproximação é, em geral, satisfatória, porém, falha quando

duas ou mais soluções da equação de Schrödinger eletrônica são muito próximas [15]. A equação (3.12) é a equação fundamental da teoria de estrutura eletrônica.

3.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

3.4.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

A energia total do estado fundamental do sistema descrito pelo Hamiltoniano (3.12) pode ser obtida por meio da seguinte equação:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) H \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (3.13)$$

Nessa equação, E está associada apenas à função de onda de muitos corpos, Ψ ; logo, pode-se dizer que E é um funcional de Ψ . Um funcional é um ente matemático que associa uma função a um número,

$$E = \mathcal{F}[\Psi]. \quad (3.14)$$

A teoria do funcional da densidade baseia-se na constatação de que, se E é a menor energia possível, ou seja, a energia do estado fundamental, então E é um funcional apenas da densidade eletrônica ($n(\mathbf{r})$), como mostra a equação (3.15). Assim, a energia de qualquer estado quântico depende da função de onda Ψ e, conseqüentemente, das $3N$ variáveis, porém, o estado fundamental é determinado apenas por $n(\mathbf{r})$, que é função de três variáveis,

$$E = F[n]. \quad (3.15)$$

Essa observação deve-se a Hohenberg e Kohn (1964) [51].

A associação da energia do sistema de muitos corpos a um funcional da densidade eletrônica está anunciada por meio dos dois teoremas de Hohenberg-Kohn. A prova é baseada nas seguintes premissas [14]:

- 1) No estado fundamental, a densidade eletrônica determina univocamente o potencial externo do núcleo: $n \rightarrow V_n$;

- 2) Em qualquer estado quântico, o potencial externo V_n determina univocamente a função de onda de muitos corpos: $V_n \rightarrow \Psi$;
- 3) Para qualquer estado quântico a energia total E é um funcional da função de onda: $\Psi \rightarrow E$.

A primeira das premissas é a única que necessita de uma prova matemática rigorosa, podendo ser demonstrada por *reductio ad absurdum* [51]. Já a segunda é bastante intuitiva, uma vez que o potencial nuclear depende das coordenadas nucleares e, para diferentes configurações, tem-se diferentes funções de onda Ψ . Por fim, a terceira premissa é a própria equação (3.14). Seguindo essa ordem, no estado fundamental, a densidade eletrônica determina a energia total, de acordo com a equação (3.15).

A seguir, a prova do teorema. Seja \hat{T} o operador de energia cinética, dado por

$$\hat{T} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (3.16)$$

e seja \hat{W} o operador do potencial Coulombiano,

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.17)$$

A equação (3.13) pode ser reescrita como

$$E = \langle \Psi | \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \quad (3.18)$$

e colocada na forma

$$E = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \quad (3.19)$$

Suponha que exista outro potencial, $V'_n \neq V_n$ que gere a mesma densidade eletrônica n , e sejam \hat{H}' , Ψ' e E' o Hamiltoniano, a função de onda e a energia do estado fundamental desse novo potencial, respectivamente. A equação (3.13) pode ser reescrita agora como

$$\langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle > E' \quad (3.20)$$

uma vez que Ψ não é o estado fundamental desse novo potencial V'_n . Então,

$$\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})V'_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle > E' \quad (3.21)$$

e, combinando as equações (3.18) e (3.21), tem-se:

$$E - E' > \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})[V_n(\mathbf{r}) - V'_n(\mathbf{r})] \quad (3.22)$$

Esse mesmo raciocínio pode ser seguido trocando as variáveis V_n por V'_n , de modo a obter

$$E' - E > \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})[V'_n(\mathbf{r}) - V_n(\mathbf{r})] \quad (3.23)$$

e, adicionando essas equações, (3.22) e (3.23), chega-se a $0 > 0$, o que é uma contradição. Assim, conclui-se que potenciais diferentes geram densidades eletrônicas distintas [14]. Essa prova é válida apenas para o estado fundamental.

3.4.2 Método variacional e derivação das equações de Kohn-Sham

O funcional da energia do estado fundamental em termos da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ é dado por:

$$F[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})V_n(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n] \quad (3.24)$$

com i variando até N . O termo E_{xc} compreende a energia desprezada pela aproximação dos elétrons independentes, e é chamado energia de troca e correlação, a ser discutido na próxima seção. A densidade eletrônica pode ser escrita em termos das funções de onda $\psi_i(\mathbf{r})$, chamadas funções de onda de Kohn-Sham (KS),

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.25)$$

e, para a densidade do estado fundamental, a energia total E atinge o mínimo global. Isso pode ser expresso a partir da derivada do funcional,

$$\frac{\delta F}{\delta n} = 0 \quad (3.26)$$

Aplicando a regra da cadeia à derivada do funcional com respeito a qualquer das funções de onda ψ_i^* , chega-se a

$$\frac{\delta F}{\delta \psi_i^*} = \frac{\delta F}{\delta n} \frac{\delta n}{\delta \psi_i^*} = \frac{\delta F}{\delta n} \psi_i \quad (3.27)$$

onde o último termo deriva da equação (3.25).

Dado um funcional F de uma função $g(\mathbf{r})$, uma função arbitrária $h(\mathbf{r})$ e um parâmetro real ϵ , a derivada do funcional com respeito à g , $\delta F/\delta g$, é uma função que satisfaz a seguinte equação:

$$\int d\mathbf{r} h(\mathbf{r}) \frac{\delta F}{\delta g}(\mathbf{r}) = \left. \frac{d}{d\epsilon} F[g(\mathbf{r}) + \epsilon h(\mathbf{r})] \right|_{\epsilon=0} \quad (3.28)$$

As derivadas com relação a ψ_i ou ψ_i^* podem ser tomadas como independentes e, combinando as equações (3.26) e (3.28), tem-se que os orbitais de KS devem satisfazer a seguinte condição

$$\frac{\delta F}{\delta \psi_i^*} = 0 \quad (3.29)$$

o que justifica o fato dessas funções minimizarem a energia do problema, sendo as funções do estado fundamental [14]. Assumindo a ortonormalidade das funções de onda, pode-se utilizar os multiplicadores de Lagrange a fim de trabalhar com um novo funcional, L , que engloba essas restrições

$$L = F - \sum_{i,j} \lambda_{ij} [\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}] \quad (3.30)$$

As restrições do problema podem agora ser substituídas por equações sem restrições, dadas por

$$\frac{\delta L}{\delta \psi_i^*} = 0 \quad (3.31)$$

$$\frac{\delta L}{\delta \lambda_{ij}} = 0 \quad (3.32)$$

Isso leva a

$$\frac{\delta F}{\delta \psi_i^*} = \sum_j \lambda_{ij} \psi_j \quad (3.33)$$

As derivadas $\delta F / \delta \psi_i^*$ podem ser avaliadas por meio das equações (3.27) e (3.24), levando a

$$\begin{aligned} & -\frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta n} \left\{ \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) \\ & = \sum_j \lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.34)$$

Usando a definição (3.28), a equação acima pode ser reescrita como

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}) \quad (3.35)$$

A matriz dos multiplicadores de Lagrange pode ser diagonalizada e, introduzindo as funções de onda ϕ_i como as entradas da matriz diagonal, obtem-se finalmente as equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.36)$$

3.4.3 Equações de Kohn-Sham

Apesar de prever a relação entre a energia total do sistema para o estado fundamental e a densidade eletrônica, o teorema de Hohenberg-Kohn não fornece uma maneira de obter o funcional. Reescrevendo-o na forma

$$F[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle \quad (3.37)$$

é possível perceber que a dependência da energia cinética e Coulombiana com a densidade eletrônica é apenas implícita, enquanto para o potencial nuclear tal dependência aparece explicitamente. Em 1965, Kohn e Sham propuseram escrever esses termos utilizando a aproximação de elétrons independentes somada a um termo que contemplasse a interação entre esses elétrons:

$$\begin{aligned}
E &= F[n] \\
&= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})V_n(\mathbf{r}) - \sum_i \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n]
\end{aligned} \tag{3.38}$$

O termo E_{xc} é a energia de troca e correlação, e compreende toda a energia desprezada pela aproximação dos elétrons independentes. Esse termo é desconhecido, sendo que aproximações são utilizadas como meio de obtê-lo, mas é sabido que sua contribuição representa cerca de 1% da energia eletrônica total [15]. Apesar de pequena, essa fração é indispensável para uma boa descrição da estrutura eletrônica de um sistema e, caso a forma desse potencial fosse conhecida, a energia exata do estado fundamental poderia ser determinada por meio da densidade eletrônica. Resta saber como determinar, então, a densidade n .

O princípio variacional de Hohenberg-Kohn estipula que a densidade eletrônica do estado de menor energia do sistema, n_0 , é justamente a função que minimiza a energia total, $E = F[n]$,

$$\left. \frac{\delta F[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = 0 \tag{3.39}$$

Essa condição leva às equações para as funções de onda $\phi_i(\mathbf{r})$, como visto anteriormente. Para um conjunto de funções ortonormais, o princípio variacional leva a:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \tag{3.40}$$

onde V_H é o chamado potencial de Hartree,

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tag{3.41}$$

e o potencial de troca e correlação, V_{xc} , é dado por

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right|_{n(\mathbf{r})}. \tag{3.42}$$

O conjunto de equações descrito por (3.40) compõe as equações de Kohn-Sham, que formam a base para a teoria de Kohn-Sham [52], uma poderosa ferramenta para os

cálculos de diversas propriedades de materiais. A seguir, Fig. 7, um esquema do processo iterativo.

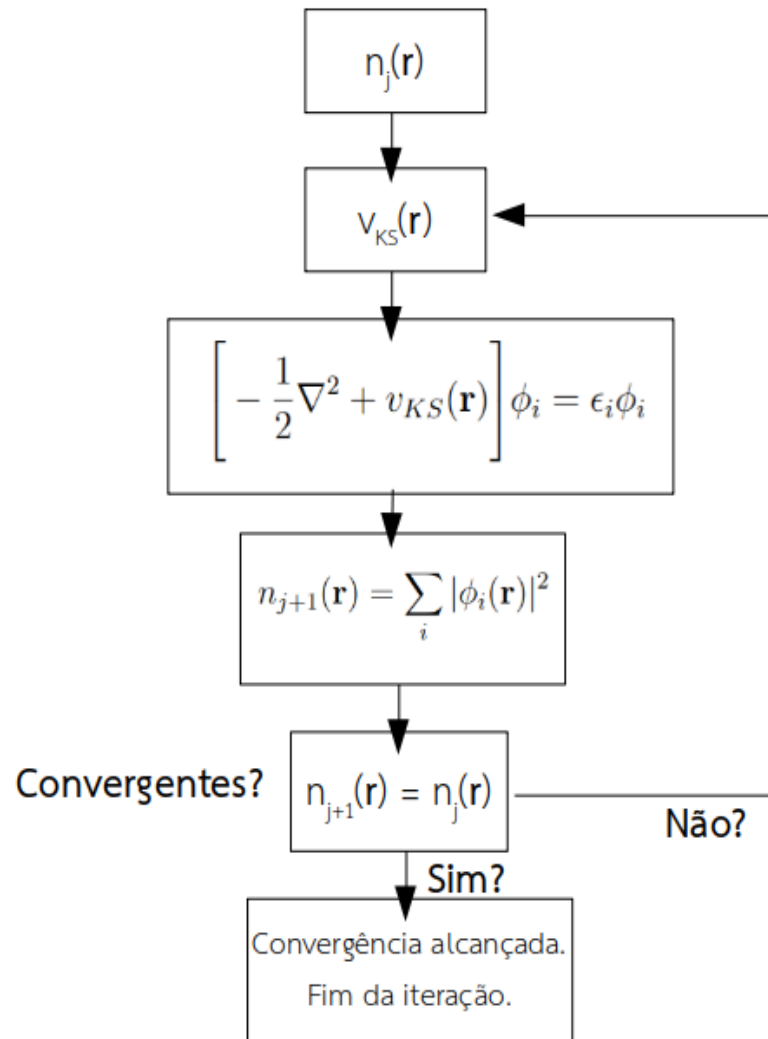


Figura 7 – Esquemática do cálculo iterativo das equações de Kohn-Sham.

3.5 Aproximações para o termo de troca e correlação

3.5.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

Dentro da DFT, aproximações precisam ser feitas para o termo de troca-correlação da equação (3.24) a fim de resolver as equações de KS. A proposta mais simples para esse funcional é dada pela aproximação da densidade local (LDA). Kohn e Sham já haviam feito referência em seu trabalho sobre os sólidos poderem ser considerados, no limite, próximos a um gás homogêneo; nesse limite, os efeitos de troca e correlação são locais, o que levou à proposição da LDA [53]. Segundo essa aproximação, a energia de troca-correlação é uma

integral sobre todo espaço da densidade de um gás homogêneo de elétrons,

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LDA} &= \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \\ E_{xc}^{LDA} &= \int \rho(\mathbf{r}) \left(\epsilon_x^{hom}[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c^{hom}[\rho(\mathbf{r})] \right) d^3\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3.43)$$

A energia de troca é dada por

$$E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s} = -\frac{0,4582}{r_s} \quad (3.44)$$

onde r_s é a distância média entre elétrons em um sistema não polarizado. Já a energia de correlação foi calculada com grande acurácia pelos métodos Monte Carlo, e obedece às seguintes condições [54, 55]:

$$E_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \begin{cases} \frac{-0,1423}{(1+1,9529\sqrt{r_s}+0,3334r_s)}, & r_s \geq 1 \\ (-0,0480 + 0,0311 \ln r_s - 0,0116r_s + 0,0020r_s \ln r_s), & r_s < 1. \end{cases} \quad (3.45)$$

A aproximação da densidade local atende melhor aos sistemas homogêneos, uma vez que é baseada na densidade eletrônica de um gás também homogêneo. Entretanto, é possível descrever satisfatoriamente sistemas moleculares e cristalinos, pois a região de interesse dos cálculos não é a região nuclear, onde há maior variação da densidade espacialmente.

Uma aproximação semelhante a essa é a LSDA (*Local Spin Density Approximation*), onde a polarização de *spin* é considerada. A energia de troca-correlação passa a ser, nesses casos, funcional das duas densidades de *spin*, sendo reescrita na forma:

$$E_{xc}^{LSDA} = \int \left(\rho^\uparrow(\mathbf{r}) + \rho^\downarrow(\mathbf{r}) \right) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (3.46)$$

3.5.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Após o desenvolvimento do LSDA, vários outros funcionais foram criados buscando aprimoramentos em relação a esse. O próximo passo nesse sentido foi a aproximação GGA

(*Generalized Gradient Approximation*), que conta também com o gradiente da densidade de carga, $\nabla\rho(\mathbf{r})$, dado pela fórmula:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_x^{hom}\rho(\mathbf{r})F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (3.47)$$

em que $F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$ é um fator de correção sobre o termo de troca.

Comparando os dois funcionais, o GGA tende a melhorar as energias totais, energias de atomização, barreiras de energia e diferenças entre energias estruturais [56]; além disso, descreve melhor sistemas inomogêneos. Outra característica desse funcional é a suavização e expansão das ligações químicas, o que pode ser benéfico sobre a previsão do LSDA, mas pode ocasionar uma superestimação dessas distâncias. Estima-se que o LDA subestime o valor da constante de rede em sólidos entre 1% e 3% e o valor da faixa proibida de energia (*gap*) nos isolantes e semicondutores na média de 30%.

3.6 Aproximação da interação elétron-núcleo e Pseudopotenciais

Uma vez feitas as aproximações para os termos de troca e correlação, é preciso realizar uma aproximação para a interação elétron-núcleo. A ideia central aqui é substituir o problema original por um mais simples, trabalhado por meio de um pseudopotencial, ou seja, substituir o forte potencial Coulombiano e os efeitos dos elétrons mais internos por um potencial iônico efetivo, que represente principalmente os elétrons de valência [53]. Esse método é completamente plausível, uma vez que os elétrons mais próximos ao núcleo estão tão fortemente ligados a este que não participam ativamente das ligações químicas e dos fenômenos relacionados. Nessa proposta, substitui-se o potencial V_n por um potencial efetivo que não apresente singularidades nas proximidades dos núcleos e que, a partir de um raio de corte, r_c , apresente uma forma que se confunda com a do sistema real. Abaixo de r_c , o valor do potencial é suavizado, como ilustra a Fig. 8.

Assim, pseudofunções de onda correspondentes apenas aos elétrons de valência podem ser utilizadas. Os orbitais de Kohn-Sham precisam ainda ser expandidos em uma base de funções conhecidas. As propostas iniciais utilizavam ondas planas como funções de base, uma vez que essas são as bases naturais para o teorema de Bloch e qualquer função pode ser expandida como combinação linear de ondas planas. Sabe-se, porém, que as

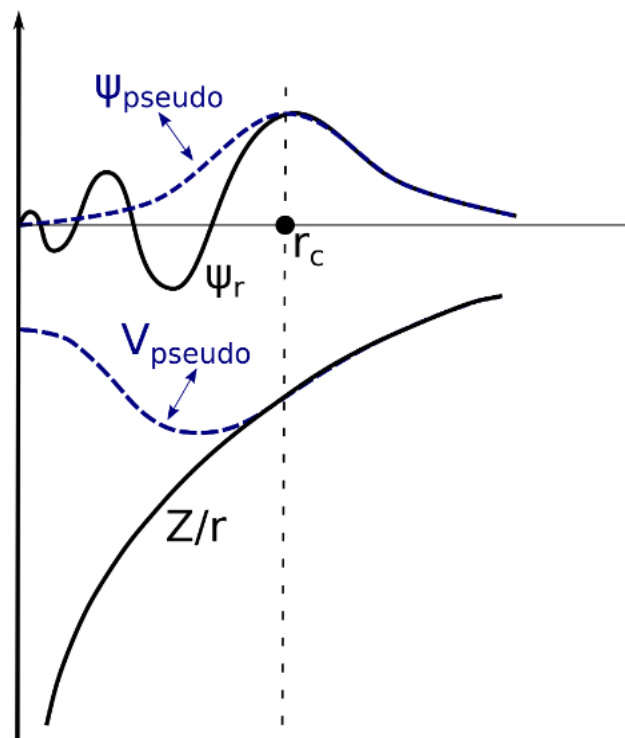


Figura 8 – Pseudopotencial esquematizado.

funções de onda dos elétrons mais externos devem oscilar fortemente na região do núcleo, de forma a manter a ortogonalidade com as funções de onda dos elétrons dessa região. Isso só foi possível com a teoria dos pseudopotenciais [14], caso contrário um número muito grande de ondas planas seria necessário para tal representação, o que seria impraticável do ponto de vista computacional.

A substituição do forte potencial por um mais suave e das funções de onda de valência por uma pseudofunção sem nós, suavizada na região do caroço e idêntica à função de onda total na região de valência, tornou o método eficiente e acurado.

3.7 Métodos computacionais

Para a realização dos cálculos de estrutura eletrônica utilizando a teoria acima explicitada foi utilizado o pacote computacional *Quantum ESPRESSO* (*opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization*). Essa ferramenta consiste de um conjunto integrado de códigos de fonte aberta baseado na DFT, condições periódicas de contorno, conjunto de base de ondas planas e pseudopotenciais [57].

O pacote computacional permite ao usuário estipular parâmetros para o trun-

camento da iteração por meio das variáveis *ecutwfc* e *ecutrho*, que são as energias de corte para as funções de onda e para a densidade de carga e potencial. Outro parâmetro importante a ser estipulado é a discretização da zona de Brillouin.

Neste trabalho, o processo de relaxação selecionado para as nanocamadas foi o que apresentou maior estabilidade entre as opções *relax* e *vc-relax*. No primeiro deles, a relaxação é realizada mantendo os parâmetros de rede fixos e, no segundo, é permitido que os parâmetros variem durante o processo. O método escolhido foi aquele em que a energia final do sistema foi menor ou, para casos em que essa diferença foi da ordem de 10^{-3} , adotou-se o *vc-relax*. Já para os cálculos autoconsistentes, foi utilizada uma malha de pontos \vec{k} de $3 \times 3 \times 1$. Os parâmetros de corte utilizados ao longo de todo o processo foram de 50 Ry para as funções de onda e 296 Ry para a densidade e potencial. Esses valores estão de acordo com os valores sugeridos pelos pseudopotenciais dos três elementos atômicos utilizados (Ge, H e Nb) e também com os testes de convergência feitos no início dos estudos.

Os pseudopotenciais utilizados são do tipo ultrassuaves (USPP), com o termo de troca e correlação aproximado por GGA no formalismo de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [56].

4 Resultados e discussões

Métodos que não utilizam como base dados experimentais, ou seja, que objetivam prever propriedades sem utilizar como princípio parâmetros empíricos, são chamados de *ab initio*, como é o caso da DFT [14]. Utilizando essa ferramenta, foram realizados cálculos computacionais para o estudo de sistemas bidimensionais de α -Ge. Iniciamos este capítulo com os resultados da caracterização do germânio bidimensional em três direções distintas de clivagem, sendo elas: [110], [111] e [112]. Para a segunda parte da pesquisa, que envolve o armazenamento de moléculas de H_2 em uma superfície de 2D- α -Ge, duas propostas foram estudadas: na primeira, tem-se uma supercélula bidimensional de germânio com a superfície superior sem dopantes ou átomos adsorvidos; na segunda, essa superfície é funcionalizada com um átomo de nióbio (Nb) [13]. Em ambos os casos a superfície inferior foi passivada com átomos de hidrogênio (H).

A passivação das ligações pendentes do Ge com átomos de H é prevista na literatura [58], tendo como principal objetivo eliminar os efeitos das ligações pendentes, *dangling bonds*, modificando as propriedades eletrônicas do sistema devido à eliminação dos estados de superfície [59]. A superfície superior também apresenta essas ligações, porém, foi mantida sem passivação para o presente estudo, permitindo, dessa forma, investigar sua reatividade às moléculas de hidrogênio.

4.1 2D- α -Ge

Dada a importância anteriormente discutida dos materiais com dimensionalidade reduzida, foram pesquisadas três direções diferentes do germânio bidimensional, tendo como base o artigo [4]. Uma vez que a direção de clivagem muda, a célula unitária também se modifica, revelando padrões distintos para cada uma das direções. A Fig. 9 mostra, em (a), o modelo dos planos cristalográficos das nanocamadas de germânio, produzidas a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura por transmissão (HAADF, imagem de campo escuro anular), retiradas do artigo de referência [4]. Em (b), a figura mostra as mesmas estruturas produzidas a partir de cortes feitos no *bulk* de α -Ge nas direções [110], [111] e [112], respectivamente, utilizando o *software* VESTA (*Visualization*

for Electronic and Structural Analysis) [60].

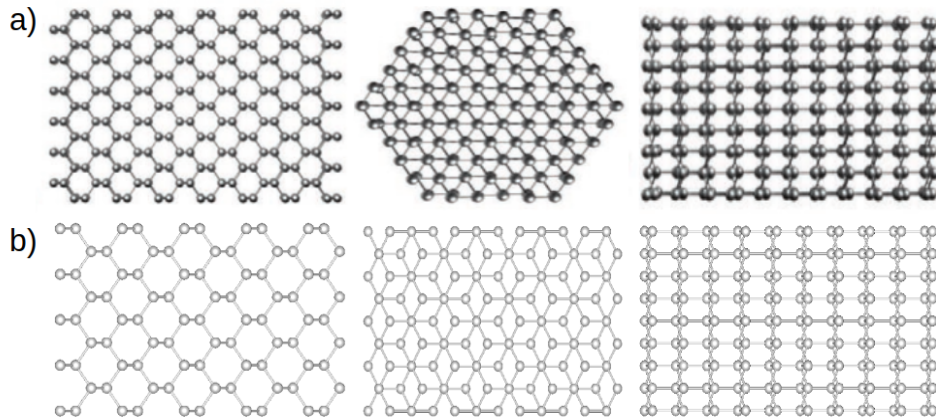


Figura 9 – Representações das estruturas nas direções [110], [111] e [112], visualizadas a partir do eixo z , (a) retiradas do artigo [4] e (b) produzidas utilizando o *software* VESTA.

Inicialmente, estamos interessados em analisar o confinamento quântico, previsto teoricamente [4], para cada uma dessas direções. Dessa forma, estabeleceram-se três diferentes espessuras de estudo para cada uma das direções, nas quais foram realizadas o processo de relaxação do sistema seguido pelos cálculos autoconsistentes da DFT. Nesse desenvolvimento, foram feitas as passivações das ligações pendentes tanto na superfície superior quanto inferior.

Para referência às diferentes espessuras estudadas neste trabalho, define-se como monocamada o sistema de menor comprimento na direção z (vide sistema de coordenadas da Fig. 10), bicamada o sistema com espessura intermediária e, por fim, tricamada o sistema mais espesso. Para as direções [110] e [111], considerou-se que cada anel completo representa uma camada; porém, para a direção [112] não foi possível manter essa definição, de modo que a nomenclatura refere-se ao progressivo aumento da espessura na direção z . Além de variar a estrutura, foi mantido um vácuo mínimo de 12\AA em z para evitar interação do sistema periódico nessa direção.

4.1.1 Caracterização do material e confinamento quântico

O efeito de confinamento quântico pode ser observado pelo aumento da faixa proibida de energia (*gap*) na estrutura de bandas de um sistema devido à restrição de um dos graus de liberdade. No caso em estudo, essa restrição se dá pela variação da espessura

na direção do eixo definido como z , o que limita os níveis de energia acessados pelos elétrons.

A Fig. 10 a seguir mostra os sistemas da direção $[110]$, e a Tabela 1 relaciona os valores da espessura na direção z e os *gaps* de energia obtidos por meio da estrutura de bandas para cada uma delas. Como é possível observar, o efeito de confinamento está presente nessa direção.

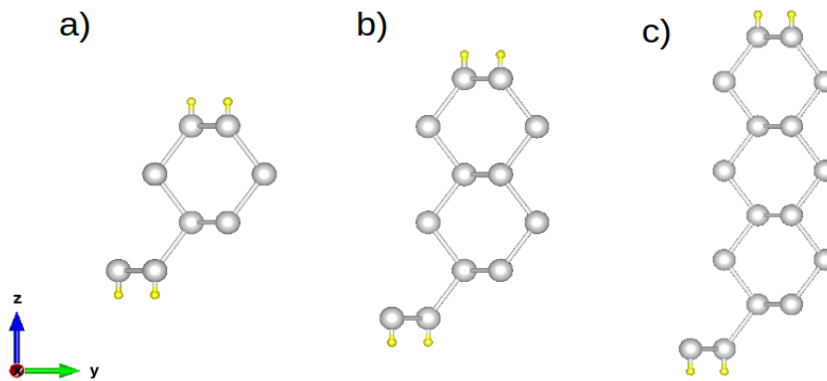


Figura 10 – Definições da a) monocamada, b) bicamada e c) tricamada na direção $[110]$.

Tabela 1 – Efeito de confinamento quântico na direção $[110]$.

Camadas	Espessura média (Å)	<i>gap</i> (eV)
Monocamada	8,47	0,98
Bicamada	12,45	0,71
Tricamada	16,44	0,57

A espessura média está definida como a distância entre dois hidrogênios em superfícies opostas e aproximadamente verticais, e o número de átomos das estruturas da Fig. 10 é 12 para (a), 16 para (b) e 20 para (c). A estrutura de bandas para esses sistemas está representada na Fig. 11; como é possível observar, o *gap* para essa direção e para as diferentes espessuras é direto.

Os cálculos foram realizados utilizando códigos do *Quantum ESPRESSO* [57]. O processo mais estável para a direção $[110]$ foi a manutenção dos parâmetros de rede inalterados durante a relaxação, e os valores estão listados na Tabela 2. Convencionou-se como a o parâmetro de rede na direção x e b o parâmetro de rede na direção y .

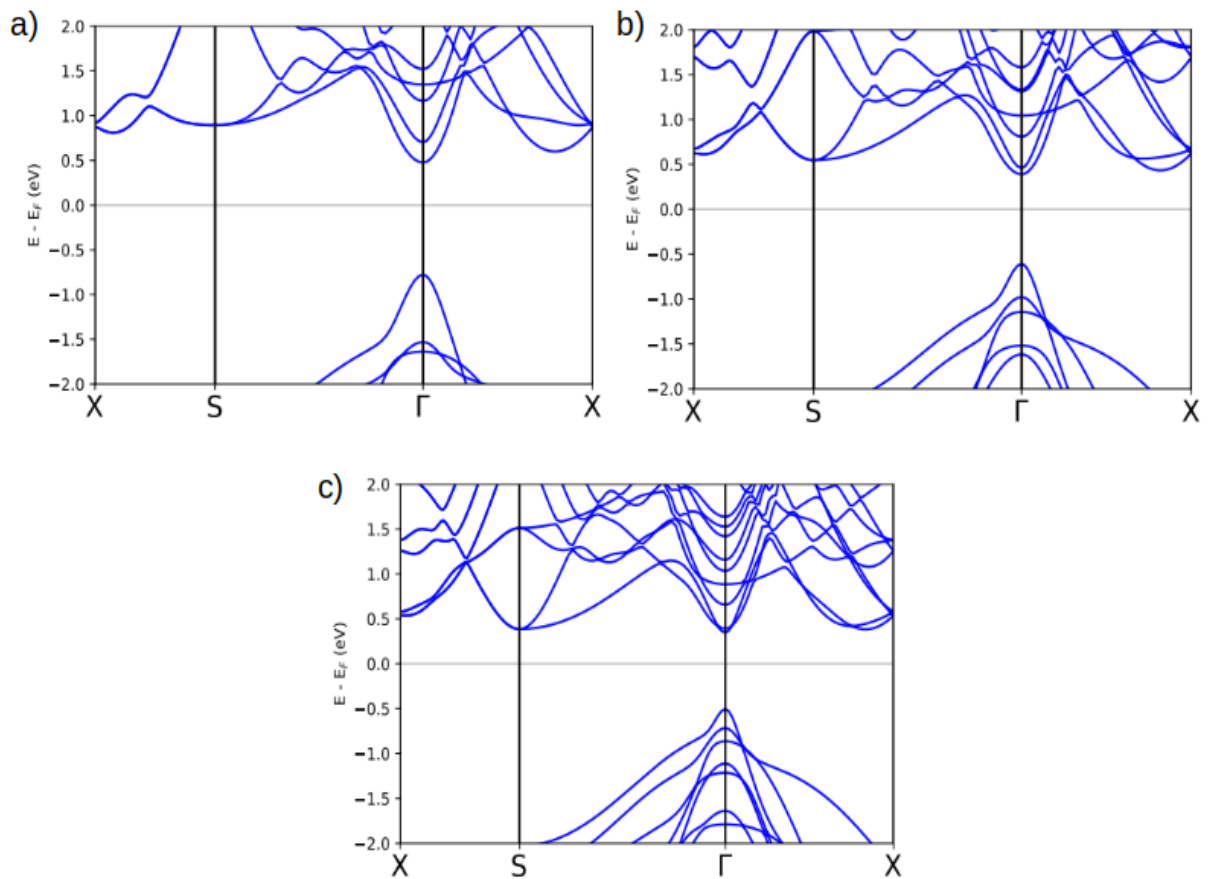


Figura 11 – Estruturas de bandas da direção [110]. (a) Mono, (b) bi e (c) tricamadas. O efeito de confinamento quântico pode ser observado.

Tabela 2 – Parâmetros de rede para a direção [110].

Camadas	a (Å)	b (Å)
Monocamada	3,9952	5,6500
Bicamada	3,9952	5,6500
Tricamada	3,9952	5,6500

Segundo a literatura [4], para essa direção os valores do *gap* variam muito quando as espessuras variam entre 1 e 3 nm, sendo a diferença de cerca de 2 eV. Um dos gráficos presente no artigo aponta que, para a variação da espessura entre cerca de 6 e 15 Å, o *gap* varia entre 2,5 e 1,1 eV, aproximadamente. Esses valores estão acima dos encontrados neste trabalho, entretanto, o efeito de confinamento quântico também foi observado. Como os termos de troca e correlação foram aproximados por GGA nos dois casos, uma possível origem para essa diferença é a definição das estruturas trabalhadas.

Os mesmos estudos e análises foram realizados para as outras duas direções do germânio, sendo elas [111] e [112]. Os resultados para a direção [111] estão apresentados na

sequência. Para essas estruturas, a monocamada apresenta 12 átomos, a bicamada possui 16 e a tricamada 20 átomos, assim como na direção anterior. Novamente, o confinamento quântico foi observado, como é possível notar na Fig. 13 e na diminuição dos valores do *gap* de energia da Tabela 3 com o aumento da espessura do sistema.

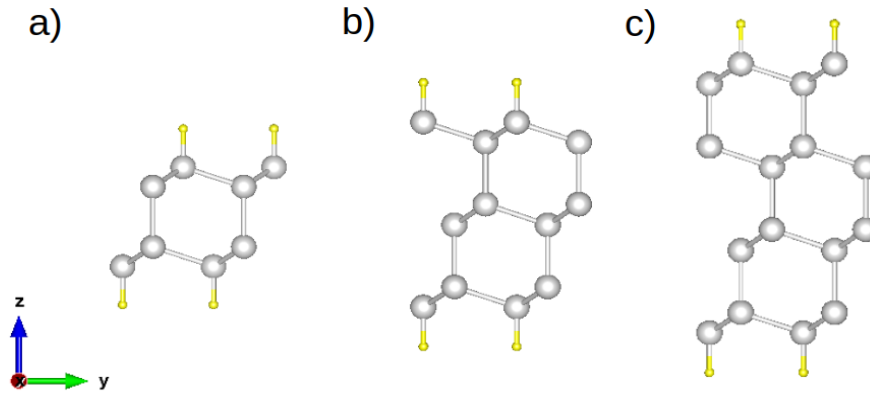


Figura 12 – Definições da a) monocamada, b) bicamada e c) tricamada na direção [111].

Tabela 3 – Efeito de confinamento quântico na direção [111].

Camadas	Espessura média (Å)	<i>gap</i> (eV)
Monocamada	7,48	0,81
Bicamada	10,38	0,59
Tricamada	13,83	0,47

A Tabela 4 indica os parâmetros de rede para essa direção, e o processo mais estável de relaxação foi o que permite a variação desses valores durante a relaxação.

Tabela 4 – Parâmetros de rede para a direção [111].

Camadas	a (Å)	b (Å)
Monocamada	3,9895	6,9087
Bicamada	3,9875	6,9053
Tricamada	3,9868	6,9038

Segundo a literatura [4], os *gaps* para a direção de orientação [111] variam de forma mais significativa, apesar de variarem pouco comparativamente às demais direções de estudo, para espessuras abaixo de 1 nm (10 Å), enquanto para valores acima desse o *gap* não varia com a espessura, permanecendo contante em 0,45 eV. Isso está de acordo com os valores encontrados no presente trabalho, onde, para a espessura da tricamada (13,83 Å, Tabela 3) o *gap* é de 0,47 eV, e a variação entre os valores para a monocamada (< 1 nm) e a bicamada é maior.

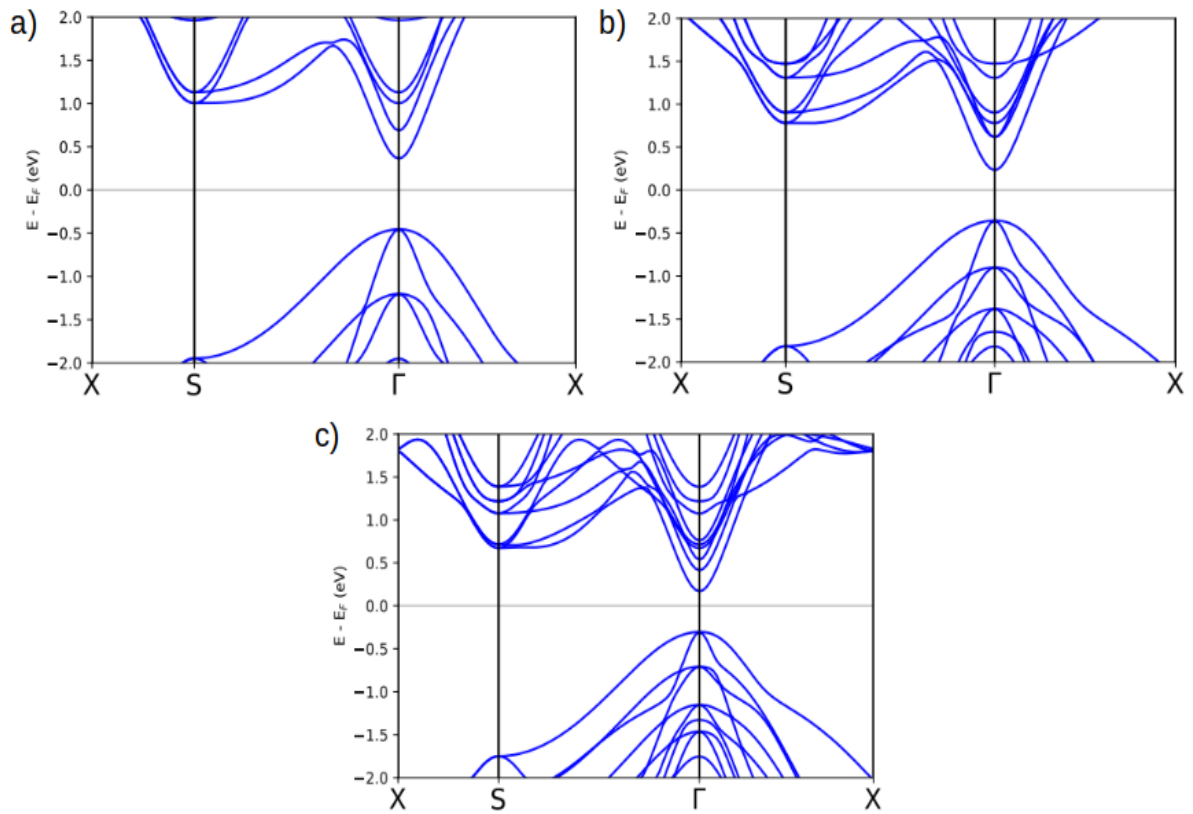


Figura 13 – Estruturas de bandas da direção $[111]$. (a) mono, (b) bi e (c) tricamadas. O efeito de confinamento quântico pode ser observado.

A direção $[112]$, diferentemente das anteriores, apresentou algumas peculiaridades com relação às ligações pendentes. Nesse sistema, alguns átomos de germânio da superfície necessitavam ser duplamente passivados, de modo que optou-se por duplicar o sistema na direção x a fim de evitar uma dupla passivação. Além disso, a definição das estruturas de camadas a partir dos anéis completos e empilhados foi insatisfatória, pois, durante o processo de relaxação de um único anel, o sistema se estabilizou de forma distinta das demais direções, não mantendo a estrutura hexagonal. Assim, foi necessário definir a monocamada a partir de dois anéis, e as outras estruturas foram construídas pelo acréscimo sucessivo de anéis.

Para esse sistema, a monocamada apresenta 44 átomos, a bicamada possui 56 e a tricamada 68 átomos, representados na Fig. 14. A Tabela 5 indica os parâmetros de rede, que variaram durante o processo de relaxação, e a Tabela 6 mostra o efeito de confinamento quântico.

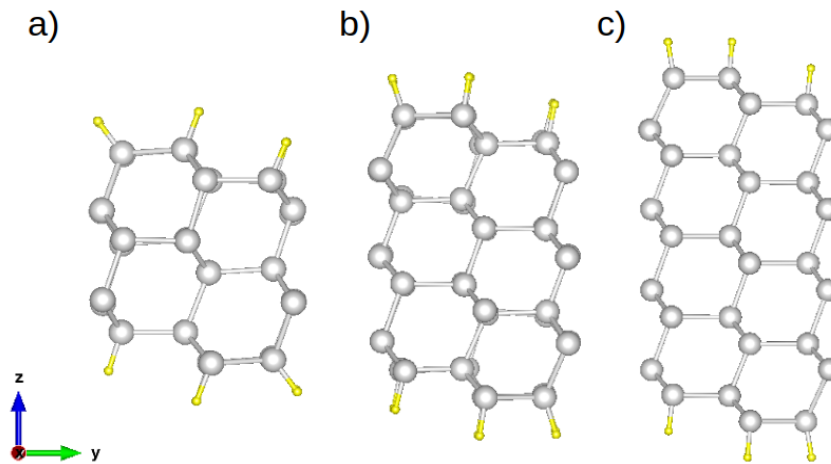


Figura 14 – Definições da a) monocamada, b) bicamada e c) tricamada na direção [112].

Tabela 5 – Parâmetros de rede para a direção [112].

Camadas	a (Å)	b (Å)
Monocamada	7,7527	9,5184
Bicamada	7,7345	9,5970
Tricamada	7,9470	9,7733

Tabela 6 – Efeito de confinamento quântico na direção [112].

Camadas	Espessura média (Å)	gap (eV)
Monocamada	11,25	1,28
Bicamada	14,58	0,98
Tricamada	18,04	0,62

As estruturas de bandas para essa direção estão apresentadas na Figura 15.

Segundo a literatura [4], para essa direção, assim como para a direção [110], os valores do *gap* variam muito no intervalo de espessuras entre 1 e 3 nm. Para espessuras abaixo de 2,5 nm, grande parte dos *gaps* de energia das nanocamadas ficou entre 0,70 e 0,85 eV. O valor encontrado neste trabalho está aproximadamente de acordo com os da referência, e a discrepância deve-se, possivelmente, à forma como o sistema foi estruturado para essa direção que, neste estudo, apresentou maior complexidade que as demais direções.

Por fim, para todas as direções é possível observar que o *gap* é direto para as nanocamadas e o aumento da espessura provoca a diminuição dos valores do mesmo. O *bulk* de germânio não apresenta *gap* para a aproximação GGA aqui utilizada [4], o que está de acordo com uma extrapolação dos dados apresentados neste estudo. Além disso, para

aproximações que permitem a observação do *gap* do *bulk* é possível concluir que esse *gap* é indireto, o que também é uma tendência revelada pelas estruturas de bandas apresentadas.

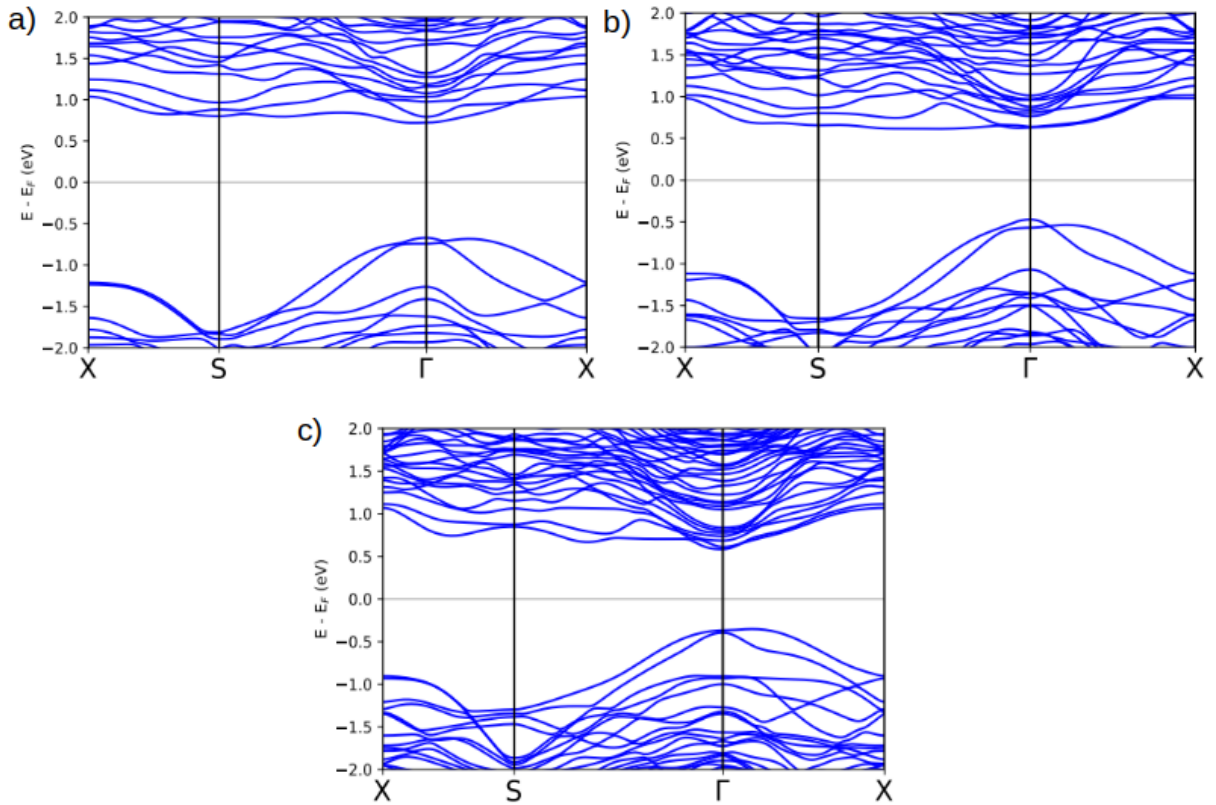


Figura 15 – Estruturas de bandas da direção [112]. (a) mono, (b) bi e (c) tricamadas. O efeito de confinamento quântico pode ser observado.

4.2 Armazenamento de moléculas de H_2 na superfície de 2D- α -Ge

Para o estudo do armazenamento de H_2 em uma superfície de 2D- α -Ge foram utilizadas duas das três direções de clivagem caracterizadas na seção anterior, sendo elas [110] e [111]. Isso deve-se ao fato de que esse estudo depende da construção de uma supercélula a partir dos sistemas apresentados, e para a direção [112] mesmo as menores estruturas contém um grande número de átomos, de modo que a manipulação de cálculos com uma supercélula fica computacionalmente inviável.

Assim, para cada uma das direções escolhidas foram pesquisados dois sistemas distintos, um deles composto apenas por germânio com a superfície inferior passivada com hidrogênio e outro com um átomo de nióbio (Nb) funcionalizando a superfície superior.

4.2.1 Direção [111] - Sistema sem Nb

Na direção [111], para o sistema sem Nb, a estrutura utilizada foi uma supercélula $4 \times 3 \times 1$ com 113 átomos e condições periódicas de contorno ao longo de x e y. Para z, trabalhou-se com uma distância de 16,33 Å entre células vizinhas, assumindo-se um vácuo nessa direção. Nas demais direções, os parâmetros de rede otimizados são $a = 16,10$ Å e $b = 13,66$ Å. Esse sistema está apresentado na Fig. 16.

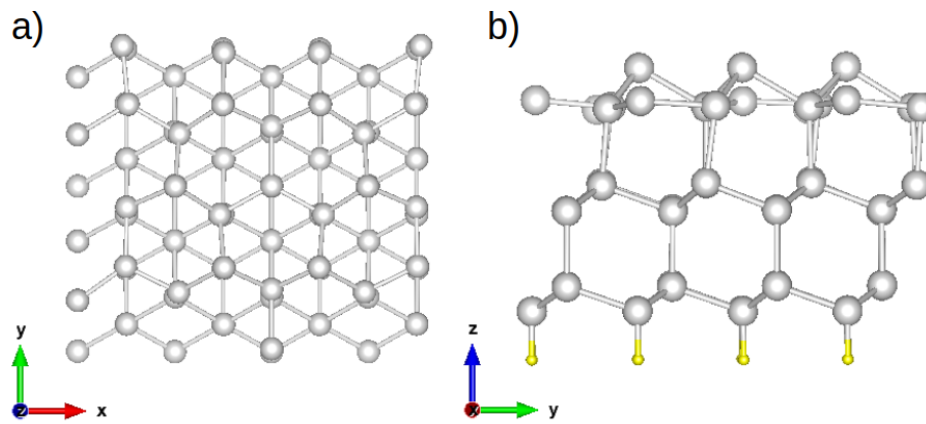


Figura 16 – Supercélulas de α -Ge vistas a partir de (a) z e (b) x, direção [111].

Inicialmente, uma molécula de H_2 foi colocada a uma distância média de 1,21 Å de um dos sítios da supercélula, como ilustrado na Fig. 17, sendo que esse valor inicial foi escolhido arbitrariamente. Algumas configurações distintas para o posicionamento da primeira molécula foram testadas, e a representada na figura apresentou maior estabilidade. A distância inicial entre os hidrogênios era de 0,61 Å, e a distância final após a relaxação foi de 0,75 Å, que é muito próxima à distância típica dessa molécula quando isolada, segundo a literatura [5]. A distância final da molécula em relação à superfície (átomo de Ge mais próximo) foi de 2,97 Å. Esse tipo de adsorção, em termos de distâncias, está no limite do intervalo de interesse para o armazenamento; porém, a distância entre os hidrogênios da molécula revela que a mesma não está interagindo com o sistema. As distâncias para o caso de 2 e 3 moléculas estão listadas na Tabela 8.

A energia de adsorção média foi calculada por meio da expressão

$$E_{ads} = [E_{Ge+H_2} - (E_{Ge} + n E_{H_2})] / n \quad (4.1)$$

onde E_{Ge+H_2} é a energia do sistema total, ou seja, Ge mais molécula de H_2 , E_{Ge} é a

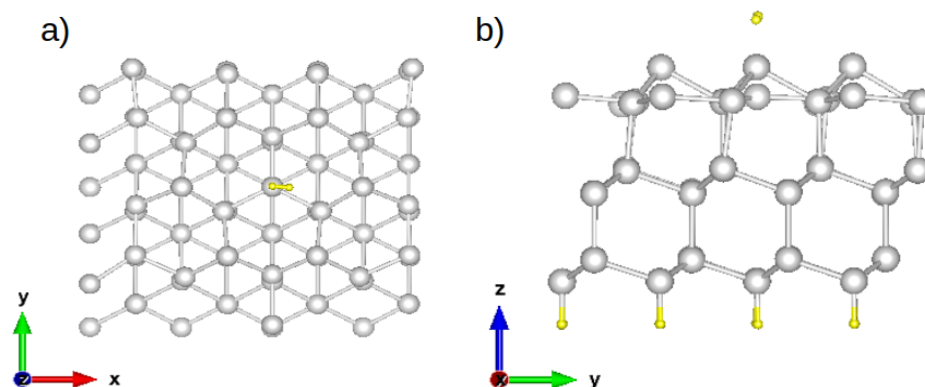


Figura 17 – Supercélulas de α -Ge com uma molécula de H_2 adsorvida na superfície, vistas de (a) z e (b) x, direção [111].

energia do sistema sem a molécula, E_{H_2} é a energia da molécula isolada e n é o número de moléculas de hidrogênio. Os valores das energias de adsorção para 1, 2 e 3 moléculas estão listados na Tabela 7. As posições da segunda e da terceira molécula acrescentadas ao sistema foram escolhidas arbitrariamente nas proximidades da primeira, como ilustra a Fig. 18. Além da energia média, foi realizado um cálculo para a obtenção da energia de adsorção da n -ésima molécula; isso foi feito utilizando a diferença entre a energia total do sistema com $n - 1$ moléculas e o sistema com n moléculas.

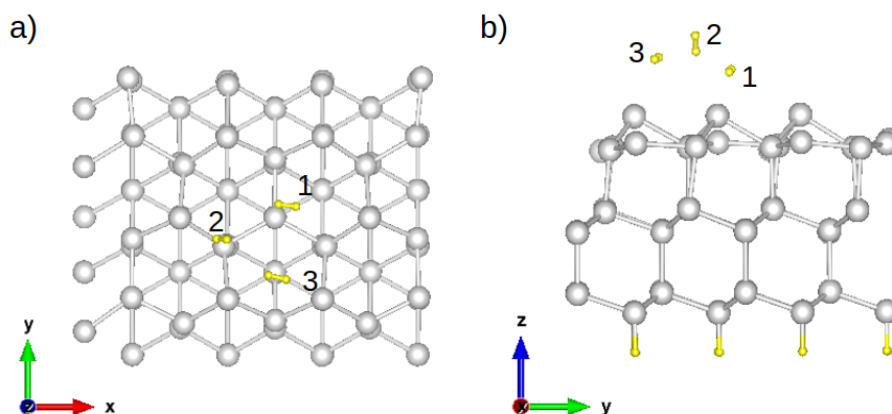


Figura 18 – Supercélulas de α -Ge com três moléculas de H_2 adsorvidas na superfície, vistas de (a) z e (b) x, direção [111].

Os resultados apresentados mostram que as moléculas de H_2 estão fracamente ligadas à superfície. Para o caso de uma única molécula, o valor da energia de adsorção encontra-se no limite inferior previsto como ideal para o armazenamento [5]. Já para os sistemas com 2 e 3 moléculas, esse valor está abaixo do desejado. Com isso, é interessante estudar a funcionalização da superfície com um átomo mais reativo.

Tabela 7 – Energias de adsorção de moléculas de H_2 para a superfície pura de α -Ge na direção [111].

Moléculas (n)	Energia de adsorção média (eV/supercélula)	Energia de adsorção da n-ésima molécula (eV/supercélula)
1	-0,12	-0,12
2	-0,09	-0,06
3	-0,08	-0,06

Tabela 8 – Distâncias para o sistema com 3 moléculas, direção [111].

Moléculas (n)	Distância H-H (Å)	Distância Ge-H (Å)
1	0,75	2,97
2	0,76	3,13
3	0,75	2,88

4.2.2 Direção [111] - Sistema com Nb

Um sistema semelhante ao anterior, porém, com um átomo de nióbio adsorvido na superfície foi estudado. A estrutura está ilustrada na Figura 19:

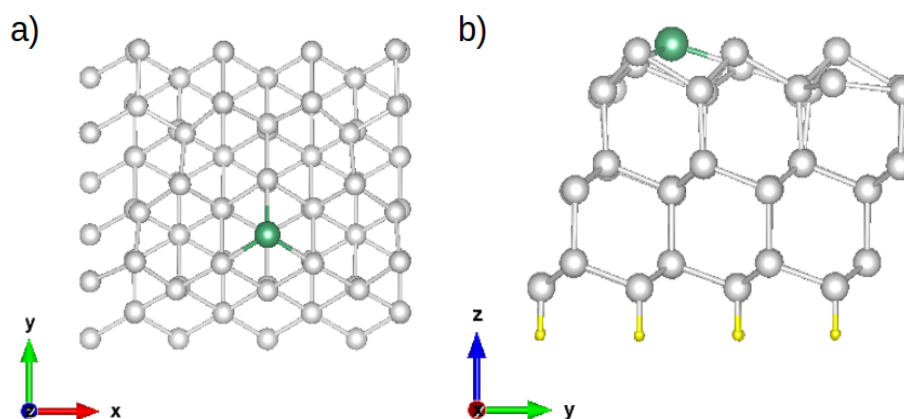


Figura 19 – Supercélulas de α -Ge funcionalizadas com um átomo de Nb vistas a partir de (a) z e (b) x, direção [111].

O posicionamento do Nb no centro do hexágono é a configuração mais estável para o sistema, e a energia de adsorção do mesmo, como revela um estudo em parceria com um aluno do programa, é de 5,49 eV. A estabilidade da adsorção desse metal de transição à superfície do α -Ge evita um possível problema de agrupamento do NbH_n [61].

Uma molécula de H_2 foi colocada a uma distância aproximada de 2,24 Å do Nb e a estrutura foi relaxada. A distância inicial entre os átomos da molécula era de 0,81 Å e a distância final obtida foi 0,85 Å. Para a distância Nb- H_2 , a distância final foi de 1,95 Å, ilustrada na Fig. 20. Esses valores também estão dentro da margem considerada promissora

para o armazenamento [5].

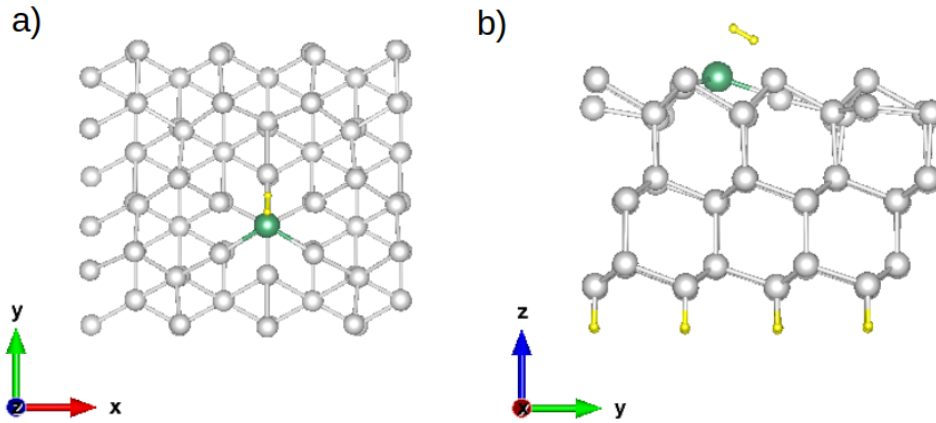


Figura 20 – Supercélulas de α -Ge decoradas com Nb com uma molécula de H_2 adsorvida na superfície, vistas de (a) z e (b) x, direção [111].

A energia de adsorção média para esse sistema foi calculada por meio da expressão

$$E_{ads} = [E_{Ge+Nb+H_2} - (E_{Ge+Nb} + n E_{H_2})] / n \quad (4.2)$$

Como foi explicitado anteriormente, para um armazenamento efetivo de H_2 é necessário que várias moléculas sejam adsorvidas simultaneamente. Assim, foi feito um estudo da energia de adsorção para mais moléculas nesse sistema, como apresenta a Tabela 9, e as distâncias para o sistema com 5 moléculas estão compiladas na Tabela 10. As posições das moléculas foram escolhidas arbitrariamente próximas à primeira.

Tabela 9 – Energias de adsorção de moléculas de H_2 para a superfície (111) decorada com Nb.

Moléculas (n)	Energia de adsorção média (eV/supercélula)	Energia de adsorção da n-ésima molécula (eV/supercélula)
1	-0,95	-0,95
2	-0,79	-0,44
3	-0,73	-0,43
4	-0,61	-0,03
5	-0,45	-0,06

Os resultados revelam que, segundo a energia de adsorção média, a superfície decorada com Nb é eficaz no armazenamento de 5 moléculas de H_2 . Entretanto, a medida das distâncias revela que 2 das moléculas ficam fracamente ligadas à superfície, para a configuração aqui estudada, sendo que para essas moléculas $d_{H_2-sup} > 3 \text{ \AA}$, como mostram os dados da Tabela 10. Isso corrobora com os valores de adsorção encontrados para o

acréscimo da quarta e quinta moléculas, apresentados na terceira coluna da tabela. A configuração final do sistema com 5 moléculas pode ser observada na Fig. 21.

Tabela 10 – Distâncias para o sistema funcionalizado com Nb, direção [111].

Moléculas (n)	Distância H-H (Å)	Distância Nb-H (Å)
1	0,85	1,95
2	0,87	1,92
3	0,83	1,98
4	0,75	4,31
5	0,75	4,34

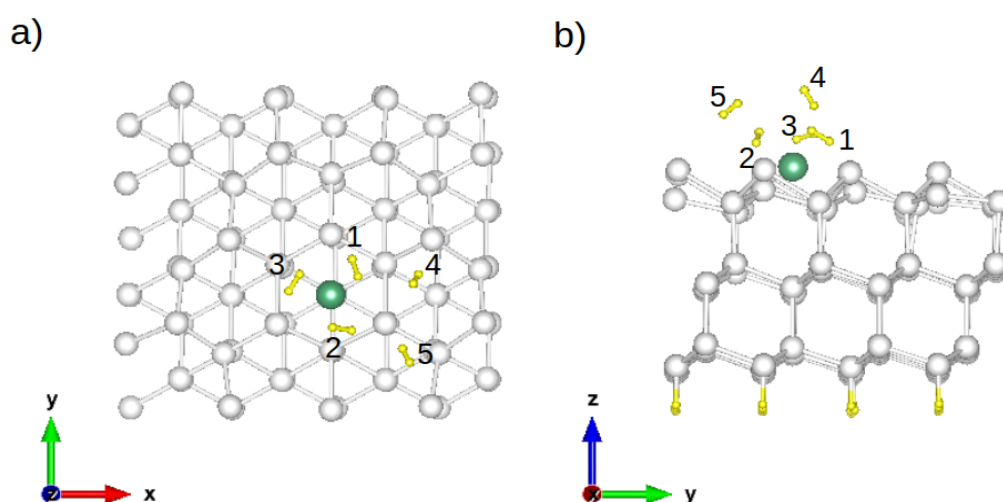


Figura 21 – Supercélulas de α -Ge decoradas com Nb com cinco moléculas de H_2 adsorvidas na superfície, vistas de (a) z e (b) x, direção [111].

Obtidas as energias de adsorção e observando que para o caso de uma molécula essa energia é superior à estabelecida como ideal pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (em módulo, devido às convenções adotadas) [13], foi feito um estudo utilizando a aplicação de engenharia de tensão, *strain*, ao sistema. Porcentagens positivas de *strain* correspondem a uma expansão da estrutura, enquanto porcentagens negativas dizem respeito a uma compressão da mesma. A Tabela 11 relaciona a porcentagem aplicada à energia de adsorção, em eV por supercélula, obtida.

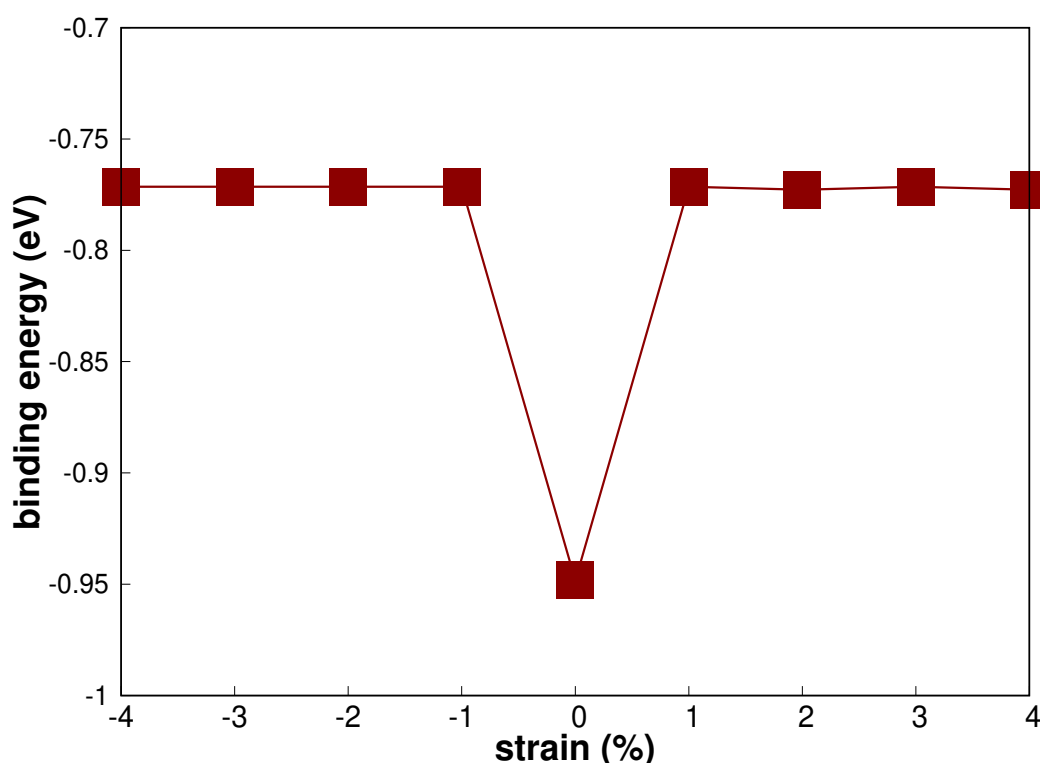
Sendo assim, com esses dados é possível concluir que a aplicação de *strain* é um mecanismo eficaz para a diminuição da energia de ligação das moléculas à superfície e, além disso, o estudo mostrou que a aplicação de apenas 1% de tensão à estrutura tem aproximadamente o mesmo efeito que a aplicação de até 4%, ou seja, um pequeno fator de compressão/expansão do sistema já é eficaz para modular a energia de adsorção. Essa

Tabela 11 – Energias de adsorção de uma molécula para a superfície de α -Ge decorada com Nb sob aplicação de *strain*.

<i>strain</i> (%)	Energia de adsorção (eV/supercélula)
-4	-0,77
-3	-0,77
-2	-0,77
-1	-0,77
0	-0,95
1	-0,77
2	-0,77
3	-0,77
4	-0,77

engenharia de tensão pode ser utilizada, portanto, para a liberação das moléculas para uso, ou seja, para facilitar a dessorção das moléculas.

A Fig. 22 a seguir apresenta um gráfico que relaciona os dados da tabela.

Figura 22 – Dados referentes à aplicação de *strain* na superfície de Ge+Nb. Esse mecanismo diminui a energia de adsorção do sistema.

4.2.3 Direção [110] - Sistema sem Nb

Na direção [110], o sistema sem Nb é uma supercélula $3 \times 4 \times 1$ com 120 átomos e condições periódicas de contorno ao longo de x e y . Para z , trabalhou-se com uma distância de $17,76 \text{ \AA}$ entre células vizinhas, assumindo-se um vácuo nessa direção. Nas demais direções, os parâmetros de rede otimizados são $a = 16,07 \text{ \AA}$ e $b = 16,02 \text{ \AA}$. A Fig. 23 apresenta uma imagem desse sistema.

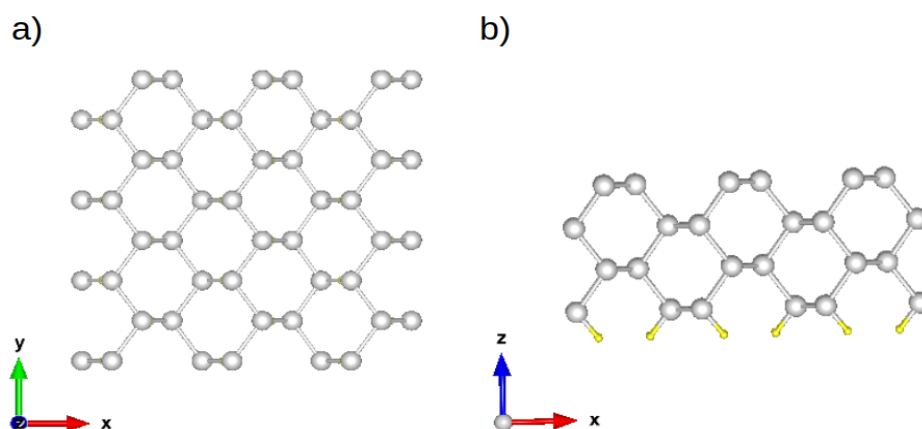


Figura 23 – Supercélulas de α -Ge vistas a partir de (a) z e (b) $-y$, direção [110].

Inicialmente, uma molécula de H_2 foi colocada a uma distância média de $1,54 \text{ \AA}$ de um dos sítios da supercélula, como ilustrado na Fig. 24; tal distância com relação à superfície foi escolhida aleatoriamente. A distância inicial entre os hidrogênios era de $0,64 \text{ \AA}$, e a distância final após a relaxação foi de $0,75 \text{ \AA}$. A distância final da molécula em relação a superfície foi de $3,27 \text{ \AA}$.

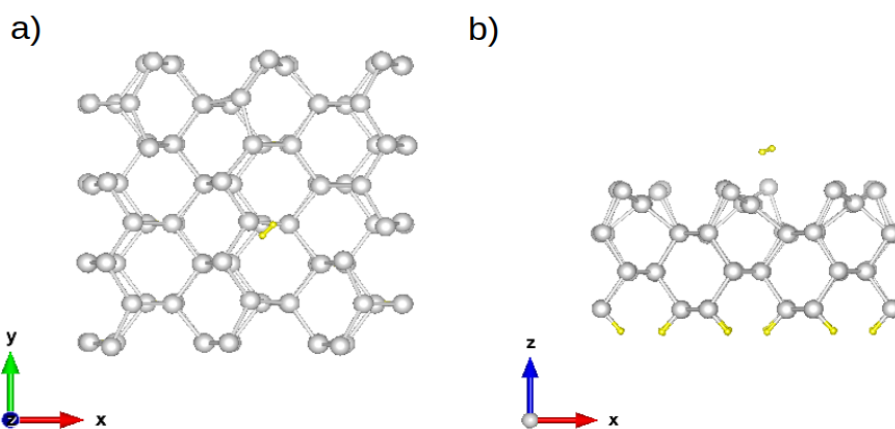


Figura 24 – Supercélulas de α -Ge com uma molécula de H_2 adsorvida na superfície, vistas de (a) z e (b) $-y$, direção [110].

Esses resultados revelam que a molécula ficou fracamente ligada à superfície, com distâncias típicas do fenômeno de fisissorção. Isso pode ser observado também pela distância entre os átomos da molécula, que é a distância típica da molécula isolada [5]. A energia de adsorção média foi calculada por meio da expressão (4.1).

O mesmo procedimento foi realizado para o cálculo da adsorção de 2 e 3 moléculas na superfície, e os resultados obtidos estão compilados na Tabela 12. A configuração final do sistema com 3 moléculas está representado na Fig. 25, e as distâncias para essa configuração estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 12 – Energias de adsorção de moléculas de H_2 para a superfície pura de α -Ge na direção [110].

Moléculas (n)	Energia de adsorção média (eV/supercélula)	Energia de adsorção da n-ésima molécula (eV/supercélula)
1	-0,05	-0,05
2	-0,01	-0,15
3	-0,03	-0,03

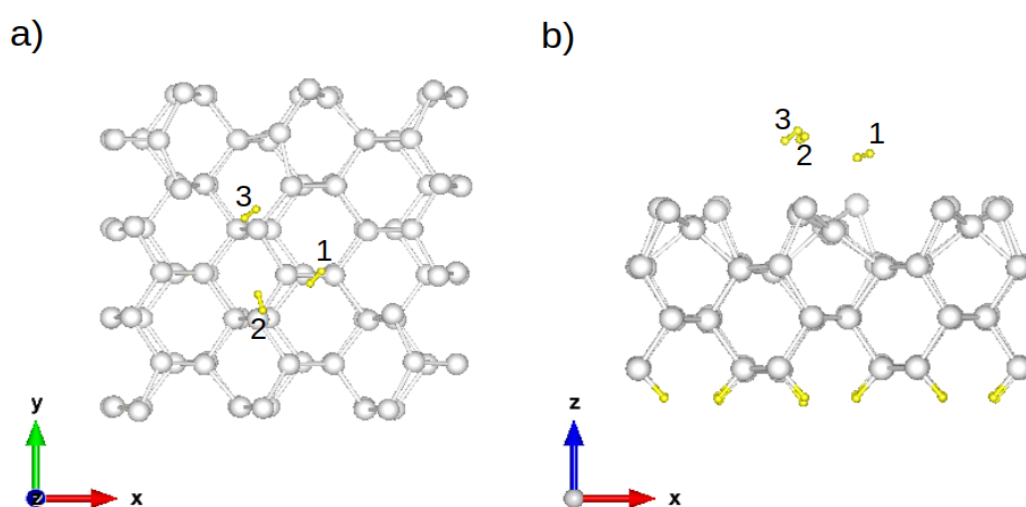


Figura 25 – Supercélulas de α -Ge com três moléculas de H_2 adsorvidas na superfície, vistas de (a) z e (b) -y, direção [110].

As distâncias revelam que as moléculas não estão interagindo com a superfície, o que justifica a distância H-H manter-se na faixa da distância de ligação típica da molécula isolada.

Novamente, a superfície pura de germânio mostra-se pouco favorável ao armazenamento eficiente de moléculas de H_2 , o que nos leva ao estudo da superfície funcionalizada com o metal de transição, mais reativo.

Tabela 13 – Distâncias para o sistema com 3 moléculas, direção [110].

Moléculas (n)	Distância H-H (Å)	Distância Ge-H (Å)
1	0,75	3,27
2	0,75	3,24
3	0,75	3,04

4.2.4 Direção [110] - Sistema com Nb

Um sistema semelhante ao anterior, porém com um átomo de nióbio adsorvido na superfície, também foi estudado; a estrutura está ilustrada na Figura 26. Uma molécula de H_2 foi colocada a uma distância aproximada de 1,97 Å do Nb, escolhida aleatoriamente, e a estrutura foi relaxada. A distância inicial entre os átomos da molécula era de 0,83 Å e a distância final obtida foi 0,84 Å. Para a distância Nb- H_2 , a distância final foi de 1,96 Å, ilustrada na Fig. 27.

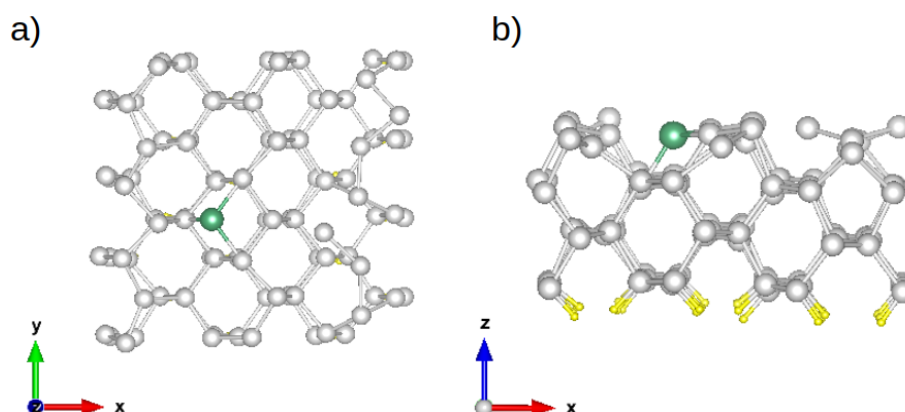


Figura 26 – Supercélulas de α -Ge funcionalizadas com um átomo de Nb vistas a partir de (a) z e (b) -y, direção [110].

Esses valores estão dentro dos padrões esperados para um armazenamento eficiente da molécula, sugeridos anteriormente na Fig. 5.

A Tabela 14 mostra os valores das energias de adsorção para um número variado de moléculas. Os resultados sugerem que a funcionalização da superfície com o átomo de Nb melhora as energias de ligação das moléculas com a superfície, possibilitando o aprisionamento eficiente de um número maior de moléculas, e tornando o sistema um candidato promissor ao armazenamento. Para a configuração aqui estudada, a energia de adsorção média sugere que o sistema armazena eficientemente 5 moléculas, porém, a medida da distância entre as moléculas e a superfície revela que 2 das moléculas apresentam $d_{H_2-sup} > 3 \text{ \AA}$, distância típica do fenômeno de fisissorção, como apresentam os dados

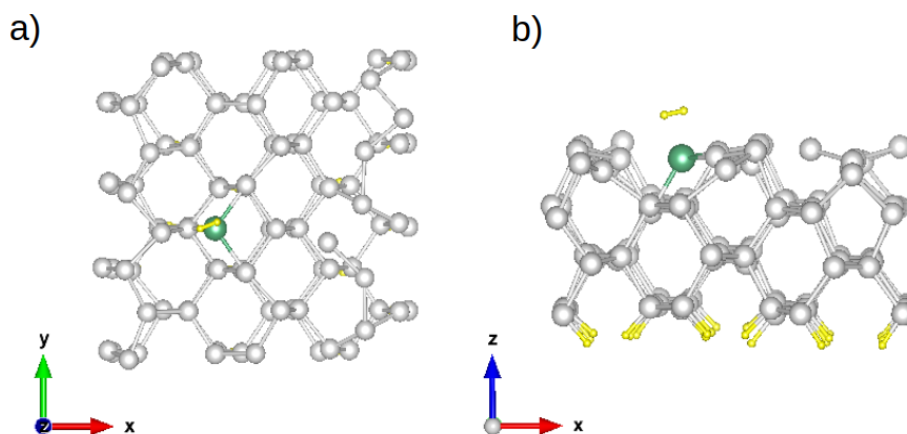


Figura 27 – Supercélulas de α -Ge decoradas com Nb com uma molécula de H_2 adsorvida na superfície, vistas de (a) z e (b) -y, direção [110].

da Tabela 15. Isso pode ser observado também pela energia de adsorção apresentada na terceira coluna da Tabela 14, que sugere que a energia de adsorção da quarta molécula é muito pequena, enquanto para a quinta molécula esse valor é positivo, ou seja, é necessário fornecer energia ao sistema para ligar essa molécula. A configuração final do sistema está representada na Fig. 28.

Tabela 14 – Energias de adsorção de moléculas de H_2 para a superfície (110) decorada com Nb.

Moléculas (n)	Energia de adsorção média (eV/supercélula)	Energia de adsorção da n-ésima molécula (eV/supercélula)
1	-0,93	-0,93
2	-0,45	-0,04
3	-0,35	-0,16
4	-0,27	-0,02
5	-0,41	0,66

Assim, o sistema armazena 3 moléculas na faixa de energias e distâncias eficazes para o armazenamento e posterior utilização do H_2 como fonte energética.

Tabela 15 – Distâncias para o sistema funcionalizado com Nb, direção [110].

Moléculas (n)	Distância H-H (Å)	Distância Nb-H (Å)
1	0,85	1,94
2	0,89	1,89
3	0,82	1,98
4	0,75	4,27
5	0,75	4,27

Foi realizado, também para esta direção, um estudo utilizando a aplicação de engenharia de tensão ao sistema. Porcentagens positivas de tensão correspondem a uma

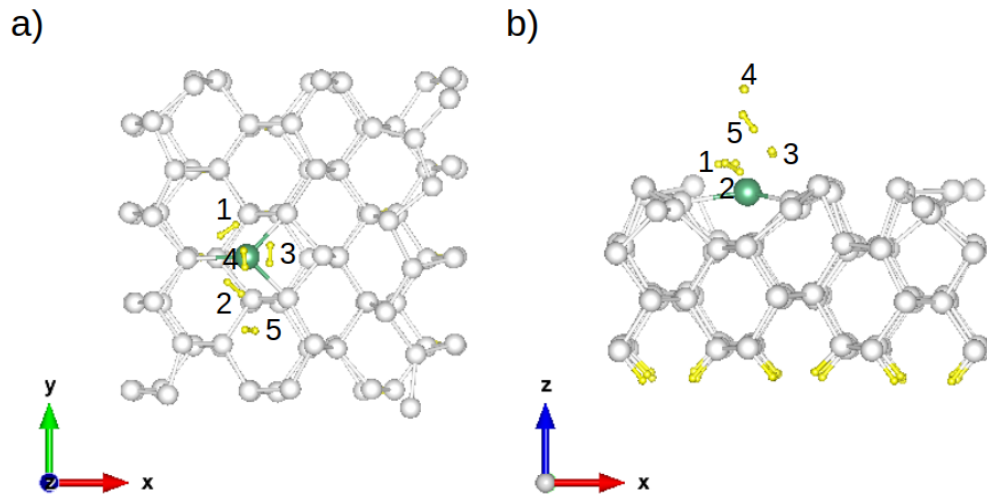


Figura 28 – Supercélulas de α -Ge decoradas com Nb com cinco moléculas de H_2 adsorvidas na superfície, vistas de (a) z e (b) -y, direção [110].

expansão da estrutura, enquanto porcentagens negativas dizem respeito a uma compressão da mesma. A Tabela 16 relaciona a porcentagem de tensão aplicada à energia de adsorção, em eV por supercélula, obtida.

Tabela 16 – Energias de adsorção de uma molécula para a superfície da direção [110] decorada com Nb sob aplicação de *strain*.

<i>strain</i> (%)	Energia de adsorção (eV/supercélula)
-4	-0,63
-3	-0,65
-2	-0,66
-1	-0,67
0	-0,93
1	-0,66
2	-0,66
3	-0,64
4	-0,63

Novamente, com esses dados é possível concluir que a aplicação de *strain* é um mecanismo eficaz para a diminuição da energia de ligação das moléculas à superfície, podendo ser utilizado para desprender as moléculas da superfície. Esses resultados estão graficamente apresentados na Fig. 29.

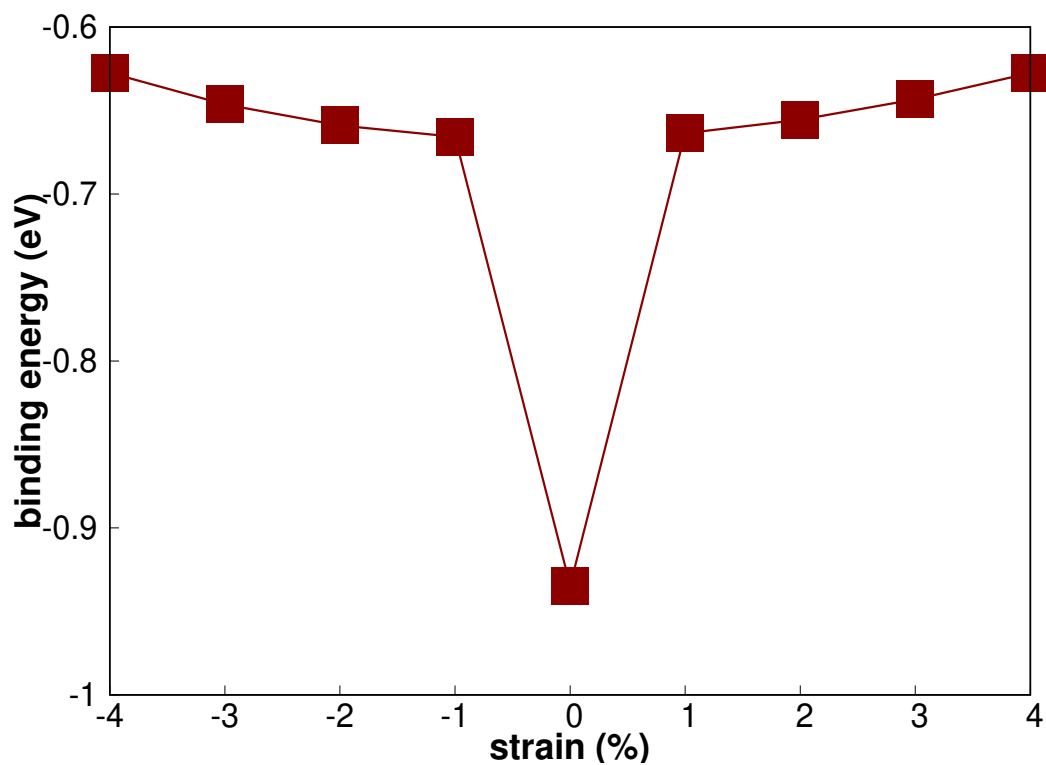


Figura 29 – Dados referentes à aplicação de *strain* na superfície de Ge+Nb na direção [110]. Esse mecanismo diminui a energia de adsorção do sistema.

5 Conclusão

Nesta dissertação estudamos as estruturas bidimensionais do α -Ge, obtidas a partir do processo de esfoliação de fase líquida, reportada em um dos artigos de referência [4]. Esse estudo foi feito para três direções de clivagem distintas: [110], [111] e [112], utilizando como ferramenta fundamental a DFT. A teoria do funcional da densidade viabilizou a obtenção de propriedades eletrônicas e a comparação entre as estruturas de bandas obtidas para os sistemas propostos e os da literatura. Dessa forma, como esperado, a medição dos *gaps* de energia possibilitou a observação do efeito de confinamento quântico.

Seguindo essa fase inicial, dedicamo-nos à investigação do armazenamento de moléculas de hidrogênio nas superfícies montadas a partir do estudo anterior. Foram montadas supercélulas para as direções [110] e [111], com condições periódicas de contorno em x e y, com e sem um átomo de nióbio adsorvido na superfície. O método da funcionalização da superfície foi utilizado para averiguar uma possível melhoria das energias de adsorção das moléculas, possibilitando um armazenamento de uma maior densidade de H₂.

Os resultados apresentados no capítulo anterior revelam que a superfície de 2D- α -Ge funcionalizada com o metal de transição é uma candidata promissora para o armazenamento de H₂, sendo que o Nb é o responsável por tornar a densidade de moléculas capturadas relevante. Além disso, estudos de engenharia de tensão revelaram que esse é um método eficaz para a liberação das moléculas, pois reduz a energia de ligação das moléculas à superfície.

Assim, os sistemas aqui estudados mostraram-se eficazes na proposta de armazenamento. Como passos seguintes e para o aprofundamento deste trabalho apontamos os seguintes tópicos:

- Estudo de outras configurações possíveis, como as posições das demais moléculas de H₂ acrescidas ao sistema;
- Investigação dos mínimos locais e global para as configurações;
- Barreiras de potencial para dissociação da molécula e para a mudança de configuração do sistema.

Referências

- 1 ACUN, A. et al. Germanene: the germanium analogue of graphene. *Journal of physics: Condensed matter*, IOP Publishing Ltd., v. 27, n. 44, p. –, 2015. ISSN 0953-8984. Open access. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 19.
- 2 <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>. *Germanium*. 2016. <https://images-of-elements.com/germanium.php>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 20.
- 3 BUTTERMAN, W.; JORGENSON, J. D. *Mineral Commodity Profiles: Germanium*. 2005. <https://pubs.usgs.gov/of/2004/1218/2004-1218.pdf>. Citado 4 vezes nas páginas 9, 19, 20 e 21.
- 4 GIBAJA, C. et al. Exfoliation of alpha-germanium: A covalent diamond-like structure. *Advanced Materials*, v. 33, n. 10, p. 2006826, 2021. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.202006826>>. Citado 11 vezes nas páginas 9, 16, 21, 22, 23, 43, 44, 46, 47, 49 e 63.
- 5 JENA, P. Materials for hydrogen storage: Past, present, and future. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 2, n. 3, p. 206–211, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jz1015372>>. Citado 8 vezes nas páginas 9, 16, 23, 24, 51, 52, 54 e 58.
- 6 FAYE, O.; SZPUNAR, J. A. An efficient way to suppress the competition between adsorption of h2 and desorption of nh2–nb complex from graphene sheet: A promising approach to h2 storage. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 50, p. 28506–28517, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09498>>. Citado 4 vezes nas páginas 9, 25, 26 e 27.
- 7 NAIKOO, G. A. et al. 2d materials, synthesis, characterization and toxicity: A critical review. *Chemico-Biological Interactions*, v. 365, p. 110081, 2022. ISSN 0009-2797. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009279722002861>>. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 18.
- 8 LIU, X.; HERSAM, M. 2d materials for quantum information science. *Nature Reviews Materials*, v. 4, 08 2019. Citado na página 16.
- 9 SHANMUGAM, V. et al. A review of the synthesis, properties, and applications of 2d materials. *Particle Particle Systems Characterization*, v. 39, 05 2022. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 18.
- 10 ZHANG, Y. et al. A reversible hydrogen storage material of li-decorated two-dimensional (2d) c4n monolayer: First principles calculations. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 65, p. 32936–32948, 2021. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031992102838X>>. Citado na página 16.
- 11 ANTIPINA, L. Y. et al. High hydrogen-adsorption-rate material based on graphane decorated with alkali metals. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 86, p. 085435,

- Aug 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.085435>>. Citado na página 16.
- 12 KHAN, M. I. et al. Computational insights of alkali metal (li / na / k) atom decorated buckled bismuthene for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 56, p. 28700–28708, 2021. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319921022898>>. Citado na página 16.
- 13 SOSA, A. N. et al. Light metal functionalized two-dimensional siligene for high capacity hydrogen storage: Dft study. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 57, p. 29348–29360, 2021. ISSN 0360-3199. HYDROGEN ENERGY SYSTEMS. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319920340246>>. Citado 5 vezes nas páginas 16, 23, 26, 43 e 55.
- 14 GIUSTINO, F. *Materials Modelling using Density Functional Theory*. 1st. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2014. ISBN 0199662444. Citado 9 vezes nas páginas 16, 28, 29, 31, 32, 34, 35, 41 e 43.
- 15 JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. 2nd. ed. [S.l.]: John Wiley Sons Ltd, 2007. Citado 5 vezes nas páginas 16, 28, 29, 32 e 37.
- 16 SZABO, A.; OSTLUND, N. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996. (Dover Books on Chemistry). ISBN 9780486691862. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=6mV9gYzEkgIC>>. Citado 3 vezes nas páginas 16, 28 e 31.
- 17 NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 438, n. 7065, p. 197–200, nov 2005. Citado na página 17.
- 18 YANG, E.-H. et al. *Synthesis, modelling and characterization of 2D materials and their heterostructures*. [S.l.]: Elsevier, 2020. Citado na página 17.
- 19 MOLAEI, M. J.; YOUNAS, M.; REZAKAZEMI, M. A comprehensive review on recent advances in two-dimensional (2d) hexagonal boron nitride. *ACS Applied Electronic Materials*, v. 3, n. 12, p. 5165–5187, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00720>>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- 20 MAK, K. F. et al. Atomically thin mos₂: A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 105, p. 136805, Sep 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.136805>>. Citado na página 17.
- 21 WAZIR, M. B. et al. Review on 2d molybdenum diselenide (mose2) and its hybrids for green hydrogen (h2) generation applications. *ACS Omega*, v. 7, n. 20, p. 16856–16865, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00330>>. Citado na página 17.
- 22 GEIM, A.; GRIGORIEVA, I. Van der waals heterostructures. *Nature: international weekly journal of science*, Springer Nature, v. 499, p. 419–425, jul. 2013. ISSN 0028-0836. Citado na página 17.
- 23 TAN, C. et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials.

- Chemical Reviews*, v. 117, n. 9, p. 6225–6331, 2017. PMID: 28306244. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00558>>. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 21.
- 24 Fang, T. et al. Design of gate-tunable graphene electro-optical reflectors based on an optical slot-antenna coupled cavity. *Journal of Physics: Photonics*, v. 3, n. 4, p. 045003, out. 2021. Citado na página 18.
- 25 SIERRA, L. et al. Alpha-germanium nanolayers for high-performance li-ion batteries. *Nanomaterials*, v. 12, n. 21, 2022. ISSN 2079-4991. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2079-4991/12/21/3760>>. Citado na página 18.
- 26 CHANG, H.-H.; HO, T.-H.; SU, Y.-S. Graphene-enhanced battery components in rechargeable lithium-ion and lithium metal batteries. *C, MDPI*, v. 7, n. 3, p. 65, 2021. Citado na página 18.
- 27 CHOI, W. et al. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, v. 20, n. 3, p. 116–130, 2017. ISSN 1369-7021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702116302917>>. Citado na página 18.
- 28 ZHANG, H. et al. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single dirac cone on the surface. *Nature Physics*, v. 5, p. 438–442, 05 2009. Citado na página 18.
- 29 OUGHADDOU, H. et al. Silicene, a promising new 2d material. *Progress in Surface Science*, v. 90, n. 1, p. 46–83, 2015. ISSN 0079-6816. Special Issue on Silicene. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079681614000331>>. Citado na página 18.
- 30 CAHANGIROV, S. et al. Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 102, n. 23, jun 2009. Citado na página 18.
- 31 CHEGEL, R.; BEHZAD, S. Tunable electronic, optical, and thermal properties of two- dimensional germanene via an external electric field. *Scientific Reports*, v. 10, 2020. Citado na página 18.
- 32 BRITANNICA, E. *Germanium*. 2022. <https://www.britannica.com/print/article/231124>. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.
- 33 BALAN, A. et al. Exfoliation of a non-van der waals material from iron ore hematite. *Nature Nanotechnology*, Springer Nature, jul. 2018. ISSN 1748-3387. Citado na página 22.
- 34 ENGEL, E.; DREIZLER, R. *Density Functional Theory: An Advanced Course*. Springer Berlin Heidelberg, 2011. (Theoretical and Mathematical Physics). ISBN 9783642140907. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=R2_RBzVu3TUC>. Citado na página 23.
- 35 KUBAS, G. J. Metal–dihydrogen and -bond coordination: the consummate extension of the dewar–chatt–duncanson model for metal–olefin bonding. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 635, n. 1, p. 37–68, 2001. ISSN 0022-328X. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X0101066X>>. Citado na página 25.

- 36 NIU, J.; RAO, B. K.; JENA, P. Binding of hydrogen molecules by a transition-metal ion. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 68, p. 2277–2280, Apr 1992. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.68.2277>>. Citado na página 25.
- 37 TADA, K.; FURUYA, S.; WATANABE, K. Ab initio study of hydrogen adsorption to single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 63, p. 155405, Mar 2001. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.155405>>. Citado na página 25.
- 38 FROUDAKIS, G. E. Hydrogen interaction with single-walled carbon nanotubes: a combined quantum-mechanics/molecular-mechanics study. *Nano Letters*, v. 1, n. 4, p. 179–182, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl015504p>>. Citado na página 25.
- 39 GERMAN, E.; GEBAUER, R. Improvement of hydrogen vacancy diffusion kinetics in mgh₂ by niobium- and zirconium-doping for hydrogen storage applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 9, p. 4806–4812, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12092>>. Citado na página 25.
- 40 Chen, J.; Wu, F. Review of hydrogen storage in inorganic fullerene-like nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v. 78, n. 7, p. 989–994, jan. 2004. Citado na página 25.
- 41 BROOM, D. et al. Concepts for improving hydrogen storage in nanoporous materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 15, p. 7768–7779, 2019. ISSN 0360-3199. A special issue on hydrogen-based Energy storage. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919304057>>. Citado na página 25.
- 42 ENRIQUEZ, J. I. G.; VILLAGRACIA, A. R. C. Hydrogen adsorption on pristine, defected, and 3d-block transition metal-doped penta-graphene. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 28, p. 12157–12166, 2016. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915314956>>. Citado na página 25.
- 43 EBADI, M. et al. Calcium-decorated graphdiyne as a high hydrogen storage medium: Evaluation of the structural and electronic properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 52, p. 23346–23356, 2018. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918334682>>. Citado na página 25.
- 44 FAYE, O. et al. Hydrogen storage on bare cu atom and cu-functionalized boron-doped graphene: A first principles study. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 7, p. 4233–4243, 2017. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916330282>>. Citado na página 25.
- 45 CHEN, X. et al. Ca-decorated borophene as potential candidates for hydrogen storage: A first-principle study. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 31, p. 20036–20045, 2017. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917324989>>. Citado na página 25.
- 46 SI, L.; TANG, C. The reversible hydrogen storage abilities of metal na (li, k,

- ca, mg, sc, ti, y) decorated all-boron cage b28. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 26, p. 16611–16619, 2017. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917321274>>. Citado na página 25.
- 47 WANG, V. et al. Calcium-decorated graphene for hydrogen storage: A van der waals density functional study. *Computational Materials Science*, v. 55, p. 180–185, 2012. ISSN 0927-0256. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025611006677>>. Citado na página 25.
- 48 Pantha, N.; Belbase, K.; Adhikari, N. P. First-principles study of the interaction of hydrogen molecular on Na-adsorbed graphene. *Applied Nanoscience*, v. 5, n. 4, p. 393–402, abr. 2015. Citado na página 25.
- 49 WANG, Y. et al. Metal adatoms-decorated silicene as hydrogen storage media. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 26, p. 14027–14032, 2014. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914019077>>. Citado na página 25.
- 50 VARANDAS, A. J. C. *Introdução à Mecânica Quântica em Química*. 1st. ed. [S.l.: s.n.], 1997. Citado na página 28.
- 51 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- 52 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado na página 37.
- 53 MARTIN, R. M. *Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods*. 2nd. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2020. ISBN 9781108429900. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 40.
- 54 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 23, p. 5048–5079, May 1981. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5048>>. Citado na página 39.
- 55 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 45, p. 566–569, Aug 1980. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>>. Citado na página 39.
- 56 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 42.
- 57 GIANNOZZI, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software

project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, sep 2009. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 45.

58 HUANG, X.; LINDGREN, E.; CHELIKOWSKY, J. R. Surface passivation method for semiconductor nanostructures. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 71, p. 165328, Apr 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.165328>>. Citado na página 43.

59 DASS, D. Effects of surface passivation by hydrogen on the structural and electronic properties of a germanium nanowire: A sp³ tight binding study. *Applied Surface Science*, v. 488, p. 404–417, 09 2019. Citado na página 43.

60 MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, Dec 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>>. Citado na página 44.

61 SERGIO, C.; de Campos, M.; PANSINI, F. Hydrogen storage capacity of the niobium atom adsorbed on carbon and boron nitride planar nanoflakes. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 48, n. 22, p. 8189–8197, 2023. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319922054520>>. Citado na página 53.