

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

WENDEL SILVA PAZ

ESTUDO DE VACÂNCIAS EM GRAFENO VIA
CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

VITÓRIA
2013

WENDEL SILVA PAZ

**ESTUDO DE VACÂNCIAS EM GRAFENO VIA CÁLCULOS DE
PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

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 concentração de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel.

VITÓRIA
2013

WENDEL SILVA PAZ

**ESTUDO DE VACÂNCIAS EM GRAFENO VIA CÁLCULOS DE
PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

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 concentração de Física da Matéria Condensada.

Apresentada em 15 de Março de 2013

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Pedro Paulo de Mello Venezuela
Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Antônio Canal Neto
Universidade Federal do Espírito Santo

Dedico esta dissertação aos meus pais, Elviro e Irene e à Carina.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Wanderlã, por ter acreditado em mim desde os primeiros trabalhos de IC em 2009, pela orientação, pelas discussões, inclusive quando muito atarefado no seu Pós-Doutoramento na NCSU-EUA, pela motivação e companheirismo.

Ao Prof. Jair, pela orientação, paciência, pelos ensinamentos e por ter sempre me incentivado em todos os momentos da caminhada.

À CAPES, pelos 2 anos de bolsa, ao CNPq, à FAPES e a FINEP pelo apoio financeiro aos laboratórios envolvidos nesta pesquisa.

Aos amigos que sempre nos querem bem: Evandro Giuseppe, Cássio "Mãozinha", Fernando Pansini, Fernandinho, Thierry, Fábio Arthur, Everson, Alan Jhonny, Tales, Jhone, Ricardo, Althieres, aos colegas do LMC/LPT e a todos que de certa forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Elviro e Irene, minha inspiração maior, meus irmãos, Viviane, Paulo Alexandre e Wesley por tudo.

À Cleide e Rubens pela motivação.

À Carina, por tudo.

Agradeço especialmente a Deus, pela vida.

“Physics is not the most important thing. Love is.”

Richard Feynman

Publicações no período (2011-2013)

Relacionadas ao conteúdo desta dissertação:

- “On the connection between structural distortion and magnetism in graphene with a single vacancy”, Paz, W. S., Scopel, W. L. e Freitas, J. C. C., **Solid State Communications**, (Submetido).
- “Ab initio study of magnetic properties of structural defects in graphene”, Paz, W. S., Scopel, W. L. e Freitas, J. C. C., Apresentação de Pôster, XI encontro da SBPMat, **Brazilian MRS meeting 2012**. Florianópolis, Santa Catarina, Brasil (2012).

Resumo

Neste trabalho foram investigados defeitos tipo vacância de carbono em folhas de grafeno, utilizando cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). Foram estudadas as propriedades magnéticas, estruturais, eletrônicas e hiperfinas considerando dois tipos diferentes de defeitos: (i) monovacâncias e (ii) divacâncias. No intuito de gerar monovacância e divacância foram removidos um ou dois átomos de carbono de uma folha de grafeno pura, respectivamente. Nossos resultados evidenciaram uma distorção local em torno das vacâncias. Em particular, para divacância foi observada a formação de dois pentágonos e um octógono com todas as ligações pendentes reconstruídas, resultando em um estado fundamental não magnético. Por outro lado, para uma monovacância isolada observou-se uma reconstrução da ligação entre dois dos três átomos em torno da vacância. Entretanto, uma investigação sistemática do possível deslocamento para fora do plano do átomo associado à ligação pendente foi então considerada no intuito de determinar seus efeitos sobre as propriedades eletrônicas e magnéticas do sistema. Foi assim encontrado que o estado fundamental é magnético e planar, com o átomo que não participa da ligação reconstruída permanecendo no plano e com as bandas σ e π contribuindo para o momento magnético total. Além disso, observamos que soluções metaestáveis podem ser alcançadas a partir de um deslocamento inicial deste terceiro átomo de 0,50 Å perpendicularmente ao plano da folha, o que leva a uma geometria não planar e um estado não magnético. Por fim, foram investigadas as propriedades hiperfinas de folhas de grafeno com defeitos tipo vacância. Nossos resultados mostraram que valores apreciáveis do campo magnético hiperfino são encontrados nos núcleos de átomos com ligações pendentes e nas suas vizinhanças. Além disso, foi observada uma correlação aproximadamente linear entre o campo magnético hiperfino e o momento magnético (por átomo de carbono) para todos os tipos de defeitos estudados. Por fim, foram investigadas as propriedades hiperfinas de folhas de grafeno com defeitos tipo vacância. Nossos resultados mostram que o valor do campo hiperfino está concentrado basicamente no átomo com a ligação pendente. Entretanto, esse campo variou para o caso em que foi considerado duas vacâncias próximas, onde houve o aparecimento de um outro pico. Além disso, mostramos que existe uma correlação linear entre o campo hiperfino e o momento magnético (por átomo de carbono) para todos os tipos de defeitos estudados.

Palavras-chave: Grafeno, momento magnético, vacância, DFT, campo hiperfino.

Abstract

In this work, we have investigated the electronic, magnetic and structural features of graphene sheets containing atomic vacancies by using first principle calculations based on density functional theory (DFT). Two different types of defects were considered: (i) single vacancies and (ii) divacancies. To this end, we have created a single vacancy and a divacancy by removing one or two carbon atoms from the pure graphene sheet, respectively. From the structural point of view, our results showed that a local distortion occurs around the vacancies. In particular, in the case of a divacancy the formation of pentagon and octagon structures with reconstruction of all dangling bonds was observed, resulting in a non-magnetic ground state. On the other hand, in the case of a single vacancy the reconstruction of two dangling bonds was detected, with the third atom with a dangling bond remaining in the plane. In order to verify the existence of possible metastable solutions involving different geometries of the graphene sheet containing a single vacancy, we have investigated in detail the possible displacement of this third atom perpendicularly to the sheet. In this case, the ground state was found to be magnetic and planar, with both σ and π bands contributing to the total magnetic moment of the system, but metastable non-magnetic solutions could be achieved if an initial out-of-plane displacement of the third atom above 0.5 Å is provided. Finally, we have examined the hyperfine properties of graphene sheets with different types of carbon vacancies. The results showed that significant values of the hyperfine magnetic field are found at nuclei of atoms with dangling bonds and in their neighborhood. Additionally, we have observed that there exists a nearly linear correlation between magnetic moment (per carbon atom) and hyperfine magnetic field for all defects studied herein.

Key-words: Graphene, magnetic moment, vacancy, DFT, hyperfine field.

Sumário

Sumário	9
Lista de Figuras	10
Lista de Tabelas	11
1 Introdução	12
2 Características gerais	15
2.1 Estrutura e Propriedades do Grafeno	15
2.1.1 O Carbono	15
2.1.2 A hibridização sp^2 do carbono	16
2.2 Estrutura cristalina	18
2.3 Métodos de síntese	21
2.4 Propriedades eletrônicas	22
2.5 Defeitos estruturais	25
2.5.1 Monovacâncias	26
2.5.2 Multivacâncias	27
2.5.3 Átomos adicionais	28
2.5.4 Efeitos de dopagem grafeno/superfície/grafeno	28
2.5.5 Impurezas substitucionais	29
2.5.6 Defeitos de bordas	29
2.6 Magnetismo em grafeno e grafite	31
2.6.1 Magnetismo em grafeno	34
3 Fundamentação teórica	40
3.1 Introdução	40
3.2 A aproximação de Born-Oppenheimer	42
3.3 O Método Variacional	43
3.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	44

3.4.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	45
3.4.2	Equações de Kohn-Sham	47
3.4.3	Equações de Kohn-Sham para sistemas polarizados	50
3.4.4	Aproximação da Densidade Local (LDA)	50
3.4.5	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	53
3.5	Aproximação para a interação elétron-núcleo	55
3.5.1	Pseudopotenciais	55
3.5.2	Pseudopotenciais de Phillips e Kleinman	57
3.5.3	Métodos <i>all electron</i> (AE)	60
3.6	O método L(APW)	60
3.6.1	A base APW	60
3.6.2	A base LAPW	62
3.7	Esquema de supercélula	64
3.8	Interações hiperfinas	64
3.8.1	Interação magnética - contribuição orbital	66
3.8.2	Interação magnética - contribuição de <i>spin</i>	67
3.8.3	Interação de contato de Fermi	68
3.8.4	Tensor hiperfino e parâmetros hiperfinos	69
4	Objetivos	73
5	Resultados e discussões	74
5.1	Monovacâncias em grafeno	74
5.1.1	Momento magnético induzido por defeitos (V_{1-71} e V_{1-161})	75
5.1.2	Distorções estruturais provocadas por monovacâncias nos sistemas V_{1-71} e V_{1-161}	77
5.2	Estudo sobre a possível distorção não planar do sistema V_{1-71}	79
5.2.1	Estrutura eletrônica	83
5.3	Estudo de vacâncias para supercélulas com tamanhos 9×9	84
5.3.1	Divacâncias em grafeno	84
5.3.2	Momento magnético induzido por defeitos	89
5.4	Cálculo do campo hiperfino (B_{hf}) para folhas de grafeno com vacâncias	94
6	Conclusões e Perspectivas	101
A	Métodos computacionais	104
A.1	Simulação computacional (VASP)	105
A.2	Testes de convergência	105
A.3	Implementação da base LAPW no código WIEN2k	108

Lista de Figuras

2.1	Hibridizações para o átomo de carbono.	16
2.2	Configurações das hibridizações básicas para as ligações $s - p$: (a) $V_{ss\sigma}$; (b) $V_{sp\sigma}$; (c) $V_{pp\sigma}$; (d) $V_{pp\pi}$	17
2.3	Secção de uma folha de grafeno mostrando as ligações σ , e os orbitais p_z com os elétrons deslocalizados no plano.	18
2.4	(a) Rede hexagonal do grafeno e (b) Rede recíproca	19
2.5	Empilhamento Bernal de uma bicamada de grafeno.	21
2.6	Filmes de grafeno produzidos a partir do método de esfoliação mecânica.	22
2.7	Representação esquemática da estrutura do grafeno no espaço direto, no espaço recíproco e da primeira zona de Brillouin.	23
2.8	Estrutura de bandas do grafeno para uma célula unitária contendo dois átomos de carbono. Note o cruzamento aproximadamente linear nos vértices do hexágono onde se encontra os pontos K e K'.	24
2.9	Densidade de estados por célula unitária em função da energia (em unidades de t) calculada a partir da dispersão de energia com $t' = 0,2t$ (topo) e $t' = 0$ (abaixo).	25
2.10	Imagem de STM de uma monovacância produzida no grafite pirolítico altamente orientado (<i>Highly Oriented Pyrolytic Graphite - HOPG</i>) obtida experimentalmente.	26
2.11	(a) monovacância não relaxada. (b) divacância não relaxada. (c) divacância relaxada; A e B são as respectivas subredes	27
2.12	Exemplos da estrutura de nanofitas do tipo <i>armchair</i> (lados direito e esquerdo) e <i>zigzag</i> (borda inferior e superior).	30
2.13	Imagens de STM de superfícies de grafeno com bordas hidrogenadas em HOPG. As regiões mais claras indicam uma maior densidade de estados.	30
2.14	Curva de histerese obtida nos trabalhos de Esquinazi após bombardeamento de prótons.	32
2.15	Esboço do reator experimental. (1) Atmosfera fechada, (2) cadinho com CuO, (3) cadinho com grafite, (4) tubo do forno, (5) entrada de gás e (6) vácuo.	32
2.16	Espectro Raman para os grafites puro e modificado.	33
2.17	(a) Densidade de carga $e/\text{Å}^3$ em torno do defeito e (b) densidade de <i>spin</i> em torno de uma vacância em grafeno.	35

2.18	Cálculo do momento magnético induzido por uma monovacância em uma monocamada de grafeno para várias concentrações (inverso do tamanho da supercélula). Os círculos em vermelho são os valores calculados e a linha quebrada é um ajuste a partir de $1 + an + b\sqrt{n}$ ($a = -15,11$, $b = 7,64$)	36
3.1	Ciclo de autoconsistência da solução da equação de Kohn-Sham.	49
3.2	Os termos da equação são obtidos através da integração da densidade de energia calculado pelos valores de energia da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. . .	52
3.3	Átomo de carbono hipotético.	55
3.4	Esquema do método dos pseudopotenciais e pseudofunções de onda. . . .	56
3.5	Divisão do espaço cristalino em esferas <i>muffin-tin</i> e região intersticial. . .	62
3.6	Representação esquemática das contribuições do momento magnético orbital eletrônico e nuclear para o átomo de hidrogênio.	65
5.1	Densidade líquida de <i>spin</i> no sistema V_{1-161} com uma isosuperfície de $0,013 \text{ V}/\text{\AA}^3$	76
5.2	Supercélula de grafeno V_{1-71} . Os números 1-12 indicam átomos de C próximos a vacância a, b, e c átomos mais distantes e as esferas representam átomos de carbono. A seta indica o átomo 3	77
5.3	Folha de grafeno (V_{1-161}) relaxada, esferas representam átomos de C. Os números de 1 a 12 indicam átomos próximos ao defeito e a, b, c átomos mais distantes.	78
5.4	Comportamento da energia total do sistema V_{1-71} para cálculos de relaxação estrutural sem (a) e com (b) polarização de <i>spin</i>	80
5.5	Momento magnético do sistema V_{1-71} calculado como uma função do deslocamento do átomo 3 perpendicular à folha, considerando a relaxação estrutural do sistema.	82
5.6	Estruturas de bandas, considerando a polarização de <i>spin</i> , calculadas após a relaxação completa do sistema V_{1-71} para três valores diferentes do deslocamento final, perpendicular à folha, do átomo 3: (a) $Z_f = 0,00 \text{ \AA}$, (b) $Z_f = 0,20 \text{ \AA}$ e (c) $Z_f = 0,42 \text{ \AA}$. O zero de energia corresponde ao nível de Fermi. Linhas sólidas e pontilhadas representam bandas com <i>spin up</i> e <i>down</i> , respectivamente	83
5.7	Divacância em grafeno (V_{2-160A}). Os números de 1 a 14 representam átomos próximos ao defeito e a, b, e c átomos mais distantes.	85
5.8	Sistema V_{2-160B} . Folha de grafeno com duas monovacâncias separadas por um distância de $11,00 \text{ \AA}$. Denominamos os dois defeitos de vacâncias A e B, respectivamente. Os números de 1 a 12 indicam átomos próximos aos defeitos e a, b, e c apresentam átomos mais distantes.	86
5.9	Sistem V_{2-160C} . Folha de grafeno com duas monovacâncias próximas. Os números de 1 até 12 e 1' até 10' indicam átomos próximos ao defeito e a, b, e c indicam átomos mais distantes.	89
5.10	Densidade líquida de <i>spin</i> na estrutura V_{2-160B} com uma isosuperfície de $0,013 \text{ V}/\text{\AA}^3$	91

5.11	Densidade líquida de <i>spin</i> na estrutura V_{2-160C} com uma isosuperfície de $0,013 \text{ V}/\text{\AA}^3$	92
5.12	DOS para os sistemas V_{2-160B} (a) e V_{2-160C} (b). Azul: <i>spin up</i> , vermelho: <i>spin down</i> . O zero de energia corresponde ao nível de Fermi.	93
5.13	Mapas de B_{hf} para as estruturas V_{1-71} (a) e V_{1-161} (b).	95
5.14	Mapa de B_{hf} para a estrutura V_{2-160A}	96
5.15	Mapa de B_{hf} para a estrutura V_{2-160B}	96
5.16	Mapa de B_{hf} para a estrutura V_{2-160C}	97
5.17	Valores de B_{hf} em função do momento magnético local para os sistemas (a) V_{1-71} , (b) V_{1-161} , (c) V_{2-160B} , (d) V_{2-160C} e (e) considerando todos os defeitos, respectivamente.	98
A.1	Energia total do sistema em função da energia de corte.	106
A.2	Energia total do sistema em função da grade de Monkhorst e Pack ($Nk_x=Nk_y$, $Nk_z = 1$)	107
A.3	Teste de convergência para o parâmetro de rede a da folha de grafeno.	108

Lista de Tabelas

5.1	Valores dos momentos magnéticos, energia de formação e concentração de defeitos para as folhas V_{1-71} e V_{1-161}	76
5.2	Distâncias interatômicas entre os primeiros e segundos vizinhos para a folha de grafeno puro e V_{1-71} , onde d_{i-j} denotam as distâncias interatômicas.	78
5.3	Distâncias interatômicas entre os primeiros e segundos vizinhos para a folha de grafeno puro e V_{1-161} , onde d_{i-j} denotam as distâncias interatômicas.	79
5.4	Distâncias finais (Z'_i e Z_f) do átomo 3 medidas a partir da relaxação estrutural de V_{1-71} para cálculos sem e com polarização de <i>spin</i> , respectivamente. Z_i representa a posição inicial do átomo 3 em relação ao plano da folha para o sistema V_{1-71} e μ é o momento magnético total da folha correspondente para a estrutura relaxada.	81
5.5	Distâncias interatômicas entre os primeiros e segundos vizinhos para a folha de grafeno puro e para o sistema V_{2-160A} , onde d_{i-j} denotam as distâncias interatômicas.	85
5.6	Distâncias interatômicas entre os primeiros e segundos vizinhos para a folha de grafeno puro e para o sistema V_{2-160B} com duas monovacâncias separadas (vacância A), onde d_{i-j} denotam as distâncias interatômicas.	87
5.7	Distâncias interatômicas entre os primeiros e segundos vizinhos para a folha de grafeno puro e para o sistema V_{2-160B} com duas monovacâncias separadas (vacância B), onde d_{i-j} denotam as distâncias interatômicas.	88
5.8	Distâncias interatômicas entre os primeiros e segundos vizinhos para a folha de grafeno puro e para o sistema V_{2-160C} com duas monovacâncias próximas, onde d_{i-j} indica a distância entre os átomos i e j	90
5.9	Distâncias interatômicas entre os primeiros e segundos vizinhos para a folha de grafeno puro e com duas monovacâncias próximas, onde $d_{i'-j'}$ indica a distância entre os átomos i' e j'	90
5.10	Valores do momento magnético, energias de formação e as energias totais das estruturas V_{2-160A} , V_{2-160B} e V_{2-160C}	92
5.11	Valores dos coeficientes angulares e de determinação obtidos pelo método de regressão linear, para os sistemas V_{1-71} , V_{1-161} , V_{2-160B} , V_{2-160C} e considerando todos os sistemas em um mesmo gráfico.	99

Capítulo 1

Introdução

Desde a descoberta dos Fullerenos em 1985 por Kroto *et al.* [1], e a dos nanotubos de carbono em 1991 por S. Iijima [2], formas alotrópicas de carbono, de baixa dimensionalidade, têm recebido uma crescente atenção por parte da comunidade científica de física da matéria condensada. Este interesse se justifica devido à riqueza de novos fenômenos apresentados por estes sistemas [3] e ao grande potencial para aplicações nas mais diversas áreas (micro e nanoeletrônica, sensores etc.)

A presença de desordem e defeitos em sólidos nanoestruturados normalmente é um fenômeno indesejado. Porém, experimentos de irradiação em materiais nanoestruturados demonstram que tais defeitos ou desordem, podem ocasionar efeitos benéficos [4]. Quando sistemas como nanotubos de carbono, nanofios, grafenos, nanofitas entre outros, são estudados utilizando irradiação por íons ou por elétrons, pode ocorrer que estas partículas criem vários tipos de defeitos na rede de tais materiais, podendo, inclusive, deteriorar o material. Tais defeitos que a irradiação provoca, como a desordem, já são bem conhecidos e possuem aplicações interessantes em sistemas na sua forma macroscópica (*bulk*). Porém, em sistemas nanoestruturados como o grafeno, diversas propriedades ainda são objetos de estudo [4].

O grafeno, estrutura planar constituída por uma única camada de átomos de carbono, foi observado, por meio de microscopia óptica, em 2004 por Geim e Novoselov na Universidade de Manchester [3], contrariando previsões teóricas [5]. A teoria previa que

a estrutura planar de carbono seria instável e não poderia existir [5]. Esta estrutura é um semicondutor de *gap* zero e os átomos de carbono ocupam vértices de hexágonos, se ligando a três vizinhos mais próximos. No grafeno, os elétrons se comportam como partículas relativísticas sem massa, obedecendo a equação de Dirac [3], movendo-se com alta mobilidade, independente de sua energia, mesmo na presença de defeitos topológicos ou impurezas [3]. Este fato, proporciona uma condução praticamente sem perdas de energia, devido ao pouco espalhamento, diferentemente do silício e de outros semicondutores, o que caracteriza um transporte balístico [3].

Diante das propriedades únicas que o grafeno e os nanotubos de carbono têm revelado, eles se tornaram possíveis candidatos a substituir o silício na nanoeletrônica [3]. Pesquisadores da área biológica acreditam que estes compostos também poderão ser usados na medicina [6, 7]. Como são estruturas muito pequenas (espessura da ordem de $10^{-9}m$), nanotubos ou moléculas de fulerenos poderão ser injetados no corpo humano, levando substâncias para destruir tumores ou células malélicas, proporcionando um tratamento mais eficiente que os existentes atualmente. O momento atual é de especular as mais diversas funcionalidades que estes materiais excepcionais podem apresentar.

O magnetismo em grafeno, nanofitas, multicamadas de grafeno, grafite e outros materiais relacionados, tem sido o foco de intensa pesquisa nos últimos anos tanto do ponto de vista experimental quanto do ponto de vista teórico [4, 8–12]. O aparecimento de propriedades magnéticas intrínsecas estão sempre ligadas a algum tipo de defeito introduzido na rede bipartida (rede que pode ser dividida em duas subredes, *A* e *B*, com cada sítio de uma subrede tendo como primeiros vizinhos apenas sítios da outra), tais como vacâncias atômicas, átomos adsorvidos ou defeitos de borda [9, 13].

Monovacâncias provocam o aparecimento de ligações pendentes (*dangling bonds*) e, dependendo da concentração do defeito e do grau de passivação associado aos átomos de hidrogênio que possam estar presentes, o momento magnético varia de 1-2 μ_B por vacância atômica [9, 10, 14]. Embora tenha havido alguns relatos experimentais sugerindo a existência de ferromagnetismo à temperatura ambiente para a folha de grafeno com defeitos [15, 16], trabalhos recentes usando medições de propriedades magnéticas [17] e “muon spin rotation” (μ SR) [18], descartaram esta possibilidade. Em particular, Nair *et*

al. demonstraram que defeitos localizados induzem momentos magnéticos com spin $\frac{1}{2}$ proporcionando um intenso paramagnetismo, mas nenhuma ordem magnética foi detectada até a temperatura do Hélio líquido [17].

Neste trabalho, descreveremos as propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e hiperfinas para a folha de grafeno contendo vacâncias, através de um formalismo de primeiros princípios baseado na Teoria do Funcional da densidade (DFT). Antes de qualquer coisa, definiremos o tamanho da supercélula que será utilizada em nossos cálculos. Para isso, investigaremos a influência da densidade de vacâncias variando o tamanho da folha de grafeno. Distorções estruturais provocadas pela remoção de 1 e 2 átomos de carbono da folha, que constituem defeitos do tipo mono e divacâncias, também serão discutidas. Em particular, para o defeito monovacância, estudaremos, além das distorções estruturais dos átomos de carbono no plano da folha, o possível deslocamento atômico perpendicular à folha de grafeno para sistemas sem e com polarização de *spin*. Investigaremos, também, as propriedades hiperfinas de folhas de grafeno com defeitos tipo vacância.

Capítulo 2

Características gerais

2.1 Estrutura e Propriedades do Grafeno

Carbono é a matéria prima da vida no planeta e a base da química orgânica. Devido à flexibilidade de suas ligações, sistemas baseados em carbono apresentam um enorme número de diferentes estruturas com uma grande variedade de propriedades físicas [19]. Estas propriedades físicas são, em grande parte, resultado da dimensionalidade destas estruturas. Entre os sistemas nanoestruturados com apenas átomos de carbono, o grafeno, com uma estrutura planar (2D), desempenha um papel importante, uma vez que este é a base do entendimento de propriedades eletrônicas de outras formas alotrópicas do carbono.

2.1.1 O Carbono

Os materiais baseados no carbono são considerados únicos por algumas razões que são principalmente atribuídas às diferentes possíveis configurações eletrônicas do carbono. No estado fundamental a sua configuração eletrônica têm dois elétrons fortemente ligados no nível ($1s^2$) e quatro elétrons na camada de valência ($2s^2$ e $2p^2$). O carbono pode se combinar com até quatro átomos, enquanto que o hidrogênio geralmente pode ligar-se à apenas um elemento e o oxigênio pode unir-se à um ou dois átomos. Este fato faz com

que o carbono consiga formar uma grande variedade de moléculas complexas de vários tamanhos e formas. A possibilidade de fazer ligações químicas distintas e de poder gerar estruturas complexas está associada com as diferentes formas de hibridização que o átomo de carbono pode assumir. Como podemos observar na Fig. (2.1) o carbono assume as seguintes hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 [20]. A hibridização sp envolve a mistura do orbital s com o orbital p , formando dois orbitais híbridos dispostos a formar um ângulo de 180° . Quando o carbono se hibridiza na forma sp^2 , um orbital s se combina com outros dois orbitais p , dando origem a três orbitais híbridos orientados de maneira trigonal, formando um ângulo de 120° . Grafeno, nanotubos e fulerenos possuem esse tipo de orbital. O terceiro tipo de hibridização do átomo de carbono é denominado sp^3 , no qual um orbital s se mistura com outros três orbitais p , formando quatro orbitais híbridos sp^3 . Estes orbitais estão orientados de forma tetragonal e com um ângulo de $109,5^\circ$.

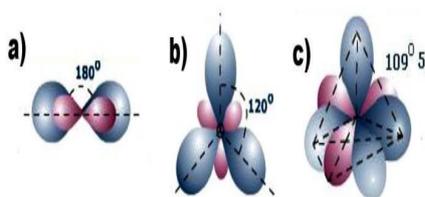


Figura 2.1: Hibridizações para o átomo de carbono. A primeira possibilidade é mostrada em (a) sp ; (b) o segundo tipo é conhecido como sp^2 ; e finalmente, o terceiro tipo de hibridização para o carbono (c) sp^3 [21].

2.1.2 A hibridização sp^2 do carbono

A configuração eletrônica do átomo de carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$. Em um sólido, no entanto, os orbitais dos subníveis atômicos s e p se misturam, dando origem a orbitais híbridos sp , sp^2 e sp^3 . Os elétrons $1s$ ficam “aprisionados” próximos ao núcleo formando uma banda de valência profunda que não contribui com as propriedades elétricas, ópticas e de transporte. Essencialmente, a maioria das propriedades de materiais baseados em carbono podem ser descritas em termos dos orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ que serão escritos

como [22]:

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{r} | s \rangle &= R_s(r) \\
 \langle \mathbf{r} | p_x \rangle &= R_p(r) \sqrt{3} \sin \theta \cos \phi \\
 \langle \mathbf{r} | p_y \rangle &= R_p(r) \sqrt{3} \sin \theta \sin \phi \\
 \langle \mathbf{r} | p_z \rangle &= R_p(r) \sqrt{3} \cos \theta,
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

onde $R_s(r) = (2-r/a_0)e^{-r/(2a_0)}$ e $R_p(r) = (r/a_0)e^{-r/(2a_0)}$ são as funções de onda radial. A presença de um outro átomo de carbono induz a hibridização entre os orbitais diferentes. Essa hibridização depende da distância entre os átomos e, também, da orientação de cada orbital em relação ao outro. A dependência da distância é geralmente bem descrita por um comportamento exponencial:

$$V_\alpha(l) \approx V_\alpha^0 e^{-k_\alpha l}, \tag{2.2}$$

onde $k_\alpha = d(\ln V_\alpha)/dl$ e α indicam as diferentes orientações dos orbitais. Em termos de orientação, existem quatro diferentes tipos de hibridização elementar entre os orbitais que podem ser observados na Fig. (2.2): $V_{ss\sigma} \approx -5$ eV para $\ell = 1,42$ Å; $V_{sp\sigma} \approx +5,4$ eV para $\ell = 1,42$ Å; $V_{pp\sigma} \approx +8,4$ eV para $\ell = 1,42$ Å e $V_{pp\pi} \approx -2,4$ eV para $\ell = 1,42$ Å [23].

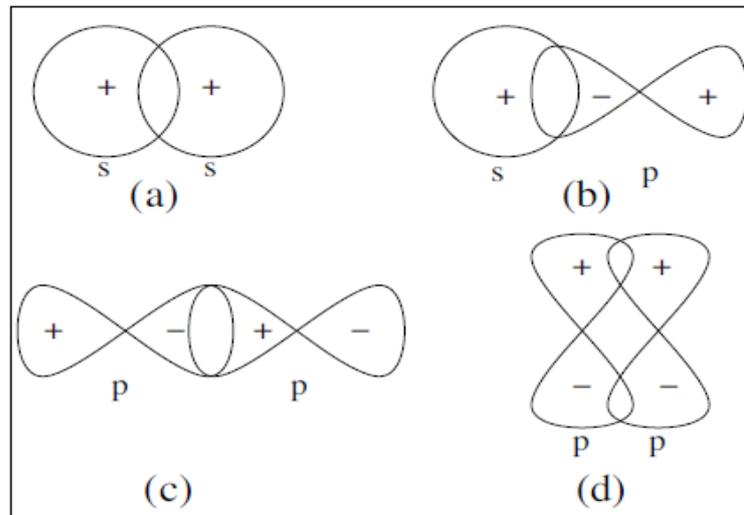


Figura 2.2: Configurações das hibridizações básicas para as ligações $s - p$: (a) $V_{ss\sigma}$; (b) $V_{sp\sigma}$; (c) $V_{pp\sigma}$; (d) $V_{pp\pi}$.

A hibridização sp^2 permite uma superposição substancial com os outros orbitais [23].

No grafeno, os orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ estão em um plano e o terceiro orbital não híbrido $2p_z$ fica na direção perpendicular a esse plano. A ligação química resultante é planar, também chamada de ligação sigma (σ). A ligação σ é direcional, isto é, a carga eletrônica está concentrada em regiões bem delimitadas ao longo das linhas imaginárias que unem os dois átomos.

No grafeno cada átomo de carbono com hibridização sp^2 se combina com três outros átomos para formar planos de estruturas hexagonais. Na Fig. (2.3) mostramos uma secção de uma folha de grafeno, com as ligações σ e os orbitais p_z . Os elétrons dos orbitais p_z tendem a formar as chamadas ligações π , que são ligações muito mais fracas quando comparadas às ligações σ características dos orbitais sp^2 .

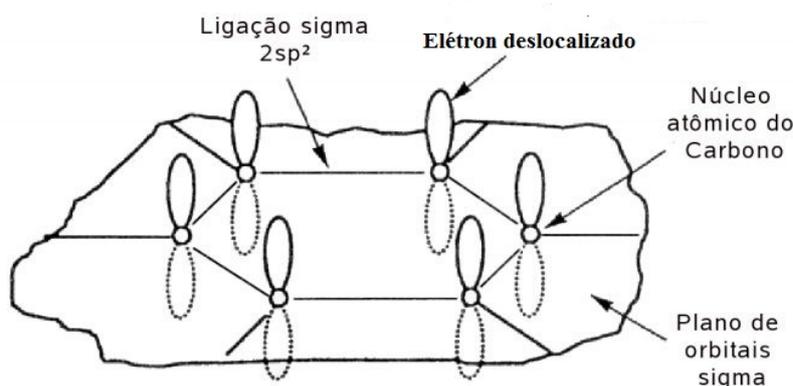


Figura 2.3: Secção de uma folha de grafeno mostrando as ligações σ , a direção ao longo da qual a carga eletrônica das ligações σ está concentrada e os orbitais p_z com os elétrons deslocalizados no plano [8].

No decorrer desta dissertação, chamaremos os elétrons que ocupam os orbitais p_z simplesmente de “elétrons π ”. Estes elétrons são os principais responsáveis pelas propriedades de condução do grafeno, da mesma forma para o grafite, sendo, nesses materiais, deslocalizados e fracamente ligados aos átomos de carbono.

2.2 Estrutura cristalina

No final da década de 60, Mermim demonstrou que cristais estritamente bidimensionais não são estáveis termodinamicamente [24], isto é, qualquer oscilação de energia colapsaria

o cristal em uma outra estrutura. Porém, em 2004 Novoselov *et al.* observaram pela primeira vez o grafeno, produzido através de uma esfoliação mecânica do grafite¹ [3]. O grafeno apresenta um comprimento médio de ligação de C-C $a_0 = 0,142 \text{ nm}$ e parâmetro de rede $a = \sqrt{3}a_0 = 2,46 \text{ \AA}$ [20].

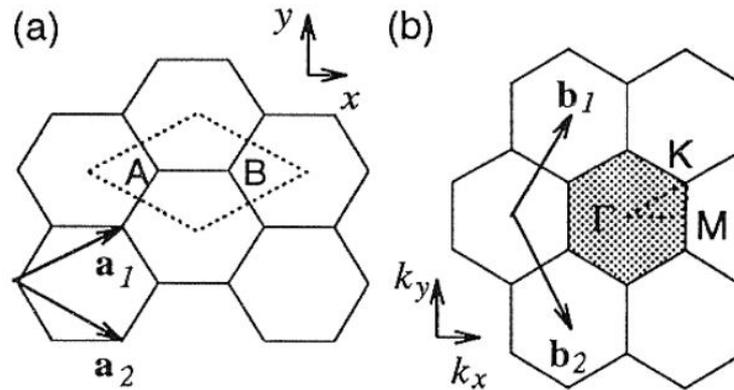


Figura 2.4: (a) Rede hexagonal do grafeno. A célula unitária está definida pelos vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . (b) Rede recíproca com os vetores \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 . A primeira zona de Brillouin se encontra (pontilhada) em cinza escuro. O centro da ZB é o ponto Γ e um dos vértices da ZB é o ponto K [20].

A estrutura não é uma rede de Bravais², mas pode ser vista como duas redes triangulares (A e B) com uma base de dois átomos por célula unitária.

Na Fig. (2.4) são observadas as estruturas do grafeno no (a) espaço real e no (b) no espaço recíproco. A célula unitária do grafeno é composta por dois átomos A e B, que podem ser observados na Fig. (2.4(a)), formando duas subredes intercambiáveis pela simetria de inversão espacial [19]. Os vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 do grafeno podem ser usados para construir a sua estrutura bidimensional a partir de quaisquer dois átomos A e B. A célula unitária pode então ser definida pelo losango delimitado por esses dois vetores. Já os vetores de rede do espaço recíproco \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 são definidos de modo que $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ [25]. No grafeno, a ZB corresponde a um dos hexágonos da rede recíproca [3,19]. Essa definição é importante por que essa ZB apresenta todas as operações de simetria da célula unitária

¹Mais detalhes da síntese do grafeno serão descritos na próxima seção.

²(a) Uma rede de Bravais é um arranjo infinito de pontos discretos com arranjo e orientação que parecem exatamente os mesmos, de qualquer um dos pontos do qual o arranjo é visualizado. (b) Uma rede de Bravais (bidimensional) é constituída por todos os pontos com vetores de posição \mathbf{R} da forma $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$, com n_1 e n_2 inteiros [25].

do grafeno. Nos vértices do hexágono estão dois pontos não equivalentes, denominados K e K'.

A primeira ZB do grafeno é um hexágono como se observa na Fig. (2.4)(b), onde \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 são os vetores da rede recíproca. Os três pontos de alta simetria na ZB do grafeno são o centro $\Gamma=(0,0)$, um vértice em $K=(\frac{3\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a})$ e o centro da aresta $M=(\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}, 0)$.

No sistema de coordenadas (x,y) os vetores no espaço real \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 da rede hexagonal podem ser expressos assim:

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right) \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{-a}{2} \right). \quad (2.3)$$

Da mesma forma, os vetores base da rede recíproca são dados por:

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

que correspondem a uma constante de rede de $4\pi/\sqrt{3}a$ no espaço recíproco. Os vetores base \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 sofrem uma rotação de 30° em relação aos vetores da base \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 do espaço real, como mostrado na Fig. (2.4)(b) [19].

Quando as folhas de grafeno estão ligadas por ligações fracas, do tipo Van der Waals, sendo esse acoplamento fraco responsável pela sua característica lubrificante, teremos o *grafite*. Considerando que no grafite as distâncias entre os planos ($3,35 \text{ \AA}$ [20]) são muito maiores do que as distâncias entre os dois átomos de carbono vizinhos no plano ($1,42 \text{ \AA}$), podemos considerar que a estrutura eletrônica do grafeno é uma boa aproximação para o grafite. A forma natural na qual duas ou mais camadas de grafeno empilham-se na estrutura do grafite é denominada empilhamento Bernal ou simplesmente AB [26]. Existe também uma outra variante alotrópica, o grafite romboédrico, que é uma fase metaestável na qual desaparece para temperaturas elevadas ($T > 2000^\circ \text{ C}$) [27]. No empilhamento Bernal, as folhas de grafeno encontram-se sempre deslocadas uma em relação a outra, de modo que três átomos de cada hexágono de uma camada encontram-se sempre no centro dos hexágonos da camada adjacente conforme ilustrado na Fig. (2.5).

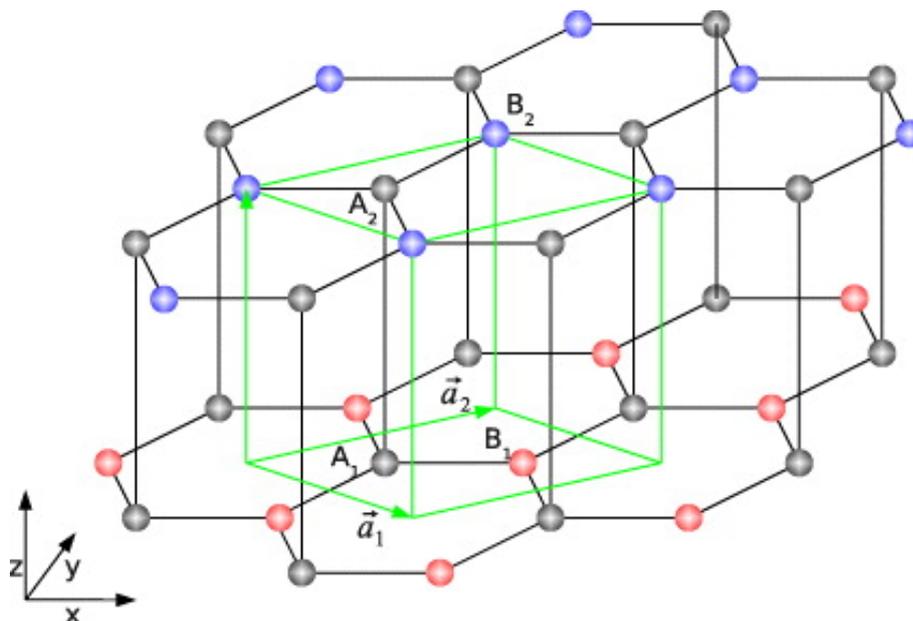


Figura 2.5: Empilhamento Bernal de uma bicamada de grafeno [28]. Multicamadas de grafeno formam o grafite.

2.3 Métodos de síntese

Em 2004, na Universidade de Manchester, Inglaterra, um grupo de físicos liderado por Andre Geim [3] observaram uma folha de grafeno sobre uma superfície de silício produzida por esfoliação mecânica do grafite. Na Fig. (2.6) pode-se observar as imagens obtidas por Geim *et al.*. A observação do grafeno só foi possível graças à deposição do grafeno em um substrato de silício com 300 nm de óxido de silício no topo. Devido à diferença no caminho óptico da estrutura Si/SiO₂/grafeno foi possível visualizar o grafeno através do microscópio óptico convencional usando luz branca.

Existem, ainda, outras diferentes técnicas que possibilitam a obtenção de amostras de grafeno. Por sua simplicidade, a mais utilizada é a esfoliação mecânica do grafite, que é facilmente conseguida com o auxílio de uma fita adesiva. A origem desta facilidade está nas ligações fracas entre os planos compostos por átomos de carbono devido à interação de Van der Waals, que são prontamente rompidas com um pequeno esforço mecânico.

Atualmente, além do método que Novoselov *et al.* utilizaram em [3], é possível obter o grafeno por diversas maneiras, tais como: crescimento epitaxial, um processo utilizado para o crescimento de cristais, em que uma camada de cristal cresce sobre uma base de carbeto de silício, em cima da qual serão criadas as folhas de grafeno com um

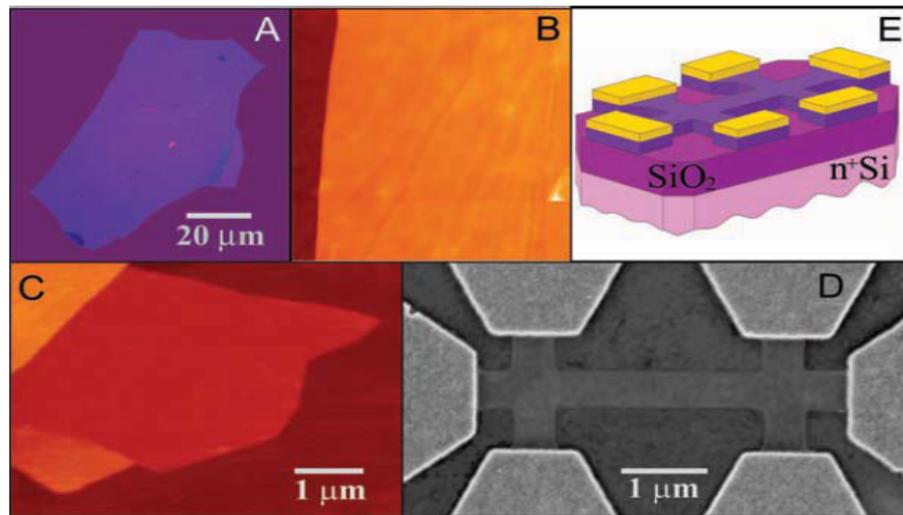


Figura 2.6: Filmes de grafeno (A) fotografia (em luz branca normal) de uma multicamada relativamente grande de flocos de grafeno com ~ 3 nm de espessura em cima do óxido de silício (B) Imagem de microscópio de força atômica (AFM) com área de $2\mu\text{m}$ por $2\mu\text{m}$ do floco perto de sua borda. Cores: marrom escuro, superfície de SiO_2 ; laranja, 3 nm de altura acima da superfície de SiO_2 . (C) Imagem de AFM de uma única camada de grafeno. Cores: marrom escuro, superfície SiO_2 ; marrom-vermelho (área central), altura 0,8 nm; amarelo-marrom (canto inferior esquerdo) 1,2 nm; laranja (superior esquerdo), 2,5 nm. Observe a parte dobrada do filme perto do fundo, o qual exibe uma altura diferencial de $\sim 0,4$ nm. (D) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um dispositivo experimental preparados a partir da monocamada de grafeno. (E) Vista esquemática do dispositivo (D) [3].

átomo de espessura [29]; deposição química a vapor (CVD - *chemical vapor deposition*), consiste em uma mistura gasosa de hidrocarbonetos que circula sobre folhas de níquel aquecidas e se quebram em átomos de carbono. Ao esfriar rapidamente o substrato, são formados filmes com apenas uma camada de espessura [30]. Filmes produzidos dessa maneira possuem grande mobilidade dos portadores de carga, mas a sua qualidade e continuidade cristalina ainda são materiais de estudo. Trabalhos recentes têm indicado que o crescimento epitaxial talvez seja a técnica mais promissora para a produção de grafeno em larga escala para indústria eletrônica [31].

2.4 Propriedades eletrônicas

Voltando aos elétrons π , há dois deles na célula unitária do grafeno. Os elétrons do orbital p_z estão mais fracamente ligados ao átomo podendo, assim, se locomoverem na rede cristalina ou serem excitados para níveis mais altos de energia [19]. Por isso, em uma primeira abordagem simplificada, pode-se construir a estrutura de bandas do grafeno

considerando apenas os elétrons π , que são os mais importantes para a determinação das propriedades ópticas e de transporte elétrico no grafeno [20].

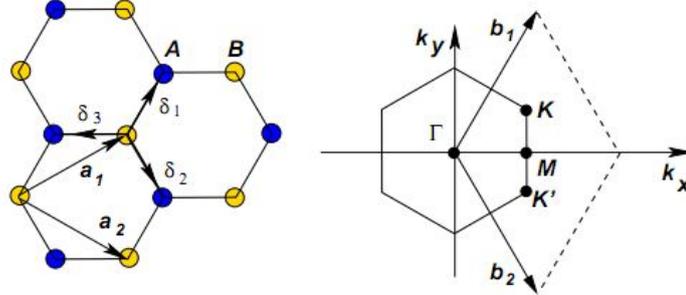


Figura 2.7: (colorida) Esquerda: estrutura do grafeno, duas redes triangulares interpenetrantes (\mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores unitários da rede, e δ_i , $i=1,2,3$ são os vetores dos primeiros vizinhos); Direita: corresponde a primeira zona de Brillouin. Os cones de Dirac estão localizados nos pontos K e K' [19].

Na Fig. (2.7) os primeiros vizinhos na rede direta são dados por

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad \delta_3 = -a(1, 0) \quad (2.5)$$

e, os pontos de alta simetria na rede recíproca, onde são formados os cones de Dirac,³ K e K' , são dados por

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right). \quad (2.6)$$

A estrutura de bandas para os elétrons π é composta pelas bandas de valência e de condução π e π^* . Uma expressão analítica para a dispersão dos elétrons π pode ser obtida pelo método de ligações fortes (*tight-binding*), incluindo apenas interações entre primeiros vizinhos, e é dada por

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm t f(\mathbf{k})}{1 \pm t' f(\mathbf{k})} \quad (2.7)$$

em que o sinal (+) no numerador e denominador fornece a banda de valência π , o sinal

³O termo Cone de Dirac é devido à dispersão linear a baixas energias, elétrons e buracos próximos dos seis pontos de alta simetria na 1ª ZB se comportam como partículas relativísticas descritas pela equação de Dirac para partículas de spin 1/2 [19]

(-) a banda de condução π^* e $f(\mathbf{k})$ pode ser expresso como [32]

$$f(\mathbf{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}. \quad (2.8)$$

ε_{2p} corresponde a energia de Fermi e pode ser tomada como zero. Como a posição do zero de energia é arbitrária, é conveniente escolher o ponto K como o nível de energia zero. O parâmetro t é o termo que define a largura das bandas (conhecido como termo de *hopping*) [32], é dado pela interação entre dois átomos mais próximos da rede. Já o parâmetro t' é definido como integral de sobreposição (*overlap*) [32].

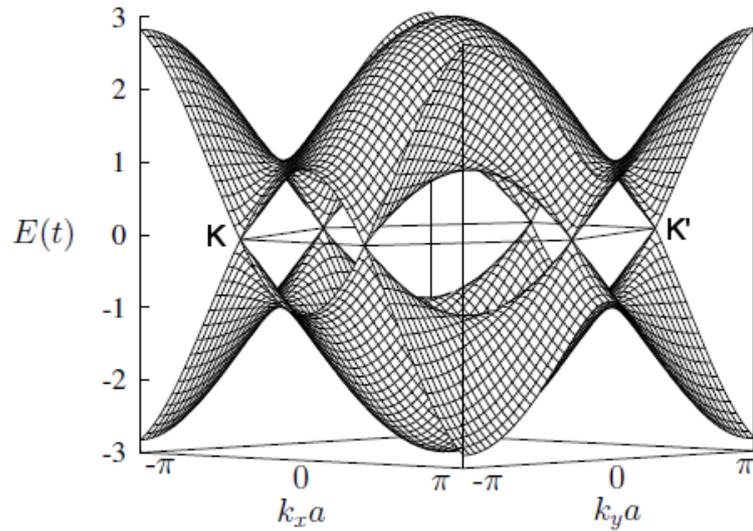


Figura 2.8: Estrutura de bandas do grafeno para uma célula unitária contendo dois átomos de carbono. Note o cruzamento aproximadamente linear nos vértices do hexágono onde se encontra os pontos K e K' .

Na Fig. (2.8) apresentamos a estrutura de bandas para a banda π do grafeno em função do parâmetro t e considerando $t' = 0$. A relação de dispersão consiste em duas bandas: a banda de valência π e da banda condução π^* . As duas bandas se tocam nos seis pontos de alta simetria localizados nas extremidades da primeira zona de Brillouin, as quais foram indicadas por K e K' na Fig. (2.7) e, portanto, não há *gap*. No entanto, a densidade de estados desaparece nos pontos K e K' Fig. (2.9). A partir dessas considerações, o grafeno, válido também para o grafite, é classificado como um semicondutor de *gap* nulo ou semimetal. Perto dos seis pontos onde as duas bandas se tocam, a dispersão é aproximadamente linear em K , esta é uma propriedade fundamental do grafeno.

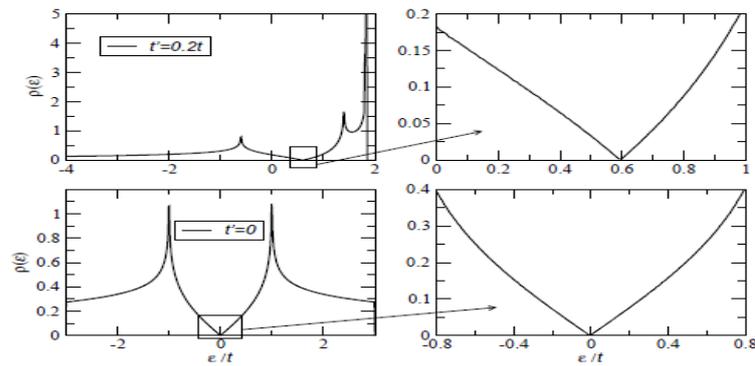


Figura 2.9: Densidade de estados por célula unitária em função da energia (em unidades de t) calculada a partir da dispersão de energia com $t' = 0,2t$ (topo) e $t' = 0$ (abaixo) [19].

2.5 Defeitos estruturais

Defeitos são geralmente vistos como imperfeições em materiais que poderiam degradar significativamente o seu desempenho. Mas também é devido à imperfeição dos processos de produção dos materiais que as impurezas e defeitos estão sempre presentes em cristais. Tais imperfeições na rede cristalina têm uma forte influência sobre a eletrônica, óptica, propriedades térmicas e mecânicas do sólido. De fato, muitas das características de materiais tecnologicamente importantes, tais como a condutância de semicondutores ou a resistência mecânica e ductilidade de metais são regidas por defeitos [33]. As propriedades eletrônicas e mecânicas de amostras de grafeno com alta perfeição da rede atômica são excelentes, mas defeitos estruturais, que podem aparecer durante o crescimento ou tratamento, podem influenciar e até comprometer o desempenho de dispositivos baseados em grafeno. No entanto, defeitos controlados podem ser úteis em algumas aplicações, uma vez que tornam possível adaptar as propriedades intrínsecas do grafeno para alcançar novas funcionalidades. Defeitos estruturais estáveis como pares pentágono-heptágono, previsto para os fulerenos [34] e que também são observados no grafeno e nanotubos [35], átomos adicionados [36, 37], monovacâncias e multivacâncias [38–42] têm sido previstos e estudados em detalhes nos últimos anos.

2.5.1 Monovacâncias

Defeitos pontuais, como monovacância atômica em uma camada de grafeno, estão diretamente ligados às propriedades físicas, inclusive, magnéticas desse material [9]. Na Fig. (2.10) pode-se observar uma imagem de microscopia de varredura por tunelamento (*Scanning Tunneling Microscopy - STM*) de uma monovacância no grafite.

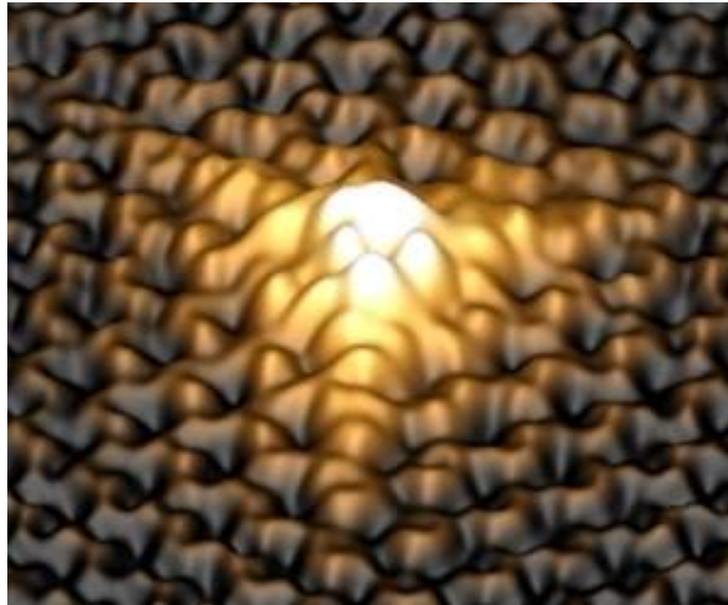


Figura 2.10: Imagem de STM de uma monovacância produzida no grafite pirolítico altamente orientado (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite - HOPG*) obtida experimentalmente [16].

A ausência de um único átomo na rede cristalina reduz drasticamente a mobilidade dos elétrons e, mais importante, cria um momento magnético [9, 10]. A monovacância provoca uma distorção de Jahn-Teller⁴. Das três ligações pendentes, duas sofrem saturação originando uma ligação covalente fraca, se levarmos em conta uma atmosfera “limpa”. Se houver hidrogênio ou oxigênio presentes, pode ocorrer passivação das ligações pendentes [14]. É intuitivamente claro que a energia de formação (E_f) de tais defeitos é elevada por causa da presença de um átomo de carbono com ligação pendente [4]. De fato, cálculos teóricos indicam um valor de $E_f \approx 7,5$ eV [11, 38, 40, 44] que é muito mais elevada que as energias de formação, para defeitos do tipo monovacância, em muitos ou-

⁴O teorema de Jahn-Teller afirma que qualquer sistema não linear molecular num estado eletrônico degenerado será instável e, irá passar por distorção formando um sistema de menor simetria e de energia mais baixa, eliminando, assim, a degenerescência [43].

tros materiais (por exemplo, 4,0 eV no Si [45] ou valores menores que 3,0 eV, na maioria dos metais [46]).

2.5.2 Multivacâncias

Divacâncias podem ser criadas pela fusão de duas monovacâncias ou pela remoção de dois átomos vizinhos. A partir do procedimento anterior, mas retirando um número maior que 2 átomos de carbono, teremos as multivacâncias [47]. Na Fig. (2.11)(c), pode-se observar que não há presença de ligação pendente e a divacância relaxada⁵ está totalmente reconstruída de modo que aparecem dois pentágonos e um octógono ao invés de quatro hexágonos do grafeno perfeito.

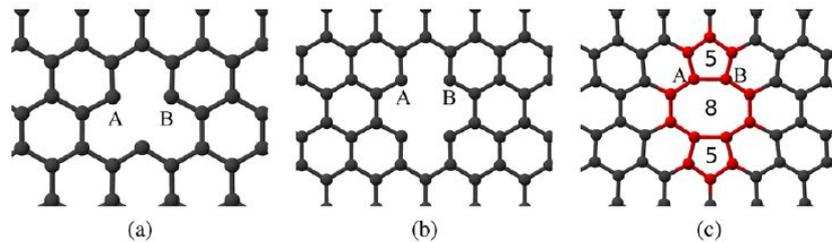


Figura 2.11: (a) monovacância não relaxada. (b) divacância não relaxada. (c) divacância relaxada; A e B são as respectivas subredes [48].

A rede atômica permanece coerente com perturbações menores nos comprimentos de ligação ao redor do defeito. Trabalhos teóricos indicam que a energia de formação de uma divacância é menor do que a obtida para monovacâncias $E_f = 7,2-7,9$ eV [38, 40, 49]. Assim, divacâncias são energeticamente favorecidas em detrimento das monovacâncias [49–51]. A remoção de mais de dois átomos pode levar a configuração de defeitos maiores e mais complexos. Em geral, a retirada de um número par de átomos de carbono permite uma reconstrução total (completa saturação das ligações pendentes). Assim, tais vacâncias são favorecidas energeticamente. Retirando-se um número ímpar de átomos de carbono haverá ligações pendentes que contribuirão para as propriedades magnéticas de folhas de grafeno com defeitos do tipo vacância.

⁵As estruturas são consideradas “relaxadas” quando todas as forças atuantes nos átomos forem menores do que um erro previamente fornecido. Mais detalhes dos parâmetros utilizados nos cálculos realizados neste trabalho no Apêndice (A)

2.5.3 Átomos adicionais

Átomos intersticiais, tal como aparecem em cristais tridimensionais, não existem no grafeno [49]. Isto é, a colocação de um átomo em qualquer posição do plano, por exemplo, no centro do hexágono, exigiria um esforço energético altíssimo [52]. Em vez de deformar a estrutura local planar, átomos adicionais utilizam a terceira dimensão, ficando acima ou abaixo do plano e entre planos, no caso do grafite. Quando um átomo de carbono interage com uma camada de grafeno perfeito, a hibridização dos átomos de carbono deixa de ser estritamente sp^2 . Localmente, pode aparecer algum grau de hibridização sp^3 . A energia de ligação de carbono adsorvido é da ordem de 1,5 - 2,0 eV [37, 53, 54]. Se o átomo adsorvido não for o carbono, o efeito sobre as propriedades do grafeno vai depender da ligação entre o átomo e o grafeno [55].

2.5.4 Efeitos de dopagem grafeno/superfície/grafeno

A elevada mobilidade eletrônica, $200\ 000\ cm^2/(V \cdot s)$, faz com que o grafeno seja um material adequado para o desenvolvimento de novos dispositivos nanoeletrônicos. Já existem trabalhos experimentais de transistores de efeito de campo (FETs) com base em folhas de grafeno [56, 57].

Superfícies de SiO_2 tem sido usado como o material dielétrico de porta. Lemme *et al.* [56] verificaram uma redução da mobilidade dos elétrons mediante a interação da porta SiO_2 com o grafeno, enquanto que Romero *et al.* [58] obtiveram uma dopagem do tipo- n para o grafeno em contato com a porta de SiO_2 . Neste caso, há uma transferência de carga eletrônica de SiO_2 para a folha de grafeno na qual foi atribuída à presença de estados na superfície de (SiO_2). Em contraste, existem resultados experimentais indicando que, para o grafeno depositado em superfícies de SiO_2 , a dopagem do é tipo- p [59].

Miwa *et al.* [60] constataram, a partir de cálculos de DFT, que as interações de Van-der-Walls governam a adsorção de grafeno sobre a superfície do óxido de silício amorfo ($a-SiO_2$). Através de um mapa da densidade de carga sobre a folha de grafeno

adsorvida, observaram que a topologia de superfície não homogênea de $a-SiO_2$ promove um deslocamento da densidade eletrônica de carga sobre o grafeno, dando origem as, verificadas experimentalmente, “poças elétron-buraco”. A carga eletrônica transferida de SiO_2 para a folha de grafeno vem da formação de um estado parcialmente ocupado acima do ponto de Dirac, que é atribuído à formação átomos de oxigênio tricoordenados na superfície de $a-SiO_2$.

2.5.5 Impurezas substitucionais

Átomos de outras espécies químicas também podem ser incorporados no grafeno como impurezas substitucionais. Neste caso, a impureza substitui um ou dois átomos de carbono. Boro ou nitrogênio agem como dopantes naturais na estrutura de carbono, uma vez que têm um elétron a menos ou a mais e praticamente o mesmo raio atômico. Átomos muito maiores como os metais de transição, também chamados de impurezas metálicas, recebem atenção especial devido à sua capacidade de injetar carga na folha de grafeno [61]. A maioria dos átomos substitucionais estão localizados um pouco fora do plano da folha [62], já que o comprimento de ligação entre o átomo substitucional e o átomo de carbono, em geral, é menor do que uma ligação C-C. Substituir átomos de carbono por boro ou nitrogênio é de considerável interesse, porque essas impurezas não só mudam o nível de Fermi mas também mudam a estrutura eletrônica do grafeno [63].

2.5.6 Defeitos de bordas

Nanofitas de grafeno (*Graphene Nano-Ribbons - GNR*) são formadas através do corte da folha. Para cada direção preferencial do corte são obtidos diferentes tipos de borda [64]. Na Fig. (2.12) podemos ver os dois tipos básicos de borda: *armchair* e *zigzag*. Misturas entre esses dois tipos de bordas também são possíveis [65, 66].

As propriedades eletrônicas das nanofitas são essencialmente determinadas pelo seu tipo de borda. GNRs *armchair* são sempre semicondutoras [67]. Os estados mais estáveis de GNRs *zigzag*, dependendo do alinhamento dos momentos magnéticos das

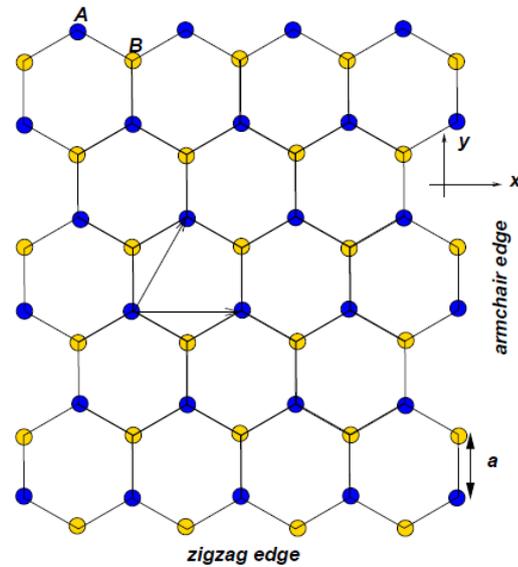


Figura 2.12: Exemplos da estrutura de nanofitas do tipo *armchair* (lados direito e esquerdo) e *zigzag* (borda inferior e superior) [19].

bordas, apresentam magnetismo e podem ser condutoras ou semicondutoras [67–69]. Além disso, nanofitas *zigzag* apresentam estados localizados nas bordas com energias próximas ao nível de Fermi [67–69].

A Fig.(2.13) apresenta duas imagens de STM obtidas por Kobayashi *et al.* [70, 71], mostrando a presença de estados localizados em superfícies de grafeno com bordas hidrogenadas em HOPG que aparecem como regiões mais brilhantes nas imagens.

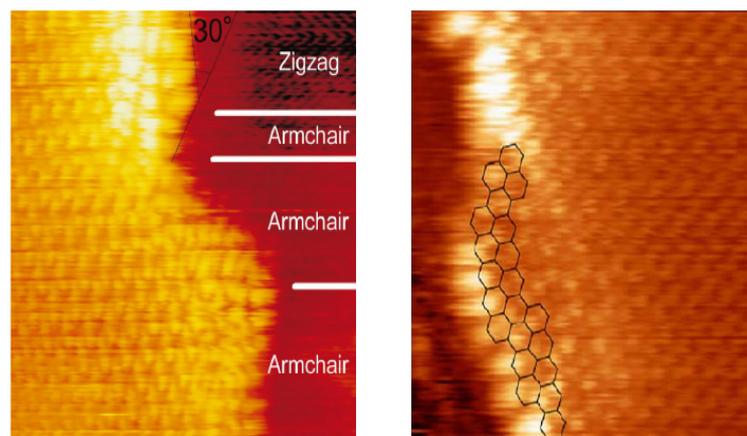


Figura 2.13: Imagens de STM de superfícies de grafeno com bordas hidrogenadas em HOPG. As regiões mais claras indicam uma maior densidade de estados [70, 71].

2.6 Magnetismo em grafeno e grafite

Magnetismo em sistemas puros de carbono tem sido objeto de intensa investigação experimental e teórica [4, 9, 10, 12]. A motivação desses trabalhos não têm sido apenas o apelo tecnológico, mas também o entendimento de um problema fundamental: a origem de magnetismo em um sistema que, tradicionalmente, foi pensado com um comportamento apenas diamagnético. Enquanto que o grafite ideal, fulereno, grafeno e nanotubos de carbono são, em si, não magnéticos, observações experimentais [72], nesses materiais, de momento magnético local são frequentemente explicadas pela presença de impurezas, tipo de borda ou defeitos [17, 53, 65].

Nos trabalhos experimentais de Esquinazi *et al.* [12], uma amostra de grafite HOPG foi bombardeada por prótons com energia de energia 2,25 MeV. Posteriormente foi medido um ordenamento magnético a temperatura ambiente com o SQUID (*superconducting quantum interferometer device*) e com o microscópio de força magnética (MFM - *magnetic force microscope*), que identificaram o aparecimento do magnetismo na amostra. Esse trabalho foi inspirado pelos resultados publicados por Makarova *et al.* sobre o magnetismo em fulerenos C_{60} [73].

As amostras usadas por Esquinazi *et al.* tinham dimensões de aproximadamente $2 \times 2 \times 0,1 \text{ mm}^3$ e impurezas metálicas de 1 ppm. Antes do bombardeamento, o HOPG foi preso a um substrato de silício de alta pureza. Para averiguar a contaminação de possíveis impurezas magnéticas e a influência de possíveis campos magnéticos na amostra em todas as etapas de preparação da amostra magnética pelo bombardeamento de prótons, foram adotadas as devidas medidas - verificação de impurezas com RBS (*Rutherford backscattering spectroscopy*) e PIXE (*particle induced x-ray emission*). Na Fig (2.14) observa-se a curva de histerese obtida a partir da amostra bombardeada, essa é uma clara evidência do aparecimento de uma ordem ferromagnética a temperatura de 300 K. O momento magnético medido foi de $3,5 \times 10^{-6} \text{ emu}$. Entretanto, não foi determinada qual mudança na estrutura do HOPG que provoca o aparecimento do magnetismo observado pelas técnicas mencionadas acima. Esquinazi *et al.* conjecturaram que o bombardeamento provocaria defeitos estruturais tão grandes na amostras que o aparecimento do magnetismo seria decorrente da coexistência de carbonos com hibridizações sp^2 e

sp^3 . Outra suposição proposta por Esquinazi seria o surgimento de bordas hidrogenadas. O grafite com tais defeitos estruturais é conhecido como grafite nanoporoso (NPC - *nanoporous carbon*).

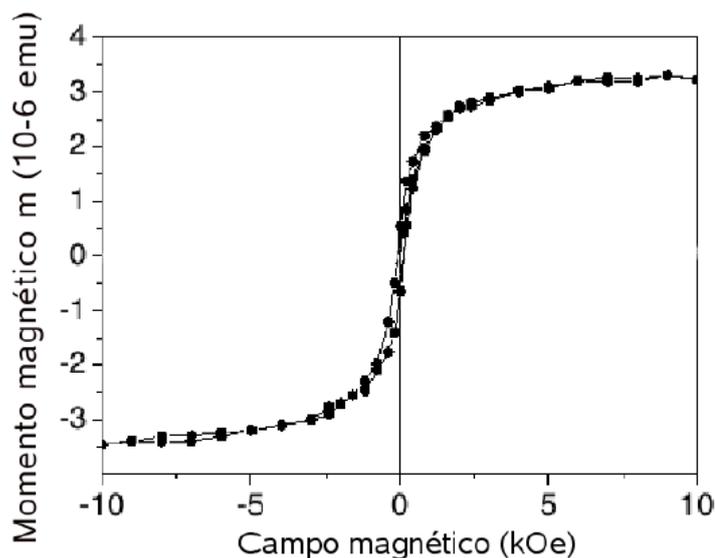


Figura 2.14: Curva de histerese obtida nos trabalhos de Esquinazi após bombardeamento de prótons [12].

Araújo-Moreira *et al.* [74] desenvolveram um método para a criação de defeitos em nanografites. Trata-se de um método baseado num processo químico controlado de oxidação-redução (redox) em fase vapor.

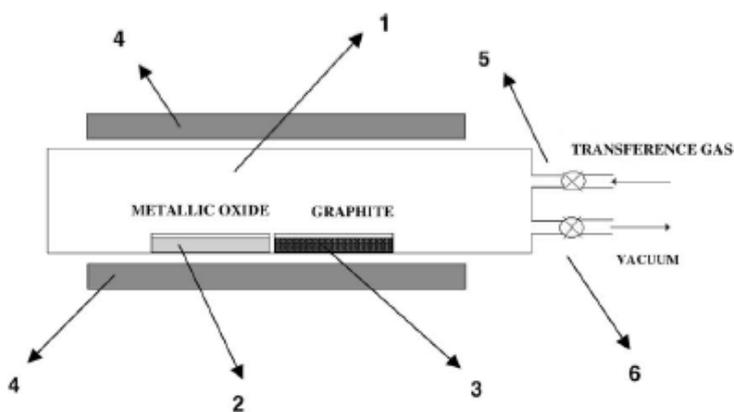


Figura 2.15: Esboço do reator experimental. (1) Atmosfera fechada, (2) cadinho com CuO, (3) cadinho com grafite, (4) tubo do forno, (5) entrada de gás e (6) vácuo [74].

Na Fig. (2.15) é mostrado um esboço de um forno com atmosfera controlada, equipamento utilizado para a criação de defeitos em nanografites, onde são colocados dois

cadinhos (recipientes cerâmicos que suportam altas temperaturas), um deles com grafite comercial em pó (Fig. 2.15(3)) e outro com um óxido de um metal como, por exemplo, o de cobre (CuO). O forno é mantido aquecido a 1200 °C durante um intervalo de 12 a 16 h. Sob esta temperatura, o óxido de cobre se decompõe e é reduzido a cobre metálico. O oxigênio liberado por ele provoca a oxidação controlada do grafite e introduz em sua estrutura pequenos defeitos, em forma de cavidades, que são os responsáveis por conferir propriedade magnética ao grafite [74].

A amostra obtida após o processo foi testada com o intuito de comprovar a existência de defeitos em sua estrutura e se o magnetismo estava presente. Na Fig. (2.16) pode-se observar o espectro Raman do grafite puro e do grafite modificado. Observa-se que, de fato, houve uma modificação em sua estrutura devido ao pico que surgiu em 1350 cm^{-1} , a qual foi atribuído aos defeitos gerados pelo oxigênio liberado pelo forno.

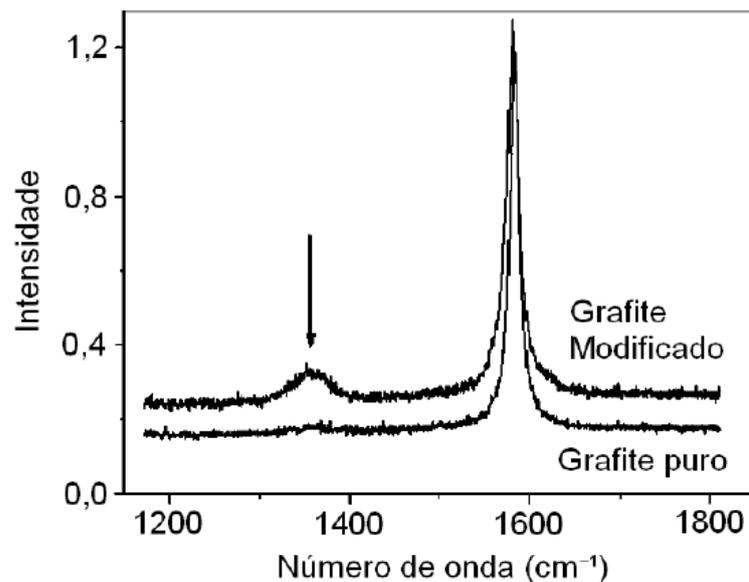


Figura 2.16: Espectro Raman para os grafites puro e modificado [75].

Além do espectro Raman, foi realizado o estudo do magnetismo na presença de um campo magnético externo. Observou-se que, à temperatura de 2 K e a campos magnéticos de até kOe, a amostra apresentou uma saturação de magnetização de 0,58 emu/g. A temperaturas de 300 K, a magnetização de saturação foi de 0,25 emu/g. Esses resultados evidenciam que a amostra de grafite modificado por processo químico apresenta um caráter ferromagnético [74].

Defeitos em nanografites [76], também podem ser criados irradiando-se o material com elétrons ou íons [77]. Ao manipular as condições de irradiação, é possível ajustar, de maneira flexível, as propriedades do material à base de carbono [4].

Whang *et al.* observaram ferromagnetismo em nanografites, preparados a partir de folhas de grafeno funcionalizadas à temperatura ambiente [15]. Trabalhos experimentais recentes [17] indicam que defeitos provocados por irradiação apresentam momentos magnéticos locais que, dependendo da concentração, giram em torno de 0,1 - 0,4 μ_B por vacância. Surpreendentemente, a magnetização de saturação não se correlacionou com a temperatura de recozimento da amostra (maior valor para temperatura mais elevada). Além disso, não foi encontrado ferromagnetismo a qualquer temperatura até 2 K [17]. Quanto ao ferromagnetismo intensamente debatido em compostos de grafite [12, 15, 78], nenhuma ordenação magnética foi detectada para o grafeno [17].

2.6.1 Magnetismo em grafeno

Monovacâncias dão origem a estados quase-localizados no nível de Fermi [77]. A rede do grafeno é bipartida, ou seja, por ter dois átomos inequivalentes em sua rede, o grafeno pode ser visto de maneira análoga como sendo formado por duas subredes triangulares diferentes, uma contendo os átomos tipo A e outra contendo os átomos tipo B. Apenas o orbital p_z do átomo de carbono de cada subrede irá contribuir para o estado quase-localizado. Cálculos de DFT, têm sido frequentemente usados para entender qual a importância dos defeitos, seja do tipo vacância, borda, quimissorção ou impureza substitucional, na indução de magnetismo em monocamadas de grafeno [9, 10, 61, 67, 68].

Um dos primeiros trabalhos teóricos sobre vacâncias em grafeno foi realizado por Nieminem *et al.* [79], onde, utilizando cálculos de primeiros princípios e, a partir de uma folha de grafeno com 128 átomos de carbono, simularam o comportamento da estrutura após ter provocado uma monovacância, com a retirada de um átomo de carbono, como pode ser observada na Fig. 2.17(a). Dois dos átomos que ficaram com a ligação pendente (átomos 1 e 2) formaram uma ligação entre si dando origem a um pentágono. O átomo com a ligação pendente (átomo 3) fornece a maior contribuição para o momento

magnético, cujo valor é $1,04 \mu_B$ para uma monocamada de grafeno com vacância. Na Fig. (2.17)(b), pode-se observar que a densidade líquida de *spin* permanece em torno do átomo 3.

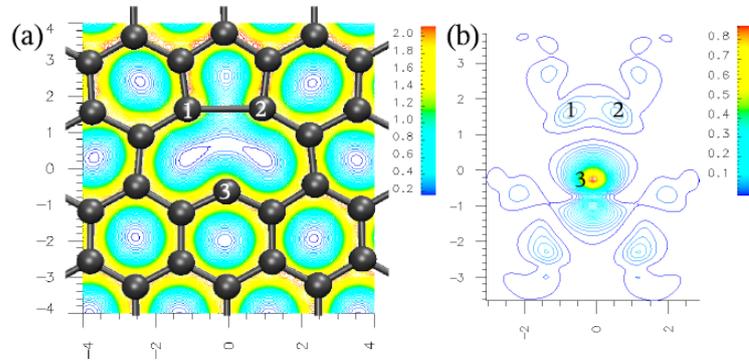


Figura 2.17: (a) Densidade de carga $e/\text{\AA}^3$ em torno do defeito e (b) densidade de *spin* em torno de uma vacância em grafeno [79].

O átomo 3 deslocou-se para fora do plano por uma distância de $0,18 \text{\AA}$. Surge então a pergunta se o átomo 3 (ver Fig. 2.17(a)) vai permanecer ou não no plano da folha de grafeno, um assunto que tem recebido uma série de respostas conflitantes nos últimos anos.

Palacios & Ynduráin investigaram o comportamento do momento magnético em função da concentração de defeitos do tipo monovacâncias em folhas de grafeno [14]. A Fig. (2.18) mostra a variação do momento magnético para cada tamanho de supercélula.

A partir do gráfico os autores concluíram que variações no tamanho da supercélula implicam em mudanças nos valores do momento magnético total da folha μ , ou seja, o momento magnético induzido em folhas de grafeno com defeitos do tipo monovacância depende do tamanho da supercélula. Os resultados ainda indicam que apenas uma concentração elevada de monovacâncias na mesma subrede pode sustentar valores finitos dos momentos magnéticos e possivelmente levar a um estado ferromagneticamente ordenado. A concentração abaixo da qual esses momentos magnéticos desaparecem dependem ou não se a ligação pendente é passivada. Além disso, não se deve esquecer que, em média, o mesmo número de monovacâncias são esperados em ambas subredes. Logo, uma concentração excessiva de monovacâncias, torna, provavelmente, o grafeno instável [14].

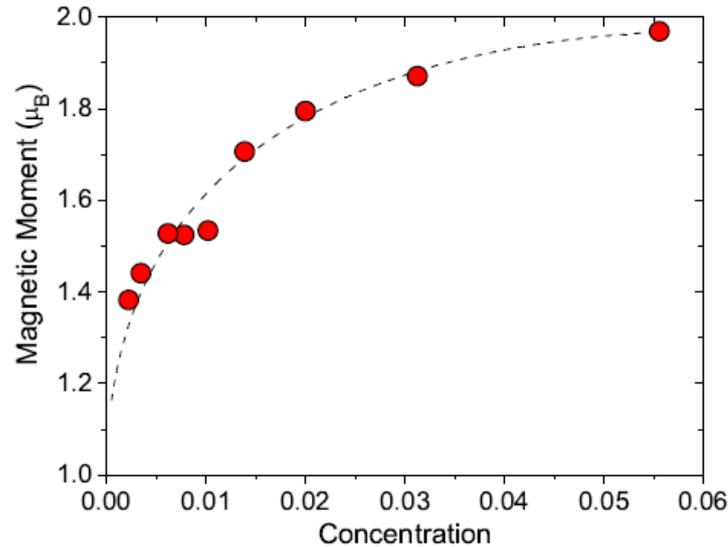


Figura 2.18: Cálculo do momento magnético induzido por uma monovacância em uma monocamada de grafeno para várias concentrações (inverso do tamanho da supercélula). Os círculos em vermelho são os valores calculados e a linha quebrada é um ajuste a partir de $1 + an + b\sqrt{n}$ ($a = -15,11$, $b = 7,64$) [14].

Investigando a dependência da concentração e da geometria de defeitos na indução de magnetismo em folhas de grafeno contendo monovacâncias, Singh & Kroll, a partir de cálculos de DFT-GGA, não observaram a dependência da energia de formação com a concentração de defeitos, já que o valor, $E_f = 7,80$ eV, permaneceu constante para os tamanhos de supercélulas estudados (60, 80 e 100 átomos de carbono) [80]. Já Mombrú & Faccio, estudando supercélulas contendo 32, 50 e 72 átomos de carbono, concluíram que a energia de formação de defeitos do tipo monovacância em folhas de grafeno aumenta com o crescimento da supercélula 7,37, 7,40 e 7,42 eV, respectivamente [47], resultado, este, que concorda os encontrados por Palacios & Ynduráin [14].

Possível reconstrução não planar do grafeno com defeitos do tipo monovacância

El-Barbary *et al.* usaram a aproximação de densidade local (LDA) num modelo de cluster's atômico para simular uma nanofita de grafeno com as bordas passivadas por hidrogênio [40] e concluíram que a estrutura obtida após a completa relaxação do sistema é distorcida, com o átomo 3 se movendo para fora do plano da folha por $0,47 \text{ \AA}$. Ao utilizarem cálculos com polarização de *spin*, foi encontrado um estado magnético com energia

total 0,5 eV maior do que a energia total encontrada para um cálculo sem polarização de *spin*, levando os autores a concluírem que o estado fundamental, da estrutura de grafeno com defeitos do tipo monovacância, é não magnético [40]. Um método semelhante foi seguido por Dharma-wardana & Zgierski, que usaram cálculos DFT para estudar as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de uma monovacância em um único fragmento de grafeno com bordas zig-zag passivadas com átomos de hidrogênio [81]. O estado fundamental encontrado é magnético e planar, com a energia total 0,2 eV abaixo da energia total encontrada para os cálculos sem polarização de *spin*, cuja estrutura é não planar [81]. Em contraste, ao utilizarem as condições periódicas de contorno para estudar uma folha de grafeno infinita, contendo uma monovacância, não foram encontradas distorções para fora do plano da folha, após a reconstrução completa da estrutura, independente do uso ou não de polarização de *spin* no cálculos [81]. Em um trabalho relacionado, Ma *et al.*, trabalhando com cálculos de DFT e utilizando a aproximação do gradiente generalizado (GGA), encontraram o estado fundamental, do grafeno contendo uma monovacância, magnético com o átomo 3 deslocado por 0,18 Å para fora do plano da folha [82]. Ao forçar a solução não magnética foi encontrada uma energia total 0,1 eV maior, em comparação com o estado fundamental. Além disso, verificaram que o deslocamento perpendicular ao plano da folha de grafeno aumentou para 0,46 Å, concordando com os resultados encontrados por El-Barbary *et al.* [40]. Por conseguinte, Dai *et al.* encontraram, a partir de cálculos de DFT-GGA, um momento magnético de $1,33 \mu_B$ para uma monovacância em grafeno e relataram um deslocamento não planar do átomo 3 de 0,184 Å [44]. Estes resultados estão em contraste com recentes cálculos DFT-GGA relatados por Nanda *et al.*, na qual não foi encontrado nenhum deslocamento de qualquer átomo para fora do plano do grafeno com defeitos do tipo monovacância [83].

Uma investigação mais detalhada desse problema foi realizada por Faccio *et al.*, que utilizaram cálculos de DFT-GGA para comparar os efeitos causados por monovacâncias e dopagem de boro em sistemas de grafeno [84]. Ao estudar monovacâncias em folhas de grafeno de diferentes tamanhos (e, portanto, variando o grau de interação entre as monovacâncias), esses autores verificaram que a solução não magnética foi maior em energia por 0,4 eV, em comparação com o estrutura magnética para toda a gama de concentrações de defeitos. Além disso, o estabelecimento da solução não magnética foi acompanhado por um deslocamento para fora do plano do átomo 3 de 0,3 Å. Curiosa-

mente, foi relatado que quando esta solução não magnética foi utilizada como ponto de partida para um novo cálculo considerando a polarização de *spin*, permitindo a completa relaxação estrutural, em seguida, a estrutura volta a ser planar, com o valor do momento magnético líquido no intervalo de 1,0-1,3 μ_B , dependendo da concentração de defeitos [84].

Resultados relatados recentemente por Ugeda *et al.* em uma investigação sobre os efeitos das monovacâncias em monocamadas grafeno depositadas na superfície de Pt [85], também ajudou a lançar alguma luz sobre este assunto. A fim de compreender a ausência de magnetismo no sistema grafeno/Pt, os autores estudaram primeiro as características de uma folha de grafeno contendo uma monovacância. Novamente, cálculos considerando a polarização de *spin* mostraram que o estado fundamental é magnético (com um momento magnético de 1,5 μ_B) e planar, com uma solução não magnética encontrada 0,1 eV acima do estado fundamental. No entanto, após forçar sistematicamente o deslocamento do átomo com a ligação pendente para fora do plano, é observado uma diminuição do momento magnético como uma função do deslocamento, sendo encontrado um estado não magnético para um deslocamento de 0,5 Å. A diminuição do momento magnético foi atribuída à mistura dos estados σ e π , considerando a polarização de *spin*, que foi observada na densidade de estados (DOS), causando uma compensação parcial ou total dos momentos magnéticos associados com os orbitais σ e π [85]. Esta conclusão está de acordo com o trabalho de Dharma-wardana & Zgierski, que relataram que a distorção causada na estrutura não polarizada de um fragmento de grafeno finito com uma monovacância, acarretou na desconexão dos elétrons associados à monovacância com os outros elétrons da rede 2D, levando à formação de dois pares de singlete - um associado com os dois elétrons no átomo 3 e o outro associado com a de ligação reconstruída entre os átomos de 1 e 2 (ver Fig.2.17), fazendo com que o sistema não apresente momento magnético [81].

Considerando este cenário com algumas conclusões aparentemente discrepantes, bem como um número esparsos de resultados complementares, decidimos realizar uma sistemática investigação, utilizando cálculos de DFT, dos efeitos dos deslocamentos do átomo 3, perpendicular à folha de grafeno, sobre as características estruturais, eletrônicas e magnéticas de um folha de grafeno contendo uma monovacância. Além disso, estuda-

mos as propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e hiperfinas, considerando dois tamanhos de supercélulas e diferentes configurações de defeitos que serão apresentados no Capítulo (5).

Capítulo 3

Fundamentação teórica

3.1 Introdução

Para tratar um sistema físico de muitos elétrons e íons interagindo é necessário recorrer à mecânica quântica. Nesse sentido, o problema de moléculas, agregados e superfícies pode ser tratado resolvendo-se a equação de Schrödinger. Essa equação permite obter as funções de estado, que fornecem as propriedades físicas de um dado sistema. Entretanto, não é possível obter a solução exata do problema para sistemas de muitos corpos. Para contextualizar este problema tomemos como base o hamiltoniano de uma molécula, ou sólido cristalino descrito pela equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_j = E_j\Psi_j \quad (3.1)$$

Nesta equação $\hat{\mathcal{H}}$ é o operador hamiltoniano e Ψ_j é um conjunto de soluções, ou autoestados, do hamiltoniano. Para cada uma destas soluções, Ψ_j , existe um autovalor associado, E_j , um número real que satisfaz a equação de autovalores.

No intuito de descrever as propriedades dos cristais, utilizando métodos de primeiros princípios, precisamos conhecer o hamiltoniano do sistema. Para um sistema constituído

de N elétrons e M núcleos, o hamiltoniano é dado por:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}, \quad (3.2)$$

onde

$$\hat{T}_e = \hbar^2 \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2m} \quad (3.3)$$

é o operador energia cinética dos elétrons;

$$\hat{T}_n = \hbar^2 \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} \quad (3.4)$$

é o operador energia cinética dos núcleos;

$$\hat{T}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.5)$$

é o operador de energia repulsão elétron-elétron;

$$\hat{T}_{en} = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (3.6)$$

é o operador de energia de atração elétron-núcleo e

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

é o operador de energia de repulsão núcleo-núcleo. Onde \mathbf{r}_i denota a posição do i -ésimo elétron, \mathbf{R}_I denota a posição do I -ésimo núcleo e Z_I é o número atômico do núcleo. m é a massa do i -ésimo elétron e, M_I é a massa do I -ésimo núcleo, respectivamente. A fim de descrever de forma precisa a influência de todas as interações no sistema, todos os termos são considerados, incluindo as interações mais complexas, elétron-elétron e núcleo-núcleo. Uma vez que a maioria dos sistemas são constituídos de um grande número de átomos, é impossível resolver a equação de Schrödinger estacionária para o hamiltoniano (3.2),

mesmo usando diretamente computadores mais rápidos. Isto requer simplificações ao hamiltoniano (3.2) que envolve aproximações.

3.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

A simplificação da equação de Schrödinger é fundamental para a teoria de estrutura eletrônica. A primeira aproximação leva em consideração o desacoplamento de elétrons e núcleos. A separação dos movimentos nuclear e eletrônico é quase invariavelmente o primeiro passo em qualquer aplicação da mecânica quântica a moléculas e cristais [32]. A aproximação de Born-Oppenheimer leva em consideração que a massa do núcleo atômico é muito maior que a massa de um elétron, desta forma, a velocidade do movimento nuclear é pelo menos mil vezes menor que a velocidade eletrônica para uma mesma energia [86]. Essa aproximação ainda pode ser enunciada da seguinte forma: qualquer movimento nuclear tem uma resposta instantânea da distribuição dos elétrons do sistema. Portanto, do ponto de vista dos elétrons é uma boa aproximação considerá-los sob um campo de núcleos fixos e suas posições dependerem das diferentes configurações desses núcleos. Do exposto acima, pode-se separar os dois movimentos (eletrônico e nuclear) e considerar a auto-função de onda total como um produto da autofunção de onda eletrônica e de uma nuclear. Para obter a autofunção de onda eletrônica utilizar-se-á do operador $\hat{\mathcal{H}}_{elec}$, que descreve o movimento de N elétrons no campo de M núcleos fixos. Uma vez que o operador energia cinética dos núcleos \hat{T}_n pode ser desprezado e a interação repulsiva entre os núcleos fixos é constante, obtêm-se $\hat{\mathcal{H}}_{elec}$ através da equação (3.2) :

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}, \quad (3.8)$$

Sendo que o potencial \hat{V}_{en} e conseqüentemente \hat{V}_{ee} dependem das posições nucleares, a autofunção eletrônica $|\Psi_{elec}\rangle$ dependerá parametricamente das coordenadas nucleares e explicitamente das coordenadas eletrônicas, $|\Psi_{elec}\rangle = |\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\})\rangle$. Essa autofunção obedece à seguinte equação:

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec}|\Psi_{elec}\rangle = \varepsilon_{elec}|\Psi_{elec}\rangle. \quad (3.9)$$

A energia total, ε_{total} , para uma configuração nuclear $\{\mathbf{R}_A\}$ é dada por:

$$\varepsilon_{total}(\{\mathbf{R}_A\}) = \varepsilon_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) + V_{nn}(\{\mathbf{R}_A\}). \quad (3.10)$$

Para o movimento dos núcleos, mostra-se [32] que $\varepsilon_{total}(\{\mathbf{R}_A\})$ é a energia efetiva para a hamiltoniana nuclear, logo:

$$\mathcal{H}_{nuclear} = T_n(\{\mathbf{R}_A\}) + V_{nn}(\{\mathbf{R}_A\}). \quad (3.11)$$

A partir de agora somente o problema eletrônico será considerado e os subscritos *elec* serão omitidos. Antes de discutirmos as demais aproximações em detalhes, revisaremos um importante método de cálculo em mecânica quântica, o método variacional.

3.3 O Método Variacional

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

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq \epsilon_0 \quad (3.12)$$

Se o estado $|\Phi\rangle$ é normalizado, $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$ e obtemos $\langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle \geq \epsilon_0$. A igualdade é válida para a função de onda no estado fundamental.

Na prática escolhe-se uma função de onda tentativa aceitável, dependente de certos parâmetros ajustáveis, e calcula-se o funcional $E[\Phi]$. Assim, quando encontrarmos os parâmetros que minimizam (3.12), teremos a função de onda e a energia do estado fundamental aproximadas do sistema. O valor aproximado de $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle$ será tanto mais próximo de ϵ_0 quanto mais próximo $|\Phi\rangle$ for do estado fundamental exato, ou seja, o valor da

energia indica a qualidade da função de onda tentativa.

3.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Para encontrar as soluções das equações acopladas de todos os elétrons do sistema, diversas aproximações devem ser feitas. A primeira delas é a aproximação de Born-Oppenheimer, já descrita na seção (3.2), a qual permite o desacoplamento dos movimentos de núcleos e elétrons. Entretanto, mesmo com esta aproximação, a solução exata do problema do sistema eletrônico ainda é intratável, sendo necessário, portanto, fazer novas aproximações, como por exemplo, a aproximação de Hartree-Fock (HF) [89], na qual os elétrons são tratados como se fossem independentes, e como resultado o termo de correlação eletrônico não é incluído, o que transforma o problema de uma equação acoplada de N elétrons em N equações desacopladas de um elétron. Entretanto, o termo de correlação eletrônica é geralmente de grande importância na solução do problema, sendo importante nos cálculos para se obter resultados mais precisos.

Em 1964, Hohenberg e Kohn mostraram que, para um sistema quântico de muitos corpos interagentes, a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ pode ser considerada a variável fundamental. Nesse contexto, a função de onda de um sistema físico com N elétrons, que é uma função de $3N$ coordenadas espaciais mais a coordenada de *spin*, pode ser substituída pela densidade eletrônica, que possui apenas 3 coordenadas espaciais, mas que ainda contém todas as informações relevantes do sistema. Além disso, minimizando-se a energia total em relação à densidade eletrônica, determina-se a energia do estado fundamental.

Em 1965, Kohn e Sham propuseram um procedimento baseado em um sistema de referências de partículas não interagentes que permite resolver o problema de muitas partículas interagentes de forma exata.

3.4.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

De acordo com a DFT, se a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ em cada posição do espaço for conhecida (densidade eletrônica conforme definida a seguir), a energia total desse sistema eletrônico em seu estado fundamental, assim como as demais propriedades estruturais desse sistema, pode ser determinada univocamente.

Diferente da função de onda eletrônica, que, para os N elétrons do sistema, é uma função de $4N$ coordenadas ($3N$ espaciais e N de *spin*), a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ é igual a probabilidade de encontrar um elétron num elemento de volume $d\mathbf{r}$, sendo portanto, uma função das três coordenadas espaciais somente.

Sabe-se que, em um sistema de N elétrons sujeitos a um potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, a função de onda Ψ , a densidade eletrônica e todas as demais propriedades do estado fundamental desse sistema são obtidas através da resolução da equação de Schrödinger de muitas partículas. Uma vez que $v_{ext}(\mathbf{r})$ define a hamiltoniana desse sistema, todas as propriedades anteriores são funcionais de $v_{ext}(\mathbf{r})$. Pierre Hohenberg e Walter Kohn demonstraram que o contrário também é verdade, ou seja, $v_{ext}(\mathbf{r})$ é funcional único de $\rho(\mathbf{r})$ [90]. Portanto, todas as propriedades do sistema no estado fundamental são funcionais $\rho(\mathbf{r})$.

Teorema 1. O potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é univocamente determinado, a menos de uma constante aditiva, pela densidade eletrônica do estado fundamental.

Esquemáticamente, podemos representá-lo como segue.

$$n_0(\mathbf{r}) \xrightarrow{HK} \{N, v(\mathbf{r})\} \longrightarrow \hat{H} \longrightarrow \psi \longrightarrow \text{todos os observáveis do sistema.}$$

A partir do primeiro teorema da DFT, descrito acima, definimos um funcional energia $E[\rho(\mathbf{r})]$ (funcional único de $\rho(\mathbf{r})$) como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] \equiv E_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + E_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})] + G[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.13)$$

onde:

- o primeiro termo é a energia $E_{ext}\rho(\mathbf{r})$, devido ao potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, dado por $E_{ext}[\rho] \equiv \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$;
- o segundo termo é a energia clássica de Coulomb (termo de Hartree), dado por $E_{Hartree}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$
- o terceiro termo $G[\rho(\mathbf{r})]$ é um funcional único de $\rho(\mathbf{r})$ que inclui o termo da energia cinética do sistema não interagente $T[\rho(\mathbf{r})]$ e o termo de desconhecido de troca e correlação $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$.

Como foi visto no método variacional, o funcional de energia de um sistema de N elétrons $E[\Phi]$ possui um valor mínimo, igual a ϵ_0 , para a função de onda do estado fundamental exata. De modo semelhante, existe um segundo teorema na DFT, estabelecendo que $E[\rho(\mathbf{r})]$ possui um valor mínimo, energia do estado fundamental para a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ correta.

Teorema 2. a energia do estado fundamental é o mínimo global do funcional da energia $E[\rho(\mathbf{r})]$ e a densidade que minimiza esse funcional é a densidade exata do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

O segundo teorema estabelece que dada uma função densidade eletrônica tentativa $\rho(\mathbf{r})$, tal que $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, temos que $E[\rho(\mathbf{r})] \geq E[\rho_0(\mathbf{r})] = E_0$. A prova desse teorema será restrita às densidades tentativas que são N -representáveis e v -representáveis¹

O segundo teorema nos diz que, para qualquer densidade tentativa $\rho(\mathbf{r}) \neq \rho_0(\mathbf{r})$, a energia total obtida é sempre superior à energia total correspondente à densidade exata do estado fundamental. Portanto, $\rho_0(\mathbf{r})$ é a densidade que minimiza o funcional (3.13).

Embora os teoremas de Hohenberg e Kohn garantam que o conhecimento de $\rho_0(\mathbf{r})$ é suficiente para determinar todas as propriedades do estado fundamental do sistema,

¹Diz-se que uma densidade eletrônica tentativa, $\rho(\mathbf{r})$, é N -representável se ela representa o número total de elétrons N . Isso pode ser assegurado automaticamente se $\rho(\mathbf{r})$ estiver associada a uma função de onda antissimétrica. A v -representatividade significa que $\rho(\mathbf{r})$ deve corresponder a algum potencial externo $\tilde{v}(\mathbf{r})$

eles não fornecem um procedimento prático para obtê-la. Isso só foi resolvido com o surgimento das equações de Kohn-Sham.

3.4.2 Equações de Kohn-Sham

Para a determinação de $G[\rho]$, utiliza-se da particular definição de Walter Kohn e Lu J. Sham [91]:

$$G[\rho(\mathbf{r})] \equiv T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.14)$$

onde:

- $T[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d(\mathbf{r})$ é a energia cinética de um sistema hipotético de N elétrons não interagentes, com a mesma densidade eletrônica do sistema original.
- $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia restante para completar $E[\rho(\mathbf{r})]$, definida nesse formalismo como a energia de *exchange*-correlação do sistema original.

Definiremos ainda $\rho(\mathbf{r})$ como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

onde a somatória é feita sobre todos os estados ocupados desse sistema hipotético de N elétrons não interagentes.

Agora, com $G[\rho(\mathbf{r})]$ definido, o problema para encontrar a energia do estado fundamental é semelhante ao de se encontrar as equações de Hartree pelo método variacional, assim $\delta E[\rho(\mathbf{r})] = 0$ quando são feitas pequenas variações arbitrárias em $\rho(\mathbf{r})$, sujeita à restrição de ortogonalidade $\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}$. Utilizando-se do método dos multiplicadores de Lagrange e da equação (3.15), o problema resume-se em encontrar os extremos de $\mathcal{L}[\rho] = E[\rho] - \sum_i \epsilon_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$.

Para isso, fazemos $\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = 0$, utilizamos da regra da cadeia² e obtemos a seguinte

²Para obter o último termo à esquerda da igualdade da equação (3.16) deve-se utilizar da definição da derivada funcional

equação:

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta T}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} - \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) = 0. \quad (3.16)$$

A definição de uma derivada funcional é dada por [92]:

$$\delta \mathcal{F}[f] = \delta \mathcal{F}[f + \delta f] - \mathcal{F}[f] = \int_{\mathbf{r}_{min}}^{\mathbf{r}_{max}} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta f(\mathbf{r})} \delta f(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.17)$$

onde \mathcal{F} é qualquer funcional de f e $\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta f(\mathbf{r})}$ é a derivada funcional de \mathcal{F} em relação à variação de $f(\mathbf{r})$ no ponto \mathbf{r} .

Dessa forma, pode-se mostrar que:

$$\frac{\delta T}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i, \quad \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}), \quad \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad \text{e} \quad \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \psi_i(\mathbf{r}),$$

e obter as equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \psi_i^{KS} = \epsilon_i \psi_i^{KS} \quad \text{e} \quad i = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (3.18)$$

A equação acima foi obtida de maneira exata. Note-se que essa é análoga à equação de Schrödinger de uma partícula, sob um potencial efetivo dado por:

$$v_{ks}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (3.19)$$

Para que a equação de Kohn-Sham possa ser resolvida é necessário fazer aproximações em $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. A partir disso, a equação é resolvida autoconsistentemente, ou seja, assume-se uma densidade eletrônica inicial, calcula-se $v_{ks}(\mathbf{r})$ e resolve-se a equação (3.18); desse modo uma nova densidade é obtida através de (3.15) e o processo continua até que a autoconsistência seja alcançada. A Fig. (3.1) mostra o ciclo autoconsistente de Kohn-Sham (KS-SCF).

Esse ciclo funciona da seguinte forma: primeiro, propõe-se um valor inicial para a densidade eletrônica, que aqui chamaremos de $\rho^j(\mathbf{r})$. A partir de $\rho^j(\mathbf{r})$ constrói-se o potencial efetivo $v_{ks}(\mathbf{r})$. O próximo passo é resolver a equação de Kohn-Sham, determi-

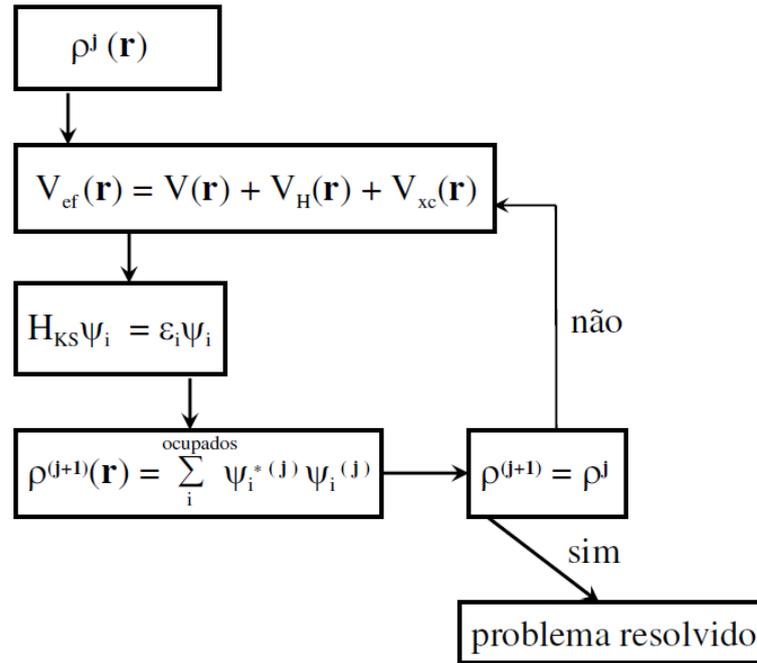


Figura 3.1: Ciclo de autoconsistência da solução da equação de Kohn-Sham.

nando as funções $\psi_i^{(j)}(\mathbf{r})$. Das funções $\psi_i^{(j)}(\mathbf{r})$, determina-se uma nova densidade com a densidade anterior. Se $\rho^j(\mathbf{r}) = \rho^{j+1}(\mathbf{r})$, então $\rho^{j+1}(\mathbf{r})$ é a densidade procurada; se não, o ciclo recomeça utilizando $\rho^{j+1}(\mathbf{r})$ como densidade inicial. O processo é repetido até que o critério de convergência seja satisfeito.

A energia total eletrônica obtida através das equações (3.13), (3.14) e (3.18) é:

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.20)$$

onde $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo com densidade $\rho(\mathbf{r})$ [32]. A energia obtida de (3.20) é exata, pois nenhuma aproximação foi realizada até o momento. Entretanto, para utilizarmos esse formalismo na investigação de propriedades físicas de materiais, é fundamental conhecer o termo de troca e correlação E_{xc} . Como a sua forma funcional exata não é conhecida, é necessário fazer aproximações para esse termo.

3.4.3 Equações de Kohn-Sham para sistemas polarizados

A formaluao de DFT proposta e discutida até aqui levou em consideraao apenas a densidade eletrônica não polarizada, logo ela não descreve bem, sistemas nas quais a polarizaao é uma grandeza fundamental [32]. Por isso, para investigar sistemas em que a polarizaao de *spin* é uma grandeza fundamental, foi desenvolvida a teoria do funcional da densidade com polarizaao de *spin* (SDFT - *Spin Density Functional Theory*). Na SDFT, as variáveis fundamentais são as densidades de carga eletrônica de *spin up* e *down*, os quais denotaremos por α e β , respectivamente. Nesse caso, a densidade total e a magnetizaao do sistema são descritas como segue

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) \quad (3.21)$$

$$m(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) - \rho^\beta(\mathbf{r}). \quad (3.22)$$

Assim, temos duas equaoes de Kohn-Sham, uma para cada componente de *spin*, ou seja,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ks}^\sigma(\mathbf{r}) \right) \psi_i^\sigma = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma, \quad (3.23)$$

com o σ representando as componentes de *spin* α ou β .

O potencial efetivo é definido da seguinte forma

$$v_{ks}^\sigma(\mathbf{r}) = v_{ext}^\sigma(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{ext}[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r})]}{\delta \rho^\sigma(\mathbf{r})}. \quad (3.24)$$

Todos os teoremas e procedimentos apresentados anteriormente continuam válidos na SDFT [32].

3.4.4 Aproximaao da Densidade Local (LDA)

A estratégia para resolver o problema de muitos corpos na DFT consiste em dividir a energia total de um sistema eletrônico em um número de diferentes contribuioes, cada

uma das quais pode ser tratada separadamente.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_R + V_{ext} + E_H + E_x + E_c, \quad (3.25)$$

onde, T_R é o funcional energia cinética não interagente com a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. V_{ext} é a interação dos elétrons com os campos externos, em particular dos núcleos atômicos, E_H é o termo de Hartree ou interação elétron-elétron clássica, E_H é a energia de *exchange* (troca) e E_c o termo de correlação. Os termos V_{ext} e E_H são conhecidos como funcionais explícitos da densidade eletrônica. Os termos T_R e E_x são conhecidos como funcionais de orbitais não interagentes que por sua vez são funcionais (desconhecidos) da densidade. O termo de energia de correlação E_c , é o grande desconhecido, por isso certas aproximações devem ser usadas para calcular as contribuições do termo troca-correlação.

A aproximação da densidade local (*Local Density Approximation*) foi proposta em 1965 por Kohn e Sham [93], mas a filosofia já estava presente na teoria de Thomas-Fermi-Dirac, desenvolvida muito antes em 1927. A ideia principal é considerar um sistema eletrônico não homogêneo como localmente homogêneo, em outras palavras, o sistema homogêneo é dividido em pequenos volumes, que podem ser chamadas de células, e dentro destas células a densidade de energia é calculada considerando um gás de elétrons homogêneo.

Desta maneira, pode-se obter uma aproximação para o termo *exchange*-correlação ao calcular os valores que a densidade eletrônica assume em cada ponto \mathbf{r} no volume e depois integrar sobre o volume do sistema a densidade de energia correspondente, como representado na figura (3.2).

Sendo assim, o funcional da energia de *exchange*-correlação pode ser escrito por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (3.26)$$

onde o termo $E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ corresponde a energia de correlação por partícula, de um gás de elétrons homogêneo, em um ponto \mathbf{r} , considerando que a densidade local $\rho(\mathbf{r})$ é igual a densidade local do sistema não homogêneo.

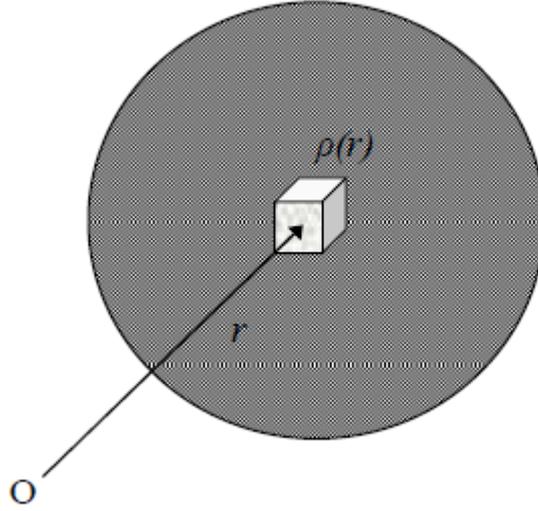


Figura 3.2: Os termos da equação são obtidos através da integração da densidade de energia calculado pelos valores de energia da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ [94].

A energia de correlação, utilizando a aproximação LDA, é calculada através da equação (3.26) decompondo o termo $E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ da seguinte maneira:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.27)$$

onde $E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ é a densidade de energia de *exchange* e $E_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ é a densidade de energia de correlação. Considerando a decomposição da densidade de energia de troca e correlação, a equação (3.26) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int [(\rho(\mathbf{r}))\epsilon_x^{LDA} + (\rho(\mathbf{r}))\epsilon_c^{LDA}]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.28)$$

O primeiro é obtido exatamente para o gás de elétrons homogêneo ($E_x^{hom}[\rho] \propto \rho^{\frac{1}{3}}$) [25]. O outro foi parametrizado por Perdew e Zunger [95] com base nos resultados de Ceperley e Alder [96], que realizaram simulação de Monte Carlo quântico para um sistema homogêneo de elétrons interagentes para vários valores de densidade eletrônica.

Nesta aproximação $E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ é dada por:

$$E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{0,4582}{r_s} \quad (3.29)$$

Por outro lado, a densidade de energia de correlação $E_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ obedece às seguintes

condições:

$$E_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \begin{cases} \frac{-0,1423}{(1 + 1,9529\sqrt{r_s} + 0,3334r_s)} & r_s \geq 1 \\ (-0,0480 + 0,0311 \ln r_s - 0,0116r_s + 0,0020r_s \ln r_s) & r_s < 1 \end{cases} \quad (3.30)$$

Uma vez que a aproximação LDA é baseada na aproximação de um gás de elétrons homogêneo, é esperado que apresente melhores resultados para sistemas homogêneos, como por exemplo, os metais, nos quais a densidade eletrônica varia espacialmente muito lentamente. Entretanto, apesar de haver grande variação espacial da densidade eletrônica para sistemas atômicos, moleculares e cristalinos, é possível descrevê-los satisfatoriamente através da LDA, uma vez que a região de interesse nos cálculos não é a região nuclear, a qual é “suavizada” nos cálculos com LDA.

Ceperley e Alder [96] desenvolveram uma amostragem estocástica da solução exata da equação de Schrödinger para um gás de elétrons, chamada de parametrização LDA-CA, que tem se mostrado eficiente em cálculos de energia de correlação. Existe ainda a LSDA (*Local Spin Density Approximation*), que é uma aproximação que inclui a dependência da densidade com o *spin*, geralmente usada em sistemas cuja a polarização de *spin* é considerada, tornando, assim, a energia total do sistema um funcional das duas densidades de *spin*. Sendo a equação (3.26) reescrita da seguinte forma:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] = \int [\rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r})] \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.31)$$

Onde, ρ_α representa a densidade eletrônica para *spin up* e ρ_β a densidade eletrônica para *spin down*.

3.4.5 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Sabe-se que em sistemas reais a densidade de carga não é homogênea e a aproximação LDA não é uma boa aproximação para sistemas em que $\rho(\mathbf{r})$ varia fortemente. Desse modo, um avanço na descrição do problema é também levar em consideração o gradiente da densidade de carga ($\nabla\rho(\mathbf{r})$). Isto é feito na aproximação GGA com o seguinte

funcional [97]:

$$E_{xc}[\rho] = E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x^{hom} \rho(\mathbf{r}) F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (3.32)$$

onde: $F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}))$ é um fator de correção sobre o *exchange* local.

Ao comparar as aproximações LDA e GGA, não é possível estabelecer univocamente qual delas propicia uma melhor descrição das propriedades dos materiais, uma vez que cada uma apresenta particularidades que terão melhores aplicações dependendo do sistema a ser estudado. Por exemplo, a LDA se mostra melhor na descrição de sistemas cristalinos ou sistemas que tem a variação da densidade mais uniforme, enquanto que o GGA se mostra mais eficiente na descrição de sistemas moleculares, onde podem ocorrer grandes variações espaciais da densidade eletrônica.

Os funcionais GGA têm dificuldade em descrever interações do tipo Van Der Waals e outros tipos de forças dispersivas. A dificuldade de descrever interações do tipo Van Der Waals se deve a não localidade desse tipo de interação. Por outro lado, a LDA subestima a energia total de superfícies metálicas quando comparada com valores experimentais. Além disso, as energias de troca da aproximação LDA são subestimadas em 15% a 20% e as energias de correlação são superestimadas em até 100%. Nestes casos, o GGA se mostra mais eficiente. Enquanto o funcional LDA subestima as distâncias atômicas o GGA, ao contrário, superestima. A LDA também subestima o valor da constante de rede em sólidos entre 1 a 3%, os módulos de compressibilidade (*bulk modulus*) entre 8 a 18% e o valor da faixa proibida de energia (*gap*) nos semicondutores e isolantes em média 30%.

Na próxima seção estudaremos a aproximação de pseudopotenciais, onde a densidade de carga total é dividida em duas contribuições: uma de caroço e outro de valência. Nessa aproximação a energia total é obtida substituindo-se em (3.13) a densidade de carga total pela carga de valência e $v_{ext}(\mathbf{r})$ pelo pseudopotencial.

3.5 Aproximação para a interação elétron-núcleo

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

3.5.1 Pseudopotenciais

Antes de falar de pseudopotenciais, analisaremos a configuração de um átomo carbono como mostrado na figura (3.3). No centro tem-se o núcleo atômico, circundado por uma nuvem de elétrons de caroço que são fortemente ligados ao núcleo, e mais externamente, tem-se dois elétrons de valência, todos representados pelos círculos em vermelho e azul, respectivamente. Como os elétrons de valência estão menos fortemente ligados ao núcleo, as propriedades dos sólidos dependem mais desses elétrons do que daqueles situados na região de caroço.

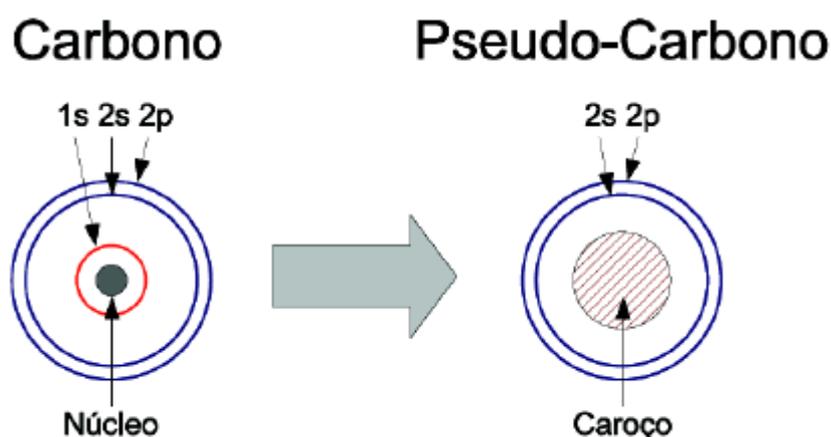


Figura 3.3: Átomo de carbono hipotético.

Desta forma, serão utilizadas pseudofunções de onda correspondentes apenas aos elétrons de valência, pois é sabido que, geralmente, elétrons de caroço não participam das ligações químicas e essencialmente não se alteram em diferentes ambientes químicos.

Originalmente os pseudopotenciais foram introduzidos para simplificar o cálculo de estrutura eletrônica, substituindo os elétrons de caroço e o forte potencial Coulombiano por um pseudopotencial atuando em pseudofunções de onda de valência. Entretanto, os orbitais de de Kohn-Sham, ψ_i^{KS} , devem ser expandidos em uma base de funções. Historicamente, as primeiras bases utilizadas foram as bases de ondas planas, pois essas já são bases naturais para o teorema de Bloch [25]. Além disso, podemos expandir qualquer função como combinação linear de ondas planas.

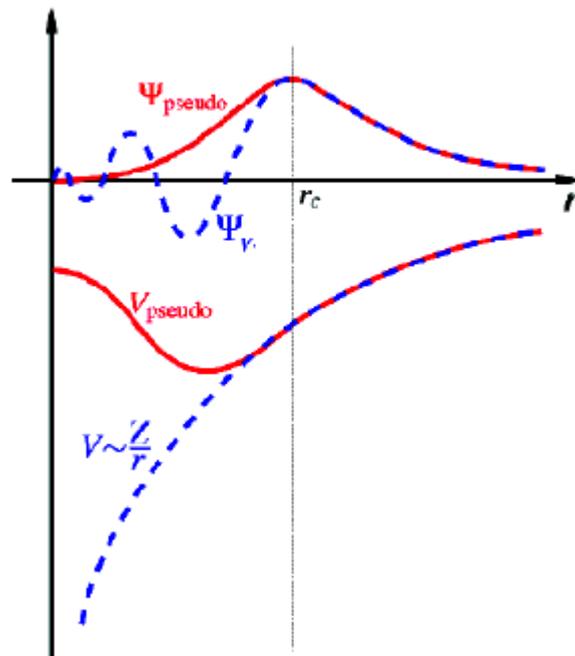


Figura 3.4: Esquema do método dos pseudopotenciais e pseudofunções de onda. Temos uma função de onda oscilando na região de caroço e um potencial divergente em $r = 0$. Esta função de onda é substituída por uma suave na região de caroço e, com isso, o potencial se torna suave nesta região.

Como é sabido, as funções de onda dos elétrons de valência devem oscilar fortemente na região de caroço, para manter a ortogonalidade com as funções de onda dos elétrons desta região. Sendo assim, torna-se impraticável representar essas funções de onda com ondas planas, pois seria necessário um número muito grande de ondas planas para representar a forte oscilação das funções de onda na região de caroço. O uso de ondas planas

tornou-se possível, na prática, com a teoria dos pseudopotenciais.

Tudo isso justifica a remoção dos elétrons de caroço e a substituição do forte potencial coulombiano por um potencial mais suave, o pseudopotencial, e a substituição das funções de onda de valência, que oscilam muito na região de caroço, por uma pseudofunção de onda de valência sem nós, suave na região de caroço e idêntica à função de onda de todos os elétrons na região de valência.

Com esta substituição, o número de ondas planas necessárias para a representação da pseudofunção de onda é menor do que a necessária para representar a função de onda de valência resultante de um cálculo de todos os elétrons *all electron* e, como consequência direta, há uma diminuição no tamanho da matriz hamiltoniana, isto é, há um ganho no esforço computacional.

Na literatura pode-se destacar duas linhas distintas no que diz respeito aos pseudopotenciais. A primeira corresponde aos pseudopotenciais empíricos, que envolvem algum conjunto de parâmetros ajustáveis de forma a reproduzir algum conjunto de dados experimentais para algum material específico. A segunda consiste nos pseudopotenciais *ab initio* obtidos através da resolução da equação de Schrödinger, relativística, ou não, para o caso atômico.

3.5.2 Pseudopotenciais de Phillips e Kleinman

A ideia de Pseudopotencial, em sua formulação primordial, foi obtida através de um cálculo simples, com o auxílio de ondas planas ortogonalizadas (OPW - *Orthogonalized Plane Waves*) [25] de Herring. Baseado nesse método, Phillips e Kleinman [98] propuseram o seguinte estado de valência $|\Psi_k^v\rangle$:

$$|\Psi_k^v\rangle = |\Phi_k^v\rangle - \sum_c |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^c \rangle, \quad (3.33)$$

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

Definido $|\Psi_k^v\rangle$, o problema é encontrar a equação de onda satisfeita por $|\Phi_k^v\rangle$. Para isso, supõe-se que $|\Psi_k^v\rangle$ e $|\Psi_k^c\rangle$ são autofunções do hamiltoniano \mathcal{H} a ser estudado, obedecendo à equação de Schrödinger de “uma partícula”:

$$\mathcal{H}|\Phi_k^v\rangle = E_k^v|\Phi_k^v\rangle, \quad (3.34)$$

$$\mathcal{H}|\Phi_k^c\rangle = E_k^c|\Phi_k^c\rangle. \quad (3.35)$$

substituindo-se (3.33) em (3.34), obtemos:

$$\mathcal{H} \left(|\Phi_k^v\rangle - \sum_c |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^c \rangle \right) = E_k^v \left(|\Phi_k^v\rangle - \sum_c |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^c \rangle \right) \quad (3.36)$$

e utilizando-se de (3.35), temos:

$$\left(\mathcal{H} + \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c| \right) |\Phi_k^v\rangle = \mathcal{H}' |\Phi_k^v\rangle = E_k^v |\Phi_k^v\rangle. \quad (3.37)$$

Escrevendo

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{original}(\mathbf{r}), \quad (3.38)$$

obtemos

$$\mathcal{H}' = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left(V_{original}(\mathbf{r}) + \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c| \right) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{ps}, \quad (3.39)$$

onde $V_{original}(\mathbf{r})$ é o potencial original, V^{ps} é o pseudopotencial e $|\Phi_k^v\rangle$ é a pseudofunção de onda de valência.

Pode-se notar que:

$$\langle \Phi_k^v | V_{original}(\mathbf{r}) | \Phi_k^v \rangle < 0 \quad (3.40)$$

e

$$\langle \Phi_k^v | \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^v \rangle = \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\langle \Psi_k^c | \Psi_k^c \rangle|^2 > 0, \quad (3.41)$$

pois $V_{original}(\mathbf{r})$ tem caráter atrativo e os autovalores de energia dos elétrons de valência ficam acima dos de caroço. Assim, o potencial repulsivo cancela parcialmente o potencial atrativo, levando a um pseudopotencial “fraco”. Desse modo, obtêm-se um autovalor

exato E_k^v de forma mais simples, através de uma hamiltoniana modificada \mathcal{H}' , uma pseudofunção de onda suave e um pseudopotencial fraco.

Muitas outras abordagens surgiram a partir dos trabalhos de Phillips e Kleinman através do refinamento como, por exemplo, os pseudopotenciais com conservação de norma. Tal refinamento consiste em impor:

1. As pseudofunções de onda de valência obtidas através do pseudopotencial não deve conter nodos;
2. Os autovalores de energia ϵ_i obtidos para os estados de valência devem ser idênticos aos autovalores ϵ_i^{ps} obtidos com o pseudopotencial;
3. A pseudofunção de onda radial e a função de onda radial obtida com todos os elétrons devem ser idênticas a partir de um dado raio de corte r_c ,

$$R_i^{PS}(\mathbf{r}) = R_i^{AE}(\mathbf{r}), r > r_c. \quad (3.42)$$

4. A carga eletônica dentro da região delimitada pelo raio de corte r_c deve ser o igual para a pseudofunção R_i^{PS} e para a função *all electron* R_i^{AE} (conservação de norma),

$$\int_0^{r_c} |R_i^{PS}(\mathbf{r})|^2 r^2 d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} |R_i^{AE}(\mathbf{r})|^2 r^2 d\mathbf{r}. \quad (3.43)$$

5. A derivada logarítmica da pseudofunção de onda e da função *all electron* devem ser iguais para $r = r_c$.

Pseudopotenciais Ultrasuaves

Embora os pseudopotenciais de norma conservada tenham promovido um grande avanço na investigação teórica das propriedades físicas de materiais, sistemas contendo metais de transição ou elementos da segunda coluna da tabela periódica, requerem uma grande expansão em ondas planas, exigindo, portanto, um enorme esforço computacional [32]. Este problema foi resolvido com o desenvolvimento dos pseudopotenciais ultra-

suaves propostos por Vanderbilt [99]. Nessa proposta, não há conservação de norma, o que permite o aumento do raio de corte, mantendo, entretanto, a transferibilidade.

3.5.3 Métodos *all electron* (AE)

Nos métodos AE leva-se em conta o fato da função, que descreve o potencial, ser do tipo atômica nas regiões esféricas que envolvem os íons e praticamente constante na região intersticial. Este esquema foi proposto por Slater em 1937, mas somente mais tarde é que se encontrou uma técnica matemática que o tornasse rapidamente convergente. A célula primitiva, utilizada nesta aproximação, é constituída por duas regiões distintas. A primeira delas, conhecida como região atômica, consiste de esferas, centradas nas posições atômicas, onde o potencial é essencialmente atômico e, portanto, esférico, onde as funções de base são desenvolvidas em harmônicos esféricos. Na outra região, designada como região intersticial, onde o potencial varia lentamente, as funções de base são desenvolvidas em ondas planas. A exigência de continuidade e diferenciabilidade das funções nas regiões de fronteira (superfície das esferas atômicas) dá origem as bases APW *augmented plane waves* [100, 101].

3.6 O método L(APW)

3.6.1 A base APW

Para executar o procedimento autoconsistente da DFT, a questão mais importante é a escolha do conjunto das funções de base que descreverá apropriadamente o comportamento da função de onda eletrônica no cristal.

A ideia básica que motivou a construção da base APW³ é muito semelhante à que levou ao desenvolvimento do método pseudopotencial apresentado na seção (3.5.1). Na

³Os métodos APW e LAPW foram escritos nesta dissertação de acordo com os trabalhos de Cottenier [102].

região distante do núcleo os elétrons são mais ou menos livres. Elétrons livres são descritos por ondas planas⁴, e por conta disso a solução da equação de Schrödinger pode ser expressa como combinação linear de um número razoável de ondas planas. Por outro lado, nas regiões próximas aos núcleos, o potencial sofre grandes oscilações, e a solução exige a combinação de um número muito grande de ondas planas. Portanto, as funções de onda eletrônicas são melhores representadas pelo produto de dois fatores: uma função radial, $u_l^\alpha(r, E)$ equivalente à solução da equação radial de Schrödinger com a parte esférica do potencial cristalino,

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] ru_l(r), \quad (3.44)$$

e, um outro, que descreve a dependência dos ângulos através dos harmônicos esféricos, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$.

Como consequência disso, o espaço cristalino fica dividido em duas regiões distintas, nas quais os diferentes conjuntos de base são usados. A função de onda do elétron em um cristal, portanto, pode ser expandida da seguinte maneira:

$$\phi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{K}}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} (V)^{-1/2} \sum_k c_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}} u_l^\alpha(\mathbf{r}', E) Y_{lm}(\theta', \varphi') & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases}, \quad (3.45)$$

onde S_α corresponde à região chamada de esfera *muffin-tin*, envolvendo cada átomo do tipo α , e I corresponde ao espaço fora dessas esferas, denominada de região intersticial. O termo \mathbf{K} é um vetor de translação da rede recíproca, \mathbf{k} um vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin e V o volume da célula unitária. Na figura 3.5, é feita a ilustração do espaço cristalino.

Note que o vetor posição dentro da esfera é dado em relação ao centro de cada esfera, isto é, $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha$. Os ângulos θ' e φ' que surgem na equação 3.45 especificam a direção de \mathbf{r}' em coordenadas esféricas.

⁴Ondas planas são autofunções de um hamiltoniano com potencial nulo.

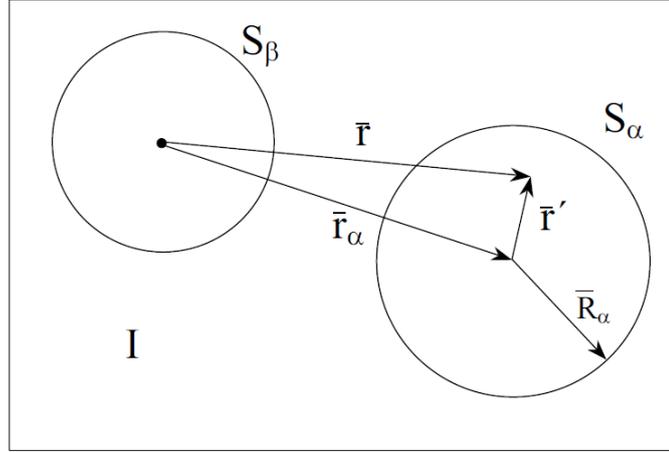


Figura 3.5: Divisão do espaço cristalino em esferas *muffin-tin* e região intersticial, para um caso particular de uma célula unitária com dois átomos situados nos centros das esferas.

Essa representação dual da base APW não garante a continuidade da função de onda na superfície da esfera. Para contornar esse problema, os coeficientes A_{lm} da expansão 3.45 devem ser definidos em termos dos coeficientes $c_{\mathbf{k}}$. Isso pode ser feito através da expansão de ondas planas em harmônicos esféricos, onde os coeficientes de cada componente lm são casados na superfície da esfera $\mathbf{r}' = \mathbf{R}_\alpha$. Esse procedimento leva à expressão:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i}{\sqrt{V} u_l^\alpha(\mathbf{R}_\alpha, E)} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{K}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{K}), \quad (3.46)$$

onde o termo $j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{K}| R_\alpha)$ é a função de Bessel de ordem l . Desse modo, os coeficientes A_{lm} são determinados pelos coeficientes $c_{\mathbf{k}}$, mas o parâmetro de energia, E , que define a parte radial da solução, ainda, é desconhecido. Para determinar esse parâmetro, um procedimento autoconsistente deve ser aplicado para cada função u_l^α pois ele é igual ao próprio autovalor desconhecido, $E = \epsilon_{\mathbf{k}}^n$, na equação radial de Schrödinger. Isso se torna um problema bastante caro do ponto de vista computacional. Esse é o maior ponto negativo do método APW que motivou a construção do formalismo *Linearized Augmented Plane Wave* (LAPW), o qual usa uma base mais aprimorada em relação à primeira.

3.6.2 A base LAPW

Para resolver o problema da base APW mencionado anteriormente constrói-se uma função radial sem a dependência da energia E . Isso é possível expandindo a função radial em uma série de Taylor em torno de uma energia fixa E_0 [102]. Escrevendo apenas até o termo de ordem linear, fica-se com a seguinte expressão, para a expansão da energia, em torno de $E = E_0$:

$$u_l^\alpha(r', E) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - E)u_l^{\prime\alpha}(r', E_0) \quad (3.47)$$

Nessa expressão surge um termo desconhecido, $(E_0 - E)$, o qual será tratado como um coeficiente, B_{lm} , a ser determinado, juntamente com o coeficiente A_{lm} a partir das condições de contorno do problema. Substituindo a equação (3.47) na (3.45) obtém-se a seguinte expansão da função de onda:

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} (V)^{-1/2} \sum_k c_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l^\alpha(\mathbf{r}', E_0) + B_{lm} u_l^{\prime\alpha}(\mathbf{r}', E_0)] Y_{lm}(\theta', \varphi') & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.48)$$

A equação acima não corresponde ainda à definição final da base LAPW, pois se precisa saber como escolher o valor de E_0 . Se, por exemplo, alguém pretender descrever um autoestado que tenha caráter predominantemente p , $l = 1$, para um dado átomo α , é extremamente vantajoso escolher uma energia E_0 próxima ao centro da banda p , pois o erro da linearização da energia é menor. Esses argumentos podem ser repetidos para os estados s , d e f e para todos os átomos da célula unitária. Diante disso, certamente, não se pode optar por uma energia E_0 universal, mas um conjunto bem particular, E_l^α e daí pode-se definir, finalmente, a base LAPW da seguinte forma:

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} (V)^{-1/2} \sum_k c_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l^\alpha(\mathbf{r}', E_l^\alpha) + B_{lm} u_l^{\prime\alpha}(\mathbf{r}', E_l^\alpha)] Y_{lm}(\theta', \varphi') & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.49)$$

Aqui, novamente, será preciso usar a expansão de ondas planas em harmônicos esféricos para fazer o casamento das duas funções nas bordas das diferentes regiões (nas superfícies das esferas atômicas) e, assim, obter os coeficientes A_{lm} e B_{lm} como funções de $c_{\mathbf{k}}$.

3.7 Esquema de supercélula

A presença de impurezas ou defeitos em cristais quebra a simetria translacional, tornando-o um sistema aperiódico. Em sistemas aperiódicos não podemos definir uma célula unitária periódica. No entanto, podemos ainda usar o tratamento de supercélulas, selecionando uma região de interesse que é repetida periodicamente no espaço recíproco.

No esquema de supercélula [103, 104] considera-se um número inteiro N de células primitivas e é este conjunto que é repetido periodicamente no espaço, criando o sólido cristalino. A ZB da supercélula é, conseqüentemente, menor que a da célula primitiva.

Na supercélula o número de estados do cristal será mantido. Assim, para diferentes tipos de supercélula, os estados do cristal estarão diretamente relacionados com aqueles da célula primitiva, pois um único ponto \mathbf{k} na ZB da supercélula deve ser equivalente a N pontos \mathbf{k} na ZB da célula primitiva.

Neste trabalho utilizamos supercélulas contendo 72 e 162 átomos de carbono, ou seja, supercélulas com 36 e 81 células primitivas de 2 átomos, respectivamente. As estruturas planares foram contruídas usando condições periódicas de contorno (CPC).

3.8 Interações hiperfinas

As interações hiperfinas elétricas e magnéticas ocorrem entre os momentos de multipolos nucleares elétricos (excluindo-se o primeiro termo, que já é a própria carga nuclear) e magnéticos com campos elétricos e magnéticos internos à matéria, ou ainda originados por fontes externas. O termo Coulombiano é o termo principal na interação entre os

núcleos e elétrons na descrição teórica da estrutura eletrônica de um material. Qualquer outra interação entre elétrons e núcleos, que não seja a interação coulombiana, é denominada interação hiperfina [105]. As interações hiperfinas são descritas considerando-se o núcleo, ao invés de uma carga pontual, como sendo uma distribuição espacial de densidade $\rho_N(\mathbf{r})$ e, ainda, podendo possuir um momento de dipolo magnético nuclear diferente de zero. A interação hiperfina elétrica ocorre especialmente entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo com o gradiente de campo elétrico das cargas eletrônicas próximas desse núcleo. Não discutiremos sobre a interação elétrica porque não é de interesse para este trabalho, já que os núcleos ^{13}C não possuem momento quadrupolar elétrico⁵. Vale ressaltar que, em decorrência da interação de emparelhamento, dentro de cada nível teremos os núcleons arranjados com pares de momento angular total nulo. Este é o chamado limite de extrema validade do modelo de camadas: qualquer nível que possua um número par de núcleons idênticos não produz contribuição para o spin nuclear. Assim o spin I será dado, nos nuclídeos com A ímpar, pelo valor de j correspondente ao nível onde se encontra o núcleon desemparelhado. Para os nuclídeos com N e Z pares teremos sempre $I = 0$. Para N e Z ímpares, o valor de I será determinado pelo acoplamento dos momentos angulares totais individuais do nêutron e do próton desemparelhados [106].

Interações hiperfinas magnéticas (IHM) ocorrem quando o momento de dipolo magnético de um núcleo está submetido à indução magnética no sítio do mesmo núcleo. Esta indução magnética é gerada pelas contribuições orbitais e de *spin* dos elétrons do próprio núcleo e também da estrutura eletrônica do sólido onde ele está inserido [107]. Esse campo bem localizado, sentido pelo núcleo, é chamado de campo magnético hiperfino (B_{hf}). Logo, o campo hiperfino se apresenta como um bom instrumento para se obter informações sobre as características locais envolvendo a distribuição de elétrons numa certa região do sólido. Na Fig. (3.6) é mostrada a representação esquemática das contribuições do momento magnético orbital eletrônico e nuclear para o átomo de hidrogênio.

⁵Mais detalhes sobre a interação quadrupolar elétrica podem ser encontrados em [105]

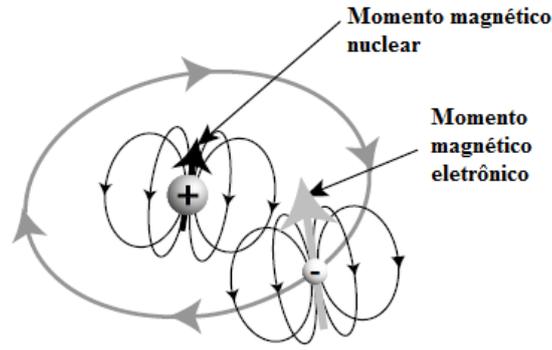


Figura 3.6: Representação esquemática das contribuições do momento magnético orbital eletrônico e nuclear para o átomo de hidrogênio.

3.8.1 Interação magnética - contribuição orbital

Examinando o efeito do campo de indução magnética criado pelo momento de dipolo magnético do núcleo $\mu_N = g_N \beta_N \mathbf{I}$ decorrente de seu *spin* $\hbar \mathbf{I}$, onde $\gamma = g_N \beta_N$ é o fator giromagnético nuclear e $\beta_N = e\hbar/2m_p$ é o magneton nuclear. Esse momento de dipolo nuclear cria, em uma posição \mathbf{r} , um campo de indução magnética que deriva do potencial vetor $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ (Sistema SI),

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0 \mu_N \times \mathbf{r}}{4\pi r^3}. \quad (3.50)$$

A interação desse potencial vetor com a densidade de corrente eletrônica [33, 105]

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -\frac{e\rho(\mathbf{r})\mathbf{p}}{m_e}, \quad (3.51)$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de probabilidade eletrônica e \mathbf{p} é o momento linear, dá origem a uma energia de interação descrita por [33, 105]

$$W_L = \int \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{\mu_0 e}{4\pi m_e} \mu_N \cdot \int \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{p}}{r^3} d^3\mathbf{r}. \quad (3.52)$$

Por se tratar de um problema com simetria esférica, cada orbital eletrônico possui momento angular constante, $\mathbf{r} \times \mathbf{p} = \hbar \mathbf{l}$, o que permite escrever

$$W_L = \frac{\mu_0 g_e \beta_e \mu_N \cdot \mathbf{l}}{4\pi \langle r^3 \rangle}, \quad (3.53)$$

onde $\frac{1}{\langle r^3 \rangle}$ é o valor médio de $1/r^3$ no orbital eletrônico e $\beta_e = -e\hbar/2m_e$ é o magneton de Bohr. Elétrons de um mesmo orbital possuem o mesmo valor para $\frac{1}{\langle r^3 \rangle}$ [33, 105]. Se o sistema apresentar configuração de camada fechada, seu momento angular total é zero [108]. Com isto, contribuem para a energia de interação W_L somente os elétrons que estão em camadas parcialmente ocupadas. Então

$$W_L = \frac{\mu_0}{4\pi} g_e \beta_e g_N \beta_N \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{L}}{\langle r^3 \rangle}, \quad (3.54)$$

onde \mathbf{L} é o momento angular orbital total dos elétrons. Esta energia W_L é equivalente à energia de interação entre o momento magnético nuclear μ_N e o campo hiperfino \mathbf{B}_{hf}^{orb} criado pelo movimento orbital dos elétrons [33]

$$\mathbf{B}_{hf}^{orb} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_e \beta_e \mathbf{L}}{\langle r^3 \rangle} \quad (3.55)$$

e a energia de interação fica escrita da seguinte forma [33]:

$$W_L = -\mu_N \cdot \mathbf{B}_{hf}^{orb}. \quad (3.56)$$

Além da interação entre o momento magnético nuclear e o momento angular orbital do elétron, existe outro tipo de interação magnética devida ao momento angular de *spin* do elétron, dando origem à interação dipolar direta entre o momento magnético nuclear e o momento magnético de *spin* do elétron e a uma outra interação chamada de contato de Fermi [33, 105, 109].

3.8.2 Interação magnética - contribuição de *spin*

O campo de indução magnético dipolar, em um ponto \mathbf{r} , criado pelo momento de dipolo magnético nuclear pontual μ_N é dado por

$$\mathbf{B}_{hf}^{dip}(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_N \beta_N}{r^3} \left[\mathbf{I} - \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{I})}{r^2} \right] \quad (3.57)$$

e sua interação com o momento magnético $\mu_s = g_e\beta_e\mathbf{s}$, decorrente do *spin* eletrônico $\hbar\mathbf{s}$, é obtida a partir da expressão clássica. Portanto, a energia de interação dipolar fica dada por

$$W_{dip} = -\mu_s \cdot \mathbf{B}_{hf}^{dip} = \frac{\mu_0 g_e\beta_e g_N\beta_N}{4\pi r^3} \left[\mathbf{s} \cdot \mathbf{I} - 3 \left(\frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}}{r} \right) \left(\frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{I}}{r} \right) \right]. \quad (3.58)$$

Essa interação é anisotrópica e, no caso da simetria esférica ou cúbica, ela é nula. A ela devemos adicionar o termo de **contato de Fermi**, que leva em conta o fato que para pequenas distâncias do núcleo, a expressão (3.57) para o campo dipolar, criado pelo núcleo, não é mais válida.

3.8.3 Interação de contato de Fermi

A interação entre o núcleo e um elétron que se aproxima muito deste, estando, efetivamente, em contato com ele, é chamada de interação de contato de Fermi [33]. Para o caso não relativístico, somente os elétrons *s* possuem probabilidade não nula de serem encontrados na origem do núcleo e, portanto, somente os elétrons *s* seriam responsáveis pela interação de contato de Fermi [105]:

$$\mathbf{B}_{hf}^c = \frac{2\mu_0}{3} \mu_N \delta(\mathbf{r}). \quad (3.59)$$

Assim, para incluir a energia de interação entre elétrons e o núcleo através do mecanismo de contato, devemos adicionar à energia do sistema a parcela

$$\begin{aligned} W_c &= \frac{2\mu_0}{3} g_e\beta_e g_N\beta_N \sum_{i,n} \int \phi_{n,i}^* \delta(\mathbf{r}) \phi_{n,i} \mathbf{s} \cdot \mathbf{I} d\mathbf{r} \\ &= \frac{2\mu_0}{3} g_e\beta_e g_N\beta_N \sum_{i,n} |\phi_{n,i}(0)|^2 m_{s,i} m_I, \end{aligned} \quad (3.60)$$

onde $|\phi_{n,i}(0)|^2$ é a densidade de probabilidade de encontrar o elétron *n* no núcleo, m_I é o valor esperado do *spin* nuclear e $m_{s,i}$ o valor esperado do *spin* eletrônico. Como $m_{s,i} = \pm 1/2$ na direção do *spin* total \mathbf{S} do íon, podemos escrever, para sistemas com

polarização de *spin*,

$$W_c = \frac{2\mu_0}{3} g_e \beta_e g_N \beta_N \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \sum_n \{ |\phi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\phi_{ns\downarrow}(0)|^2 \}. \quad (3.61)$$

3.8.4 Tensor hiperfino e parâmetros hiperfinos

Reunindo as contribuições para o campo hiperfino descritas anteriormente chegamos ao operador hamiltoniano (em unidades SI)

$$\mathcal{H}_{hf} = \frac{2\mu_0}{3} g_e \beta_e g_N \beta_N \left\{ \frac{\mathbf{L}}{r^3} - \left[\frac{\mathbf{s}}{r^3} - \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] + \frac{8\pi}{3} \delta(\mathbf{r}) \mathbf{s} \right\} \cdot \mathbf{I}, \quad (3.62)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, g_e e g_N são os fatores g para o elétron e o núcleo do átomo, β_e e β_N os magnetons de Bohr e nuclear, respectivamente, \mathbf{r} é a coordenada com relação ao núcleo do átomo em questão, \mathbf{s} e \mathbf{I} os *spin*'s eletrônico e nuclear e \mathbf{L} o momento angular orbital eletrônico (\mathbf{s} , \mathbf{I} e \mathbf{L} são dados em unidades de \hbar).

O primeiro termo da equação (3.62) descreve a interação entre o momento magnético nuclear $\mu_N = g_N \beta_N \mathbf{I}$ e o momento angular orbital do elétron \mathbf{L} ; o segundo é a interação de μ_I com o momento magnético de *spin* eletrônico \mathbf{S} e o último se refere ao termo de contato de Fermi.

No pacote WIEN2k [110] os campos magnéticos hiperfinos orbital, dipolar e de contato são calculados seguindo o tratamento de Blügel *et al.* [109]. Nesta abordagem as expressões para estes campos são determinadas utilizando-se uma aproximação relativística. Neste caso, para contornar o problema da divergência para as funções de onda de $s_{1/2}$ e $p_{1/2}$, a função δ , no termo de contato de Fermi, é substituída por uma função $\delta_T(\mathbf{r})$ mais suave, dada por

$$\delta_T(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{r_T}{[2r(1 + \epsilon/2m_e + r_T)]}, \quad (3.63)$$

onde $r_T = Ze^2/m_3c^2$, é o raio de Thomas e ϵ é a energia cinética do elétron.

Desse modo, os campos hiperfinos magnéticos ficam dados por:

$$\mathbf{B}_{hf}^c = \frac{8\pi}{3} \frac{\mu_0}{4\pi} \mathbf{m}_{med}, \quad (3.64)$$

$$\mathbf{B}_{hf}^{dip} = g_e \frac{\mu_0}{4\pi} \beta_e \langle \Phi | \frac{S(r)}{r^3} \left[\frac{3(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})}{r^2} - \mathbf{s} \right] | \Phi \rangle, \quad (3.65)$$

$$\mathbf{B}_{hf}^{orb} = g_e \frac{\mu_0}{4\pi} \beta_e \langle \Phi | \frac{S(r)}{r^3} \mathbf{L} | \Phi \rangle, \quad (3.66)$$

onde Φ é a grande componente da função de onda relativística, $S(r)$ é o recíproco do reforço para a massa relativística (*reciprocal relativistic mass enhancement*),

$$S(r) = \left[1 + \frac{\epsilon - V(r)}{2m_e c^2} \right]^{-1}, \quad (3.67)$$

e \mathbf{m}_{med} é a média da magnetização eletrônica, dentro da esfera de raio r_T centrada no núcleo, e é dada por

$$\mathbf{m}_{med} = \int \delta_T(\mathbf{r}') \mathbf{m}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \int \delta_T(\mathbf{r}') \langle \Phi | \sigma \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \Phi \rangle d\mathbf{r}', \quad (3.68)$$

sendo σ as matrizes de Pauli.

A contribuição ao campo magnético hiperfino em um dado sítio nuclear em um sólido é dado é proporcional a $\langle \mu \rangle$, com

$$\langle \mu \rangle = g_J \mu_B \frac{\sum_m m e^{-E_m/K_B T}}{Z} \quad (3.69)$$

onde g_J é o fator de Landé, Z é a função de partição e E_m representa as autoenergias magnéticas do íon no sólido. A contribuição ao campo magnético hiperfino em um dado sítio do sólido será proporcional a $\langle \mu \rangle$ [111]. O campo hiperfino magnético \mathbf{B}_{hf} terá uma contribuição devido ao campo aplicado \mathbf{B}_{ap} e outra devido a magnetização do material $\langle \mu \rangle$ [111]:

$$\mathbf{B}_{hf} = \mathbf{B}_{ap} + A \langle \mu \rangle \quad (3.70)$$

onde A é uma constante.

Se, por outro lado, o material apresentar ordem magnética espontânea, torna-se desnecessária a aplicação de um campo magnético externo, e o campo hiperfino será descrito como [111]:

$$\mathbf{B}_{hf} = A' \langle \mu \rangle \quad (3.71)$$

Em RMN de materiais magneticamente ordenados, o campo hiperfino B_{hf} determina o valor da frequência de ressonância ($\omega = \gamma B_{hf}$), sendo γ o fator giromagnético do núcleo.

Os desdobramentos energéticos hiperfinos estão relacionados com a separação entre as linhas de absorção do espectro magnético de medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e são resultantes das interações entre os campos magnéticos hiperfinos (\mathbf{B}_{hf}) e o momento magnético nuclear μ_N e são escritos, de forma geral,

$$E = -\mu_N \cdot \mathbf{B}_{hf}. \quad (3.72)$$

Estes desdobramentos podem ser descritos em termos de um hamiltoniano de *spin*, cujos autovalores são desdobramentos energéticos, usualmente escrito na forma

$$H = \mathbf{J} \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{I} \quad (3.73)$$

onde⁶ $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ e o $\overleftrightarrow{\mathbf{A}}$ é o tensor (3 x 3) da interação hiperfina [107]. Em geral, estes desdobramentos são reportados em unidades de frequência (MHz). O tensor da interação hiperfina tem as seguintes componentes A_{ij} :

$$A_{ij} = a_{ij}^c \delta_{ij} + a_{ij}^{dip} + a_{ij}^{orb}, \quad \text{com} \quad \sum_i a_{ii}^{dip} = 0 \quad \text{e} \quad \sum_i a_{ii}^{orb} \neq 0 \quad (3.74)$$

onde $(i,j) = 1,2,3$.

⁶O momento angular orbital \mathbf{L} e de *spin* \mathbf{S} do elétron acoplam-se através da interação *spin*-órbita para formar um resultante \mathbf{J} [33].

Geralmente o tensor hiperfino é dado em termos de

$$\overleftrightarrow{A} = a\mathbf{1} + \overleftrightarrow{B}, \quad (3.75)$$

onde $\mathbf{1}$ é o tensor unitário, tal que $a = \frac{1}{3}\text{Tr}\overleftrightarrow{A}$, ou seja, $a = \frac{1}{3}(A_1 + A_2 + A_3)$ e está relacionado com a interação de contato e com a parte isotrópica da interação orbital e \overleftrightarrow{B} é um tensor anisotrópico de traço nulo e está relacionado com a interação dipolar e com a parte anisotrópica da interação orbital [33, 105].

A metodologia desenvolvida, no presente Capítulo, será utilizada no estudo das propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e hiperfinas de supercélulas de grafeno com defeitos do tipo vacância. Os cálculos foram realizados nos pacotes computacionais VASP [113–116] e WIEN2k [110]. Em todos os cálculos, utilizamos a aproximação do gradiente generalizado na parametrização de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [97] para o termo de troca e correlação. A interação entre o caroço e os elétrons de valência é descrita por pseudopotenciais ultrasuaves de Vanderbilt [99]. Para os cálculos de campo hiperfino magnético que foram realizados no pacote computacional WIEN2k o método utilizado foi o LAPW [102], método este que leva em consideração todos os elétrons do sistema em estudo. A amostragem de pontos \mathbf{k} , para a integração na zona de Brillouin (ZB), foi feita segundo o esquema de Monkhorst e Pack [117] com $5 \times 5 \times 1$. Em todos os cálculos o critério de convergência para a força é $0,025 \text{ eV}/\text{Å}$. Mais detalhes do protocolo de simulação e os testes de convergência estão descritos no Apêndice (A).

Capítulo 4

Objetivos

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e hiperfinas de defeitos tipo vacância em folhas de grafeno, utilizando cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Como objetivos específicos podemos citar:

- Investigar o aparecimento de magnetização local para os defeitos: monovacância, divacância e multivacâncias.
- Descrever as distorções estruturais dos átomos de carbono no plano da folha para todos os tipos de defeitos citados acima.
- Em particular, para monovacância, estudaremos o deslocamento atômico perpendicular à folha de grafeno, considerando sistemas sem e com polarização de spin.
- Estudar a correlação entre as propriedades estruturais e magnéticas.
- Calcular o campo hiperfino para diferentes configurações de estrutura e defeitos.

Capítulo 5

Resultados e discussões

5.1 Monovacâncias em grafeno

No intuito de investigar defeitos do tipo vacância em grafeno construímos supercélulas, com os tamanhos 6×6 e 9×9 , a partir de uma célula unitária contendo dois átomos de carbono. Inicialmente, estamos interessados em estudar monovacâncias isoladas. Rigorosamente, isto é impossível, com a metodologia aqui empregada, uma vez que a utilização das condições periódicas de contorno (CPC), implica na repetição das imagens da supercélula periodicamente. No entanto, deve haver um tamanho de supercélula para o qual a interação entre as vacâncias possa ser considerada mínima. O cálculo da energia de formação E_f auxilia a encontrar esta condição de energia estável. A fim de investigar esta estabilidade, usamos supercélulas com um número razoável de átomos de carbono (72 e 162). O problema de fazermos uma supercélula grande está no custo computacional, já que existe uma relação inversa entre o desempenho computacional e o número de átomos do sistema estudado. As energias de formação de duas supercélulas serão iguais quando o tamanho for grande o suficiente para tornar a interação entre as vacâncias mínima [11].

O cálculo da energia de formação é realizado com a seguinte equação [44](modificado):

$$E_{ffolha} = E_{Vfolha} - E_{graf} + \mu[C], \quad (5.1)$$

onde $E_{V_{folha}}$ é a energia de uma supercélula com a monovacância, E_{graf} é a energia da supercélula sem o defeito, $\mu[C]$ é o potencial químico do carbono na estrutura do grafeno e E_{ffolha} é a energia de formação para cada configuração de defeito utilizada neste trabalho.

A energia de formação do defeito para a folha de grafeno com 71 átomos é $E_{f71} = 7,6$ eV e para a folha maior, com 161 átomos, é $E_{f161} = 7,7$ eV, concordando com o valor experimental de $7,0 \pm 0,5$ eV [119] e também com outros resultados teóricos de DFT: 7,4 eV [47], 7,5 eV [39,84] e 7,7 eV [44,79]. Note que E_{f71} é muito próxima de E_{f161} , indicando que o efeito da interação entre a vacância e suas imagens periódicas é praticamente o mesmo para estes tamanhos de supercélulas, mas isso não significa que não exista interação. É importante frisar que, ao contrário dos valores muito próximos encontrados para a energia de formação o mesmo não ocorre para a concentração de defeitos, já que é uma grandeza inversamente proporcional ao tamanho da folha, e depende apenas da quantidade de átomos do sistema. A concentração de defeitos tem sido uma variável importante no cálculo de momento magnético (μ) em folhas de grafeno com defeitos do tipo vacância [14, 17]. Palacios & Ynduráin mostraram que os valores de μ variam para diferentes tamanhos de supercélulas, ou seja, o valor do momento magnético em folhas de grafeno com defeitos do tipo monovacância vai depender da concentração de defeitos [14].

5.1.1 Momento magnético induzido por defeitos (V_{1-71} e V_{1-161})

Na figura (5.1) mostramos uma monovacância na supercélula 9×9 e a diferença entre a densidade de *spin up* e *down* (densidade líquida de *spin*), distribuída sobre a rede de grafeno.

Da Fig. (5.1), podemos observar que, após a reconstrução do defeito, é sobre o átomo com a ligação pendente que está concentrada a maior diferença entre as densidades de *spin up* e *down* (os outros átomos darão contribuições menores), fornecendo, assim, uma contribuição maior para o momento magnético total da folha.

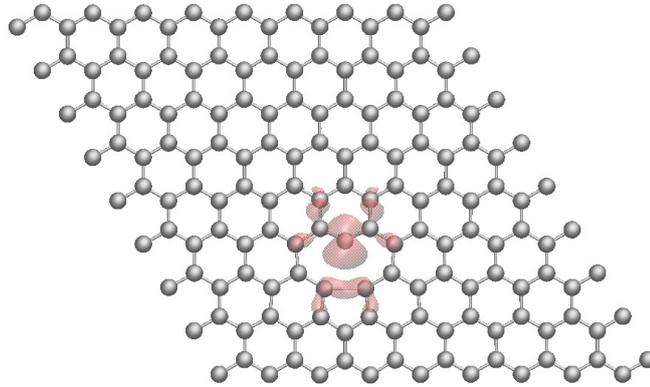


Figura 5.1: Densidade líquida de *spin* no sistema V_{1-161} com uma isosuperfície de $0,013 \text{ V}/\text{\AA}^3$.

Na Tabela (5.1) mostramos os valores dos momentos magnéticos, energia de formação e a concentração de defeitos para as monovacâncias V_{1-71} e V_{1-161} , provocadas a partir da retirada de um átomo de carbono das supercélulas 6×6 e 9×9 , respectivamente. O valor do momento magnético mudou conforme variamos do tamanho da supercélula, passando de $1,21 \mu_B$ na supercélula V_{1-71} para $1,16 \mu_B$ em V_{1-161} . Quando aumentamos o tamanho da supercélula (diminuimos a concentração de defeitos) o valor de μ também diminui, comportamento que também foi observado por Palacios & Ynduráin [14], descrito na seção (2.6.1). Este resultado indica que o valor de μ depende da concentração de defeitos, ou seja, do tamanho da supercélula em estudo.

Tabela 5.1: Valores dos momentos magnéticos, energia de formação e concentração de defeitos para as folhas V_{1-71} e V_{1-161} .

Tipo de estrutura	V_{1-71}	V_{1-161}
Momento magnético (μ_B)	1,21	1,16
Energia de formação (eV)	7,6	7,7
Concentração de defeitos ($10^{21} \times g^{-1}$)	0,71	0,31

Houve um ligeiro aumento no valor da energia de formação E_{folha} quando aumentamos o tamanho da supercélula, como pode ser observado na Tabela (5.1). Este resultado corrobora com o comportamento da energia de formação em função da concentração de defeitos observado por Mombrú & Faccio [47].

5.1.2 Distorções estruturais provocadas por monovacâncias nos sistemas V_{1-71} e V_{1-161}

A Fig. (5.2) mostra o defeito V_{1-71} , após a relaxação estrutural. Note a quebra de simetria local devido à distorção de Jahn-Teller [43] induzida pela reconstrução de duas das três ligações pendentes, resultantes da remoção de um átomo de carbono. Observa-se que, para os átomos de carbono próximos à vacância, houve alterações das distâncias interatômicas comparadas com as distâncias do sistema puro (sem vacância), como mostrado na Tabela (5.2). No átomo que ficou com a ligação pendente, indicado pela seta (átomo 3), o ângulo entre as outras duas ligações é $127,4^\circ$. Já para os átomos 1 e 2 o ângulo é de $115,0^\circ$. O desvio do ângulo de ligação do valor ideal de 120° indica que a hibridização deixa de ser puramente sp^2 .

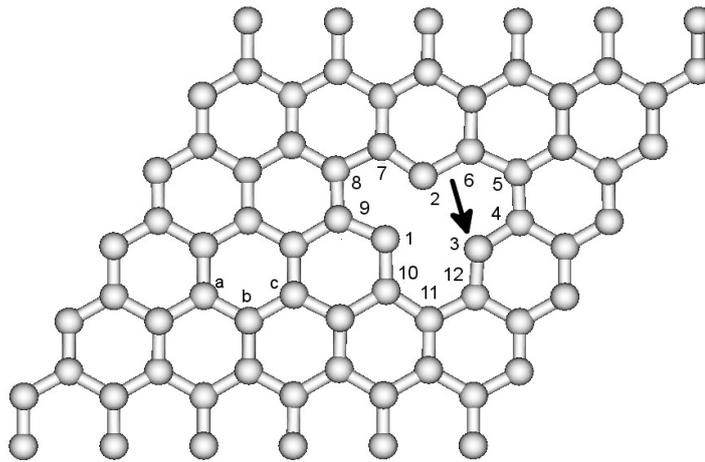


Figura 5.2: Supercélula de grafeno V_{1-71} . Os números 1-12 indicam átomos de C próximos a vacância a, b, e c átomos mais distantes e as esferas representam átomos de carbono. A seta indica o átomo 3

A Tabela 5.2 mostra que existe uma variação nas distâncias interatômicas correspondentes aos segundos vizinhos, variando de $2,07 \text{ \AA}$ até $2,59 \text{ \AA}$. A maior alteração das distâncias interatômicas na folha é observada para os átomos 1 e 2 ($d_{1-2} = 2,07 \text{ \AA}$) e está associada com a reconstrução mencionada acima. Pode-se observar, que as distâncias interatômicas entre os primeiros vizinhos variam de $1,37 \text{ \AA}$ até $1,47 \text{ \AA}$, em comparação com $1,42 \text{ \AA}$ para o grafeno puro. Estes resultados estão em boa concordância com outros trabalhos reportados na literatura [14, 44].

Tabela 5.2: Distâncias interatômicas entre os primeiros e segundos vizinhos para a folha de grafeno puro e V_{1-71} , onde d_{i-j} denotam as distâncias interatômicas.

	V_{1-71} (Å)	Grafeno (Å)
Primeiros vizinhos		
	$d_{3-4}=d_{3-12}=1,37$	$d_0=1,42$
	$d_{2-7}=d_{1-9}=1,40$	
	$d_{8-7}=d_{8-9}=1,41$	
	$d_{5-4}=d_{11-12}=d_{a-b}=1,42$	
	$d_{6-5}=d_{10-11}=d_{b-c}=1,43$	
	$d_{2-6}=d_{1-9}=d_{10-1}=1,47$	
Segundos vizinhos		
	$d_{1-2}=2,07$	$d_0=2,46$
	$d_{7-9}=2,37$	
	$d_{2-8}=d_{8-1}=2,39$	
	$d_{5-3}=d_{11-3}=2,43$	
	$d_{6-4}=d_{10-12}=2,44$	
	$d_{1-3}=d_{2-3}=2,56$	
	$d_{2-5}=2,58$	
	$d_{11-1}=2,59$	
	$d_{a-c}=2,47$	

Na Fig. (5.3) temos o sistema V_{1-161} com sua estrutura relaxada após a retirada de um átomo de carbono.

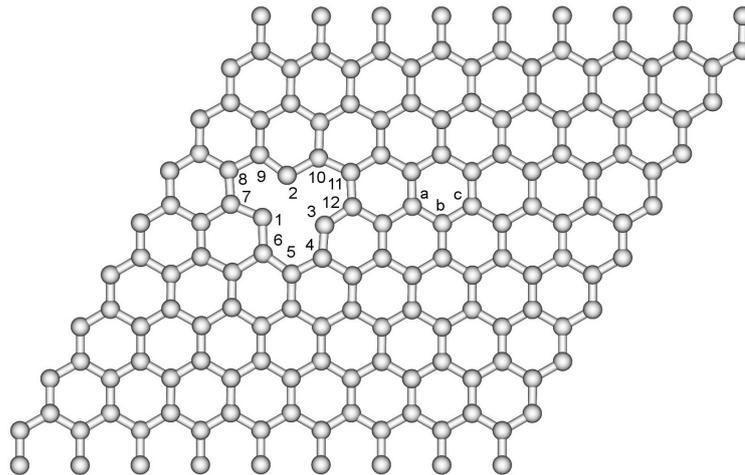


Figura 5.3: Folha de grafeno (V_{1-161}) relaxada, esferas representam átomos de C. Os números de 1 a 12 indicam átomos próximos ao defeito e a, b, c átomos mais distantes.

As distorções estruturais, nas posições atômicas na rede, dos átomos próximos à vacância são mostradas na Tabela (5.3).

Tabela 5.3: Distâncias interatômicas entre os primeiros e segundos vizinhos para a folha de grafeno puro e V_{1-161} , onde d_{i-j} denotam as distâncias interatômicas.

	V_{1-161} (Å)	Grafeno (Å)
Primeiros vizinhos	$d_{3-4}=d_{3-12}=1,36$ $d_{2-9}=d_{1-9}=1,40$ $d_{8-7}=d_{8-9}=1,41$ $d_{5-4}=d_{11-12}=d_{a-b}=1,42$ $d_{6-5}=d_{10-11}=d_{b-c}=1,43$ $d_{2-6}=d_{10-1}=1,48$	$d_0=1,42$
Segundos vizinhos	$d_{1-2}=2,00$ $d_{7-9}=2,36$ $d_{2-8}=d_{1-8}=2,37$ $d_{5-3}=d_{11-3}=2,41$ $d_{6-4}=d_{10-12}=2,43$ $d_{1-3}=d_{2-3}=2,55$ $d_{2-11}=d_{1-5}=2,60$ $d_{a-c}=2,45$	$d_0=2,46$

Comparando os resultados das distorções dos átomos próximos aos defeitos, para as estruturas V_{1-71} e V_{1-161} , descritas nas Tabelas (5.2) e (5.3), respectivamente, pode-se notar que a maior mudança ocorre para a distância de segundos vizinhos entre os átomos 1 e 2 (d_{1-2}), que são os dois átomos que participam da ligação reconstruída observada na Fig. (5.1). Os valores de d_{1-2} são: 2,07 Å e 2,00 Å para os sistemas V_{1-71} e V_{1-161} , respectivamente.

Na seção seguinte mostraremos, em detalhes, o comportamento do átomo 3 a partir de deslocamentos perpendiculares à folha de grafeno e a influência sobre as características estruturais, eletrônicas e magnéticas na supercélula V_{1-71} .

5.2 Estudo sobre a possível distorção não planar do sistema V_{1-71}

A fim de verificar a existência de possíveis soluções metaestáveis envolvendo diferentes geometrias do defeito V_{1-71} , além de tentar esclarecer as conclusões aparentemente discrepantes relatadas em outros trabalhos [40, 44, 81, 83–85] e que foram discutidas na

seção (2.6.1), investigamos em detalhe o possível deslocamento do átomo 3 (que é o átomo que não forma uma ligação após a reconstrução do sistema relaxado, indicado pela seta na Fig. (5.2)) perpendicularmente à folha. Uma série de cálculos foram realizados, variando a posição do átomo 3 perpendicularmente ao plano da folha (as posições iniciais do átomo 3 são indicadas por Z_i). Estes cálculos foram feitos tanto para sistemas sem polarização de *spin* como para os com polarização de *spin*, com a estrutura sendo permitida relaxar completamente. As posições iniciais (Z_i) e finais (indicadas por Z'_f e Z_f para os cálculos sem polarização e com polarização, respectivamente) do átomo 3 com os correspondentes momento magnéticos estão resumidos na Tabela (5.4).

A Fig. 5.4 mostra o comportamento da energia total de V_{1-71} em função do deslocamento perpendicular do átomo 3 em relação à estrutura relaxada. Foi feito um reposicionamento do átomo 3, variando apenas a sua coordenada Z como mostrado na Tabela 5.4 e, a partir daí efetuamos cálculos sem (5.4 (a)) e com (5.4 (b)) polarização de *spin*, permitindo a relaxação de toda a estrutura. Estes resultados mostram que o estado fundamental corresponde a uma estrutura planar com momento magnético diferente de zero, com uma energia total de aproximadamente 0,1 eV abaixo daquela encontrada para o sistema sem polarização de *spin*.

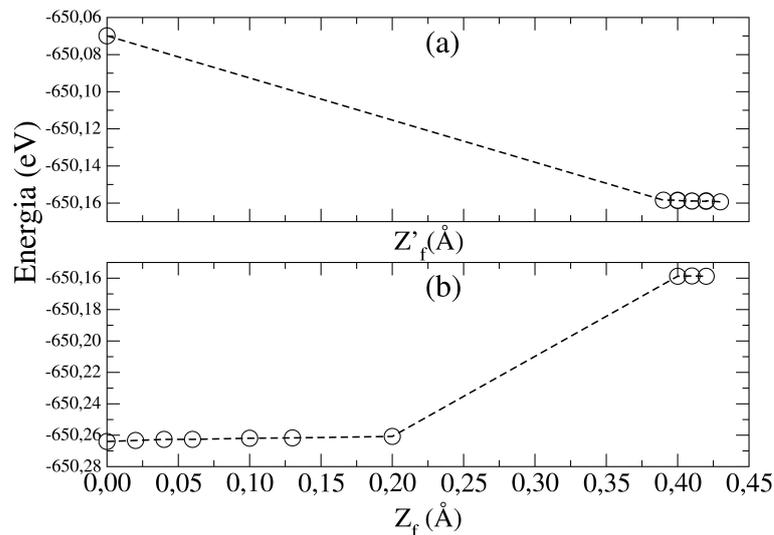


Figura 5.4: Comportamento da energia total do sistema V_{1-71} para cálculos de relaxação estrutural sem (a) e com (b) polarização de *spin*.

Na Tabela 5.4 mostramos o comportamento da posição final alcançada pelo átomo 3, em função de sua posição inicial. Considerando o sistema sem polarização de *spin* pode-se observar que a partir de um deslocamento inicial do átomo 3 de 0,06 Å sua posição

final fica em torno de 0,40 Å. Encontramos o estado fundamental para esse sistema com $Z'_f = 0,43$ Å que pode ser observado na Fig. 5.4 (a). No entanto, para o sistema com polarização de *spin* encontramos soluções metaestáveis em $Z_f \sim 0,41$ Å. Em particular, para $Z_i \leq 0,40$ Å a posição final, Z_f , do átomo 3 varia de 0,00 Å até 0,20¹ Å, enquanto que para $Z_i > 0,40$ Å, a posição final fica em torno de 0,41 Å.

Tabela 5.4: Distâncias finais (Z'_f e Z_f) do átomo 3 medidas a partir da relaxação estrutural de V_{1-71} para cálculos sem e com polarização de *spin*, respectivamente. Z_i representa a posição inicial do átomo 3 em relação ao plano da folha para o sistema V_{1-71} e μ é o momento magnético total da folha correspondente para a estrutura relaxada.

Z_i (Å)	Z'_f (Å)	Z_f (Å)	μ (μ_B)
0,00	0,00	0,00	1,21
0,06	0,40	0,02	1,21
0,08	0,40	0,05	1,20
0,10	0,41	0,06	1,19
0,20	0,41	0,11	1,16
0,30	0,41	0,13	1,12
0,40	0,41	0,20	1,04
0,50	0,42	0,41	0,00
0,60	0,42	0,41	0,00
0,70	0,43	0,42	0,00

Como já foi dito anteriormente na seção (2.6.1), as configurações da estrutura relaxada reportadas na literatura para a folha de grafeno contendo uma monovacância variam amplamente. Enquanto que alguns autores relatam uma estrutura planar [11, 83, 85], há também muitos resultados de estruturas não planares, com o deslocamento do átomo 3 variando de 0,18 Å até 0,47 Å [40, 44, 79, 82]. Deve-se notar que, para os cálculos sem polarização de *spin* (Fig. 5.4 (a)) o átomo 3 tende a ser deslocado de 0,43 Å para fora do plano, enquanto que para os cálculos em que consideramos a polarização de *spin* (Fig. 5.4 (b)), a estrutura final alcançada foi planar com momento magnético de 1,21 μ_B . No entanto, é interessante notar que, mesmo para cálculos em que consideramos a polarização de *spin*, existe uma gama de pontos próximos a $Z_f = 0,43$ Å, indicando que ocorre um mínimo local de energia nessa região. Isto significa que, se o deslocamento do átomo 3 for acima de 0,20 Å, a relaxação estrutural do sistema conduz a estados metaestáveis com $Z_f \sim 0,42$ Å e com a mesma energia total comparada aos cálculos em que não consideramos a polarização de *spin* (0,1 eV acima do estado fundamental que

¹Vale ressaltar que deslocamos o átomo 3 no sistema V_{1-161} para $Z_i = 0,40$ Å, cuja posição final, após a relaxação completa do sistema, foi $Z_f = 0,18$ Å.

corresponde a uma estrutura planar), o que pode ajudar a compreender os deslocamentos com essa magnitude reportados na literatura [40, 82]. Além disso, pode ser observado na Fig. 5.4(b) que, para Z_i variando de 0,00 Å a 0,20 Å há uma variação sutil da energia total e uma pequena diferença entre Z_i e Z_f para as diversas estruturas finais obtidas, isso nos indica que os resultados encontrados por Nieminem *et al.* [79] e Dai *et al.* [44] de $Z_f = 0,18$ Å, estão dentro das tendências mostradas na Fig. 5.4(b). Estes resultados mostram, ainda, que as estruturas finais alcançadas são fortemente dependentes do uso ou não de polarização de *spin* nos cálculos [11, 85] e que, mesmo quando se usa polarização de *spin*, a configuração das condições iniciais do sistema podem alterar significativamente as propriedades da estrutura relaxada. É provável que a maioria das discrepâncias encontradas na literatura sobre o deslocamento para fora do plano do átomo 3 possam estar associadas às tendências ilustradas na Fig. (5.4).

Na Fig. 5.5 mostramos o comportamento do momento magnético, para o defeito V_{1-71} , como uma função de Z_f .

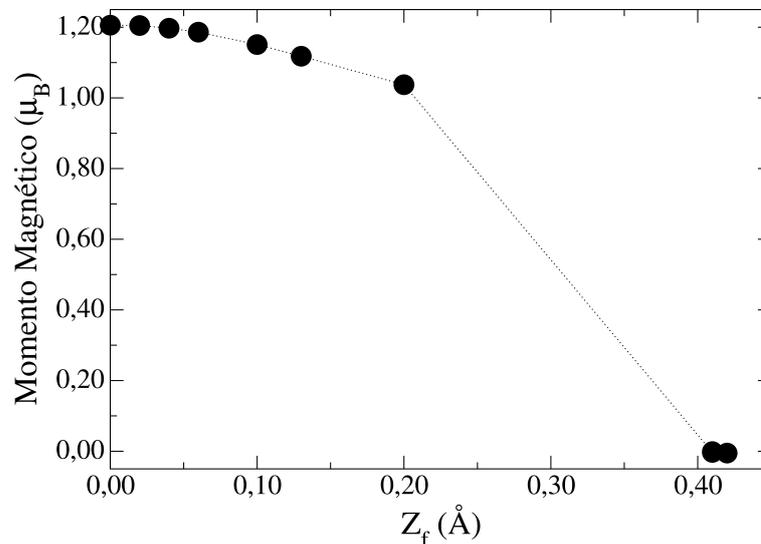


Figura 5.5: Momento magnético do sistema V_{1-71} calculado como uma função do deslocamento do átomo 3 perpendicular à folha, considerando a relaxação estrutural do sistema.

Podemos observar, claramente, que o estado fundamental planar ($Z_f = 0,00$ Å) é magnético, com um momento magnético de $1,21 \mu_B$. Por outro lado, para $Z_i > 0,20$ Å o sistema evolui para um estado não magnético com Z_f em torno de 0,42 Å. Assim, as estruturas metaestáveis são não magnéticas, com energia total $\sim -650,16$ eV,

independente do uso ou não de polarização de *spin* nos cálculos. O momento magnético vai diminuindo progressivamente, como função de Z_f (até $\sim 0,20 \text{ \AA}$). Isso está relacionado às alterações na estrutura eletrônica, a serem discutidas na próxima seção.

5.2.1 Estrutura eletrônica

As mudanças na estrutura eletrônica e nas propriedades magnéticas relacionadas a diferentes configurações atômicas do átomo 3 são mostradas na Fig. (5.6), onde podemos observar a estrutura de bandas do sistema V_{1-71} para diferentes valores de Z_f , após a relaxação completa do sistema.

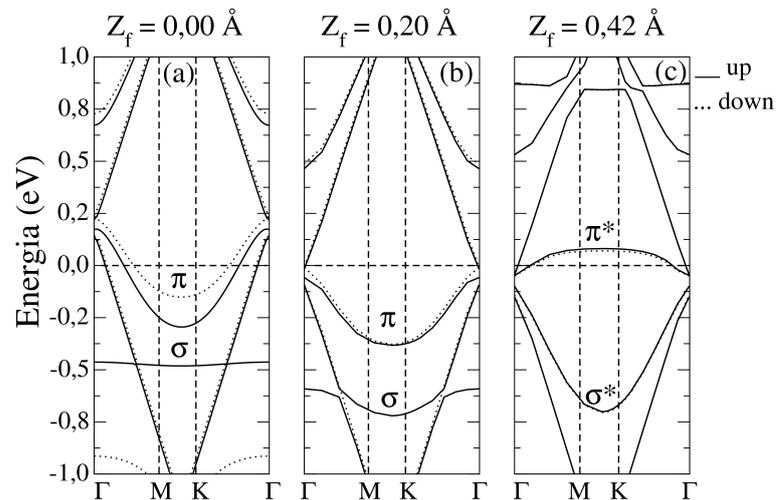


Figura 5.6: Estruturas de bandas, considerando a polarização de *spin*, calculadas após a relaxação completa do sistema V_{1-71} para três valores diferentes do deslocamento final, perpendicular à folha, do átomo 3: (a) $Z_f = 0,00 \text{ \AA}$, (b) $Z_f = 0,20 \text{ \AA}$ e (c) $Z_f = 0,42 \text{ \AA}$. O zero de energia corresponde ao nível de Fermi. Linhas sólidas e pontilhadas representam bandas com *spin up* e *down*, respectivamente

A existência de separação das bandas de *spin up* e *down* é evidente² na Fig. (5.6)(a) e, em menor medida, na Fig. (5.6)(b), considerando valores de $Z_f = 0,00 \text{ \AA}$ e $Z_f = 0,20 \text{ \AA}$, respectivamente. Aumentando o valor de Z_f , pode-se observar também um aumento da largura da banda σ , ou seja a faixa de energia que ela cobre. Isso está relacionado à localização dos estados: bandas estreitas normalmente correspondem a estados localizados, bandas largas (com grande dispersão em energia) a estados deslocalizados. A banda

²Vale ressaltar que a banda σ *down* se encontra acima do nível de Fermi.

σ *up* está localizada perto de -0,5 eV para $Z_f = 0,00$ Å e está associada a um estado fortemente localizado ao redor do átomo 3 para uma estrutura planar [9, 85]. Ao mesmo tempo, a banda π de *spin down* é empurrada para baixo e as contribuições, *up* e *down*, para a banda π , estão completamente abaixo do nível de Fermi para $Z_f = 0,20$ Å, o que leva a uma redução do momento magnético em comparação com a geometria planar, como mostrado na Fig. (5.5). Além disso, a Fig. (5.6)(c) mostra que existe uma sobreposição entre as contribuições de *spin up* e *down*, correspondente a $Z_f = 0,42$ Å. Então, pode-se notar que os estados σ e π obtidos para $Z_f < 0,20$ Å evoluíram para estados σ^* e π^* que é a combinação dos orbitais ligante e antiligante, conduzindo a uma configuração eletrônica estável correspondente a uma dupla ocupação dos estados σ^* e π^* , com os estados π^* cortando o nível de Fermi. Este resultado indica a desconexão dos elétrons π , associados ao átomo 3, com os elétrons da rede 2D levando a um estado não magnético, estando de acordo com trabalhos anteriores de Ugeda *et al.* [85] e Dharma-wardana & Zgierski [81], discutidos na seção (2.6.1). A mudança do momento magnético da folha associada ao deslocamento do átomo 3 para fora do plano já foi previamente discutida por Ugeda *et al.* ao investigarem os efeitos das monovacâncias em monocamadas grafeno depositadas na superfície de Pt [85]. No entanto, não está claro se houve uma relaxação completa da estrutura em [85], de modo que é difícil comparar quantitativamente esses resultados com os aqui apresentados. Mas o mecanismo qualitativo que descreve o desaparecimento do momento magnético é claramente consistente com as Figuras (5.4), (5.5) e (5.6).

5.3 Estudo de vacâncias para supercélulas com tamanhos 9×9

5.3.1 Divacâncias em grafeno

Divacâncias são defeitos formados após a retirada de dois átomos de carbono vizinhos ou pela fusão de duas monovacâncias. Neste trabalho, estudamos a divacância conhecida na literatura como 585 [49, 50], que foi denominada em nosso trabalho de V_{2-160A} , e

divacâncias formadas após a retirada de dois átomos de carbono não vizinhos: V_{2-160B} e V_{2-160C} . Vale ressaltar que estudamos as divacâncias apenas nos sistemas com 160 átomos (redes 9×9), para possibilitar comparações entre os sistemas com defeitos próximos V_{2-160C} e mais afastados V_{2-160B} . A Fig. (5.7) mostra o sistema V_{2-160A} , note que são formados dois pentágonos e um octógono, em comparação com os quatro hexágonos do grafeno puro. As distorções estruturais para este defeito são descritas na Tabela (5.5).

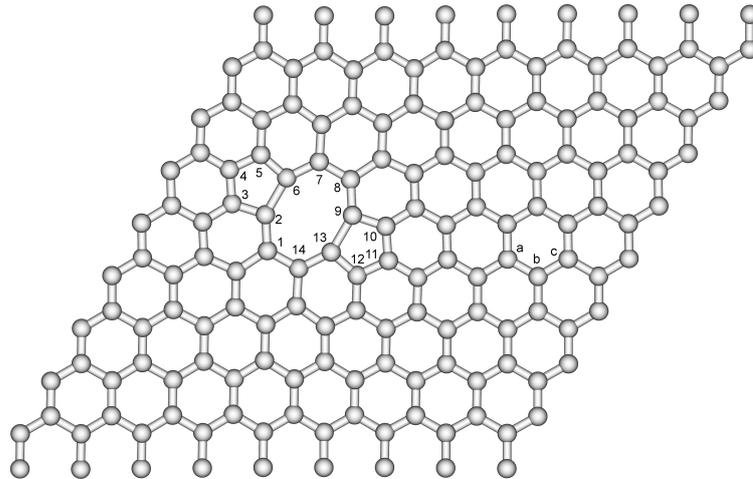


Figura 5.7: Divacância em grafeno (V_{2-160A}). Os números de 1 a 14 representam átomos próximos ao defeito e a, b, e c átomos mais distantes.

Tabela 5.5: Distâncias interatômicas entre os primeiros e segundos vizinhos para a folha de grafeno puro e para o sistema V_{2-160A} , onde d_{i-j} denotam as distâncias interatômicas.

	Divacância V_{2-160A} (Å)	Grafeno (Å)
Primeiros vizinhos	$d_{3-4}=d_{4-5}=d_{10-11}=d_{11-12} = 1,39$ $d_{2-3}=d_{5-6}=d_{9-10}=d_{12-13}=d_{a-b}=1,42$ $d_{b-c} = 1,43$ $d_{7-8} = 1,46$ $d_{6-7}=d_{8-9}=d_{13-14}=d_{1-2}=d_{14-1}=1,47$	$d_0=1,42$
Segundos vizinhos	$d_{2-6}=d_{9-13} = 1,73$ $d_{3-5}=d_{10-12} = 2,30$ $d_{9-11}=d_{11-13}=d_{2-4}=d_{4-6}=2,33$ $d_{1-3}=d_{5-7}=d_{8-10}=d_{12-14}=2,38$ $d_{a-c} = 2,46$ $d_{7-9}=d_{13-1}=d_{6-8} = 2,57$	$d_0=2,46$

As distâncias interatômicas entre os pares de átomos (2,6) e (9,13), átomos responsáveis pelo fechamento dos pentágonos, são iguais, $d_{2-6}=d_{9-13}=1,73$ Å que é diferente

do valor $d_{1-2} = 2,00 \text{ \AA}$ encontrado para a monovacância no sistema V_{1-161} e do valor de $2,46 \text{ \AA}$ que é a distância de segundos para o grafeno puro. As distâncias interatômicas para os primeiros vizinhos variam de $1,39 \text{ \AA}$ até $1,47 \text{ \AA}$, e para segundos vizinhos de $1,73 \text{ \AA}$ até $2,57 \text{ \AA}$.

A partir da estrutura V_{1-161} , foi gerado uma outra vacância como mostrado na Fig. (5.8). A distância entre essas duas vacâncias é de $11,00 \text{ \AA}$ e esse sistema é denominado V_{2-160B} . Na Fig. (5.8), pode-se observar que houve uma distorção estrutural próximos aos defeitos após a relaxação da estrutura.

Para o defeito V_{2-160B} , provocamos a vacância B de duas formas: retirando um átomo de carbono da mesma sub-rede ou da sub-rede diferente. Nossos resultados mostram que o valor da energia total do sistema em que são retirados átomos da mesma sub-rede é $-1467,58 \text{ eV}$ e para o caso em que o átomo é retirado da outra sub-rede é $-1467,55$, ou seja, é energeticamente mais favorável provocar uma outra vacância na mesma sub-rede do defeito já existente.

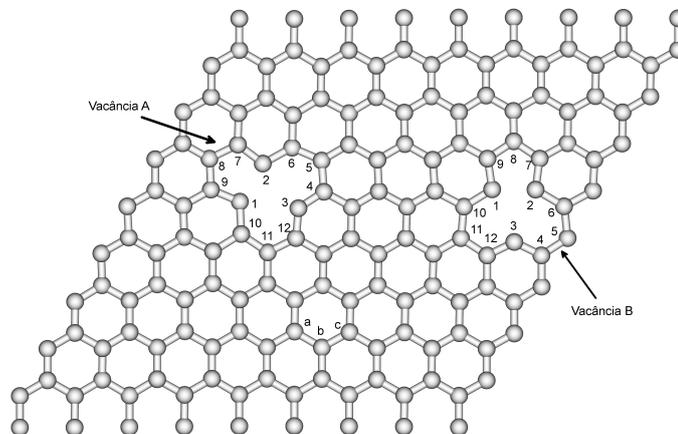


Figura 5.8: Sistema V_{2-160B} . Folha de grafeno com duas monovacâncias separadas por um distância de $11,00 \text{ \AA}$. Denominamos os dois defeitos de vacâncias A e B, respectivamente. Os números de 1 a 12 indicam átomos próximos aos defeitos e a, b, e c apresentam átomos mais distantes.

Na Tabela (5.6), descrevemos o comportamento das distâncias de primeiros e segundos vizinhos, dos átomos próximos à vacância A, para o sistema V_{2-160B} .

O sistema V_{2-160B} é o sistema V_{1-161} mais a vacância B, provocada posteriormente. Quando comparamos as Tabelas (5.3) e (5.6), percebemos que a maior diferença entre as

Tabela 5.6: Distâncias interatômicas entre os primeiros e segundos vizinhos para a folha de grafeno puro e para o sistema V_{2-160B} com duas monovacâncias separadas (vacância A), onde d_{i-j} denotam as distâncias interatômicas.

	V_{2-160B} (vacância A) (Å)	Grafeno (Å)
Primeiros vizinhos	$d_{4-3}=d_{3-12} = 1,36$ $d_{9-8} = 1,40$ $d_{1-9}=d_{7-2}=d_{5-4} = 1,41$ $d_{b-c}=d_{8-7}=d_{12-11} = 1,43$ $d_{6-5}=d_{11-10} = 1,45$ $d_{10-1} = 1,47$	$d_0=1,42$
Segundos vizinhos	$d_{1-2} = 1,96$ $d_{9-7} = 2,38$ $d_{1-8} = 2,39$ $d_{5-3} = 2,40$ $d_{8-2} = 2,41$ $d_{3-11}=d_{10-9} = 2,42$ $d_{7-6}=d_{4-12} = 2,44$ $d_{6-4} = 2,45$ $d_{12-10}=d_{a-c} = 2,47$ $d_{2-3} = 2,57$ $d_{11-1} = 2,60$ $d_{2-5}=d_{1-3} = 2,64$	$d_0=2,46$

distâncias interatômicas de primeiros e segundos vizinhos ocorre para d_{1-2} . As distâncias interatômicas para os outros átomos de carbono próximos ao defeito ficaram praticamente inalteradas. A redução de d_{1-2} em torno da vacância A após a criação da vacância B pode ser um indicativo de que as vacâncias A e B estão interagindo.

Na Tabela (5.7), temos as distâncias de primeiros e segundos vizinhos, dos átomos próximos à vacância B, para o sistema V_{2-160B} .

Para a vacância B, as distâncias de primeiros e segundos vizinhos, descritas na Tabela (5.7) são ligeiramente diferentes das encontradas em torno da vacância A. A maior diferença ocorre nos valores encontrados para a distância interatômica entre os átomos 1 e 2, que deixa de ser 1,96 Å para a vacância A, passando a ser 1,89 Å em torno vacância B, isto é, uma redução de 20 % e 23 % quando comparados com o grafeno puro, respectivamente. É esta redução que indica a reconstrução da ligação σ . Este resultado está em concordância com os valores encontrados por Dai *et al* $d_{1-2} = 1,95$ Å, para supercélulas de grafeno com tamanho 6×6 [44] e por Palacios & Ynduráin $d_{1-2} = 1,93$ Å, considerando um tamanho de 15×15 [14]. No átomo 3, o ângulo entre as outras duas

Tabela 5.7: Distâncias interatômicas entre os primeiros e segundos vizinhos para a folha de grafeno puro e para o sistema V_{2-160B} com duas monovacâncias separadas (vacância B), onde d_{i-j} denotam as distâncias interatômicas.

	V_{2-160B} (vacância B) (Å)	Grafeno (Å)
Primeiros vizinhos	$d_{4-3}=d_{3-12} = 1,36$ $d_{9-8}=d_{8-7}=d_{7-2} = 1,41$ $d_{1-9}=d_{12-11}=d_{5-4} = 1,42$ $d_{b-c}=d_{a-b} = 1,43$ $d_{6-5}=d_{11-10} = 1,46$ $d_{10-1} = 1,48$ $d_{2-6} = 1,49$	$d_0=1,42$
Segundos vizinhos	$d_{1-2} = 1,89$ $d_{9-7} = 2,35$ $d_{2-8} = 2,37$ $d_{8-1} = 2,38$ $d_{3-11}=d_{3-5}=d_{6-7} = 2,41$ $d_{10-9} = 2,42$ $d_{10-12}=d_{4-12} = 2,43$ $d_{6-4} = 2,45$ $d_{a-c} = 2,47$ $d_{2-3} = 2,55$ $d_{1-3} = 2,57$ $d_{5-2} = 2,61$ $d_{11-1} = 2,63$	$d_0=2,46$

ligações é de $127,1^\circ$ para a vacância A e $127,8^\circ$ para a vacância B. Nos outros átomos as distâncias interatômicas mudam muito pouco.

Na tentativa de entendermos o efeito da interação entre duas monovacâncias nas propriedades estruturais da folha de grafeno, provocamos um outro tipo de defeito. Este novo defeito, que pode ser visto na Fig. (5.9), é resultado da retirada de um átomo de carbono próximo à monovacância já existente na folha, sistema V_{1-161} . Chamaremos a folha com este novo defeito, duas monovacâncias próximas, de V_{2-160C} . A distância entre essas duas vacâncias próximas é de $4,5 \text{ \AA}$.

Analisando os resultados mostrados na Tabela (5.8) percebemos que a distância interatômica entre os átomos 1 e 2 diminuiu $d_{1-2} = 1,93 \text{ \AA}$ quando comparamos com a Tabela (5.6), indicando uma maior interação entre os defeitos. Não houve mudanças significativas nos comprimentos de ligação para os outros átomos próximos à vacância.

Finalmente, para os átomos 1' e 2', átomos que reconstroem duas das três ligações

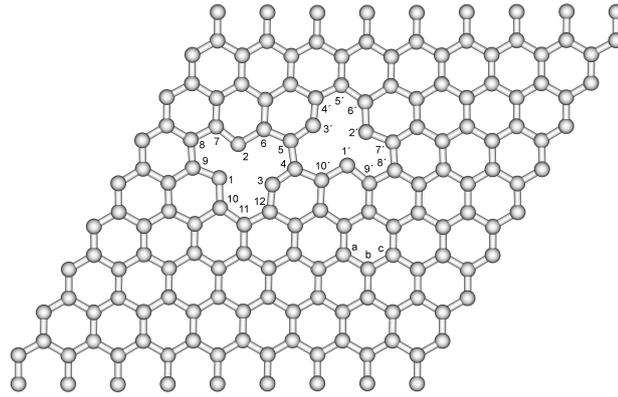


Figura 5.9: Sistem V_{2-160C} . Folha de grafeno com duas monovacâncias próximas. Os números de 1 até 12 e 1' até 10' indicam átomos próximos ao defeito e a, b, e c indicam átomos mais distantes.

pendentes originadas pela criação da nova vacância, a distância interatômica é $d_{1'-2'} = 1,91 \text{ \AA}$. Para os outros átomos próximos ao defeito, o comportamento das distorções estruturais é semelhante aos estudados até aqui, as quais podem ser conferidas na Tabela (5.9). Nos átomo 3 e 3', o ângulo entre as outras duas ligações é de $130,2^\circ$. Nossos resultados sugerem que a redução de d_{1-2} e $d_{1'-2'}$ pode ser devido à maior interação entre as duas vacâncias, faltando ainda definir a partir de qual distância esta interação ocorre. A investigação detalhada do efeito da distância entre as vacâncias sobre a interação entre elas e conseqüentemente sobre as distorções estruturais está fora do escopo deste trabalho, isso será tema para prosseguimento do trabalho.

5.3.2 Momento magnético induzido por defeitos

Determinadas as distorções estruturais para os sistemas V_{2-160A} , V_{2-160B} e V_{2-160C} , prosseguiremos com a análise da indução de momento magnético, provocado por defeitos do tipo vacância, em folhas de grafeno. O sistema V_{2-160A} , que é construído a partir da retirada de dois átomos de carbono vizinhos, apresenta momento magnético nulo, já que todas as ligações pendentes são reconstruídas [44, 49].

A Fig. (5.10), mostra a estrutura V_{2-160B} e a densidade líquida de *spin* distribuída sobre a rede de grafeno.

Da Fig. (5.10), podemos observar que, similar ao que ocorreu com o defeito V_{1-161} ,

Tabela 5.8: Distâncias interatômicas entre os primeiros e segundos vizinhos para a folha de grafeno puro e para o sistema V_{2-160C} com duas monovacâncias próximas, onde d_{i-j} indica a distância entre os átomos i e j .

	V_{2-160C} (Å)	Grafeno (Å)
Primeiros vizinhos	$d_{4-3}=d_{3-12} = 1,36$ $d_{9-8}=d_{8-7}=d_{1-9} = 1,40$ $d_{7-2}=d_{12-11}=d_{5-4} = 1,41$ $d_{b-c}=d_{a-b} = 1,42$ $d_{6-5}=d_{11-10} = 1,44$ $d_{10-1} = 1,46$ $d_{2-6} = 1,48$	$d_0=1,42$
Segundos vizinhos	$d_{1-2} = 1,93$ $d_{9-7} = 2,34$ $d_{3-11} = 2,35$ $d_{8-1} = 2,36$ $d_{2-8}=d_{10-9} = 2,37$ $d_{6-7} = 2,41$ $d_{5-3} = 2,43$ $d_{6-4}=d_{4-12}=d_{a-c} = 2,46$ $d_{12-10} = 2,48$ $d_{11-1} = 2,59$ $d_{1-3}=d_{5-2} = 2,62$ $d_{2-3} = 2,64$	$d_0=2,46$

Tabela 5.9: Distâncias interatômicas entre os primeiros e segundos vizinhos para a folha de grafeno puro e com duas monovacâncias próximas, onde $d_{i'-j'}$ indica a distância entre os átomos i' e j'

	(Å)	Grafeno (Å)
Primeiros vizinhos	$d_{4'-3'}=d_{3'-5} = 1,36$ $d_{9'-8'}=d_{8'-7'}=d_{1'-9'} = 1,40$ $d_{7'-2'}=d_{5-4} = 1,41$ $d_{b-c}=d_{a-b}=d_{5'-4'} = 1,42$ $d_{10'-4} = 1,43$ $d_{6'-5'} = 1,45$ $d_{10'-1'} = 1,47$	$d_0=1,42$
Segundos vizinhos	$d_{1'-2'} = 1,91$ $d_{9'-7'} = 2,34$ $d_{5'-4}=d_{8'-1'} = 2,35$ $d_{2'-8'}=d_{10'-9'} = 2,37$ $d_{6'-7'} = 2,41$ $d_{5'-3'} = 2,43$ $d_{6'-4'}=d_{4'-5}=d_{a-c} = 2,46$ $d_{5-10'} = 2,48$ $d_{4-1'} = 2,59$ $d_{1'-3'}=d_{5'-2'} = 2,62$ $d_{2'-3'} = 2,64$	$d_0=2,46$

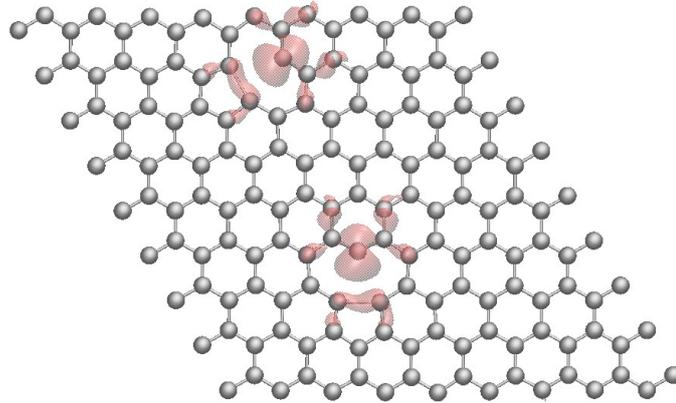


Figura 5.10: Densidade líquida de *spin* na estrutura V_{2-160B} com uma isosuperfície de $0,013 \text{ V}/\text{\AA}^3$.

houve uma aproximação dos átomos 1 e 2 tanto da vacância A quanto da vacância B. O tamanho da ligação reconstruída é de $1,96 \text{ \AA}$ para a Vacância A e $1,89 \text{ \AA}$ para a vacância B. Observa-se que o momento magnético está localizado em torno do átomo 3, como era de se esperar. Pode-se notar claramente que a densidade líquida de *spin* está localizada apenas nas imediações dos defeitos, não se distribuindo pela rede de grafeno.

Se analisarmos com cuidado, perceberemos que a densidade líquida de *spin* é apreciável apenas para os átomos da mesma subrede, como se cada subrede fosse independente uma da outra. Este resultado concorda com o que foi observado por Yazyev em [9].

A Fig. (5.11) mostra a estrutura V_{2-160C} e a densidade líquida de *spin*, distribuída sobre a rede de grafeno.

O sistema V_{2-160C} é composto de duas monovacâncias geradas em sub-redes diferentes, tomando como referência os átomos 3 e 3'. Neste sistema, a densidade líquida de *spin* é apreciável também para primeiros vizinhos, o que não é observado para o sistema V_{2-160C} na Fig. (5.10). Isto se deve ao fato de que para os átomos 4, 5, 6 e 10', que podem ser observados na Fig. (5.9), próximos a 3 e 3', os primeiros vizinhos do átomo 3 são também segundos vizinhos do átomo 3' e vice-versa, com isso há uma mistura da densidade líquida de *spin* na região próxima a estes átomos.

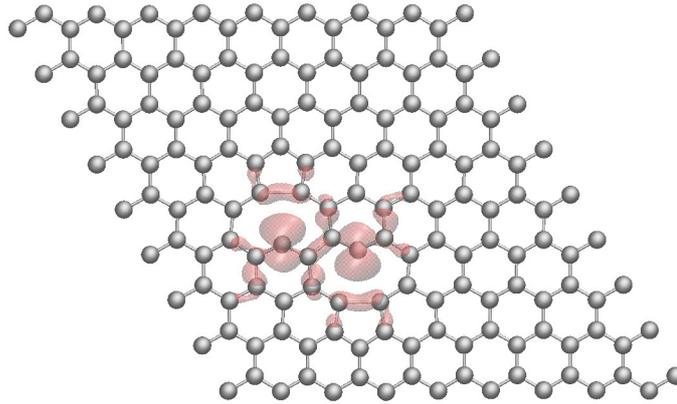


Figura 5.11: Densidade líquida de *spin* na estrutura V_{2-160C} com uma isosuperfície de $0,013 \text{ V}/\text{Å}^3$.

Na Tabela (5.10) mostramos os valores do momento magnético, as energias totais e as energias de formação para as estruturas V_{2-160A} , V_{2-160B} e V_{2-160C} .

Tabela 5.10: Valores do momento magnético, energias de formação e as energias totais das estruturas V_{2-160A} , V_{2-160B} e V_{2-160C} .

Tipo de estrutura	V_{2-160A}	V_{2-160B}	V_{2-160C}
Momento magnético (μ_B)	0,00	2,40	2,06
Energia de formação (eV)	7,5	7,5 ³	7,2 ³
Energia total (eV)	-1475,25	-1467,58	-1467,99

Analisando os resultados mostrados na Tabela (5.10), observamos que o defeito mais estável energeticamente é o V_{2-160A} , tendo, inclusive, energia de formação mais baixa do que a encontrada para o sistema V_{1-161} na Tabela (5.1). Estes resultados concordam com os valores encontrados por El Barbary *et al.* e Malola *et al.*: 7,2 eV e 8,0 eV, respectivamente [39, 51]. As energias de formação calculadas para os sistemas V_{2-160B} e V_{2-160C} , $E_f = 7,5 \text{ eV}$ e $E_f = 7,2 \text{ eV}$ ³, respectivamente, tem como referência o sistema V_{1-161} , ou seja, os valores na Tabela acima mostram o custo energético para provocar uma outra vacância no V_{1-161} , que é a supercélula de grafeno já com uma monovacância. Vale ressaltar que o defeito V_{2-160A} é o mais estável entre os descritos na Tabela acima.

³Energia de formação para provocar uma outra monovacância no sistema V_{1-161} .

Quando provocamos uma vacância próxima a uma outra já existente, como no defeito V_{2-160C} , o gasto energético para provocar esse novo defeito é menor quando comparado ao defeito com duas vacâncias mais distantes, como é o caso do sistema V_{2-160B} . Podemos observar também que o momento magnético diminui à medida que a interação entre os defeitos aumenta. Este resultado nos indica que, em experimentos com temperaturas diferentes de 0 K, monovacâncias próximas umas das outras poderiam colapsar em divacâncias, formando sistemas similares ao V_{2-160A} e gerando, assim, contribuições nulas para o momento magnético total do sistema estudado. Este fato foi observado experimentalmente por Nair *et al.* ao medirem o momento magnético em folhas de grafeno com defeitos do tipo vacância produzidos a partir de processos de irradiação [17]. Nesse trabalho, Nair *et al.* encontraram valores de 0,2-0,4 μ_B para o momento magnético total da folha que indicou uma ausência de ordenamento magnético em grafeno com defeitos. Nair *et al.* atribuíram os baixos valores de μ encontrados à perda de estabilidade estrutural do grafeno, ou seja, ao surgimento de outros defeitos, como as divacâncias mostradas na Tabela (5.10) que são energeticamente mais favoráveis do que as monovacâncias.

Para tentarmos compreender quais são as maiores contribuições para o magnetismo emergente nos sistemas V_{2-160B} e V_{2-160C} , levando em conta a interação entre as vacâncias, analisaremos a densidade de estados (DOS) que pode ser observada na Fig. (5.12).

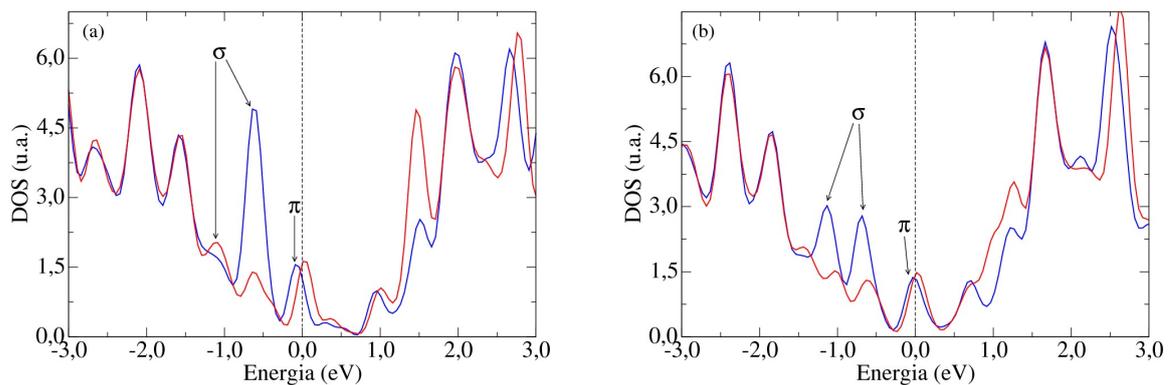


Figura 5.12: DOS para os sistemas V_{2-160B} (a) e V_{2-160C} (b). Azul: *spin up*, vermelho: *spin down*. O zero de energia corresponde ao nível de Fermi.

As maiores contribuições do magnetismo emergente nos defeitos V_{2-160B} e V_{2-160C} provêm da banda σ , análogamente ao que foi discutido na seção (5.2.1) para o estado

fundamental do sistema V_{1-71} . Analisando a Fig. (5.12)(a) observamos que há um pico descompensado da banda σ , dos estados up , em 0,6 eV abaixo do nível de Fermi. Este pico está associado à superposição de dois estados fortemente localizados ao redor do átomo 3, nas vacâncias A e B. Já na Fig. (5.12)(b), observamos o aparecimento de um outro pico descompensado em -1,1 eV que também é proveniente dos estados σ , acarretando, assim, num alargamento da banda σ . Há, ainda, uma ligeira diferença entre as contribuições da banda π para o sistema V_{2-160B} , maior descompensação (up - $down$), comparadas com as contribuições do sistema V_{2-160C} . Este resultado sugere que a proximidade das vacâncias, como as observadas no sistema V_{2-160C} , reduz a contribuição dos estados π para o momento magnético total da folha. Nossos resultados estão em excelente acordo com os resultados encontrados por Mombrú & Faccio que ao estudarem a emergência do magnetismo em sistemas de grafeno contendo multivacâncias, observaram que a banda σ que se encontra abaixo do nível de Fermi e está associada aos átomos com a ligação pendente, considerando um sistema com 6 vacâncias fundidas, é alargada devido à proximidade dos outros átomos com ligação pendente [47].

Na próxima seção mostraremos os resultados dos cálculos de campo hiperfino B_{hf} , para todos os sistemas estudados até aqui.

5.4 Cálculo do campo hiperfino (B_{hf}) para folhas de grafeno com vacâncias

A partir das estruturas relaxadas V_{1-71} , V_{1-161} , V_{2-160A} , V_{2-160B} e V_{2-160C} , calculamos os valores de B_{hf} para esses sistemas. Nossos cálculos foram realizados no WIEN2k [110], utilizando os parâmetros descritos no capítulo (A).

Na Fig. (5.13) são mostrados os mapas de B_{hf} para as estruturas V_{1-71} e V_{1-161} . Os mapas de campo hiperfino mostram as intensidades de B_{hf} por átomo de carbono, a partir da identificação já utilizada anteriormente nas Figuras (5.2, 5.3, 5.7, 5.8 e 5.9), em torno das vacâncias e para átomos de carbono mais distantes (a, b e c).

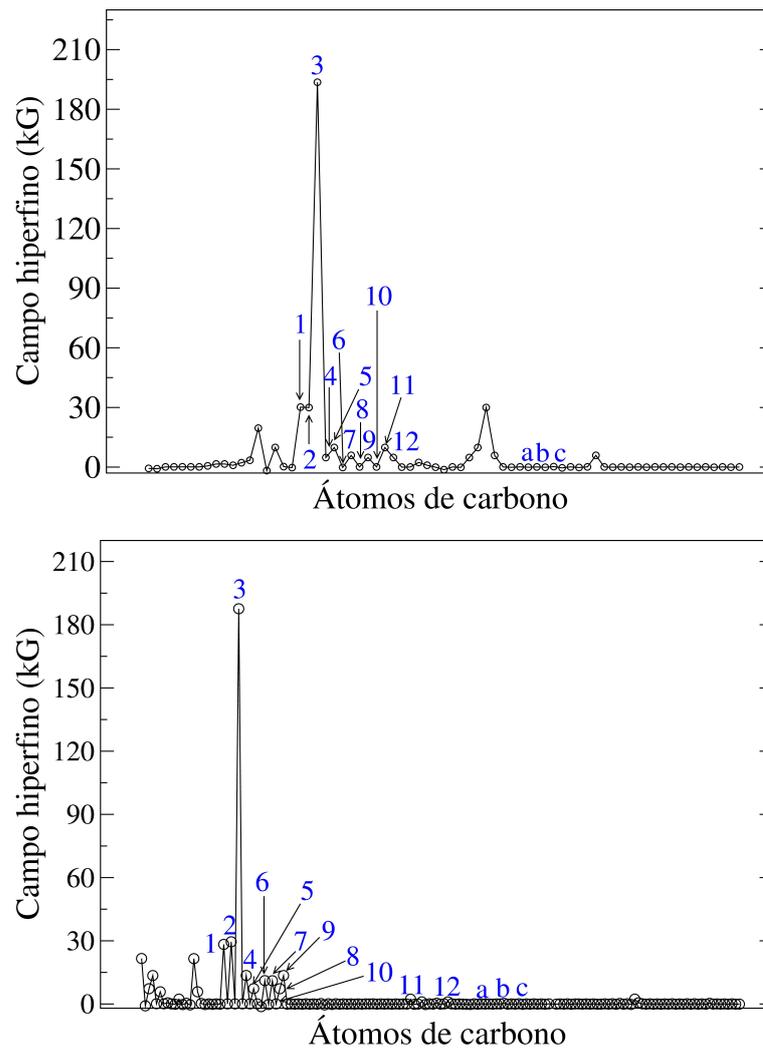


Figura 5.13: Mapas de B_{hf} para as estruturas V_{1-71} (a) e V_{1-161} (b).

Os maiores valores de B_{hf} ocorrem para o átomo 3, o átomo que permanece com a ligação pendente, e para os pares (1,2) de suas respectivas estruturas. Na estrutura V_{1-71} o valor de B_{hf} para o átomo 3 é de 194,0 kG e, para o par (1,2) é $\approx 30,0$ kG. Para a estrutura V_{1-161} , os valores de B_{hf} para o átomo 3 e o par (1,2) são 190,0 e 30,0 kG, respectivamente. Na Fig. (5.13) pode-se observar ainda outros dois picos, com valores apreciáveis de B_{hf} , que não são enumerados. Esses picos correspondem a segundos vizinhos do átomo 3 que estão "fora" do defeito.

A Fig. (5.14) mostra os valores de B_{hf} para cada átomo de carbono próximo ao defeito da estrutura V_{2-160A} .

O sistema V_{2-160A} apresenta momento magnético nulo devido à reconstrução de todas as ligações pendentes. Nesse sentido, não encontramos valores de campo hiperfino mag-

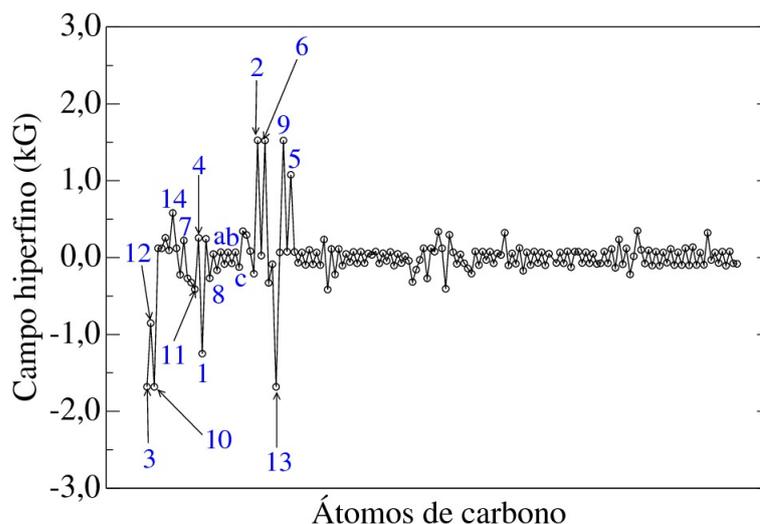


Figura 5.14: Mapa de B_{hf} para a estrutura V_{2-160A} .

nético apreciáveis para este sistema. No entanto, são encontrados valores residuais para B_{hf} . Os pares de átomos (2,6) e (13,9), responsáveis pelo fechamento dos pentágonos observados na Fig. (5.7), apresentam $B_{hf} \approx 2,0$ kG.

As Figuras (5.15) e (5.16) mostram os valores de B_{hf} para os átomos de carbono próximos aos defeitos nos sistemas V_{2-160B} e V_{2-160C} .

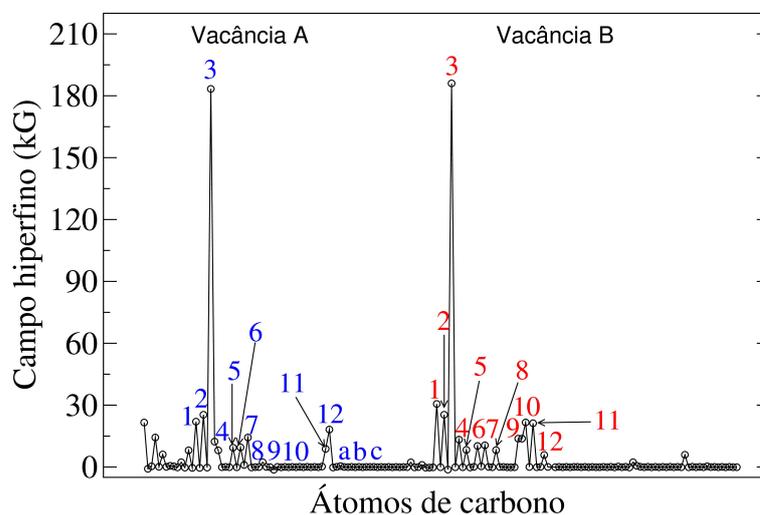


Figura 5.15: Mapa de B_{hf} para a estrutura V_{2-160B} .

Podemos observar a partir da Fig. (5.15) que mesmo com a criação da outra monovacância, a vacância B, o comportamento de B_{hf} para os átomos próximos aos defeitos A e B não muda muito, se compararmos com os valores obtidos para o caso de uma monovacância, que pode ser observado na Fig. (5.13). Os maiores valores de B_{hf} continuam ocorrendo para o átomo 3 e para os pares (1,2) das vacâncias A e B, respectivamente.

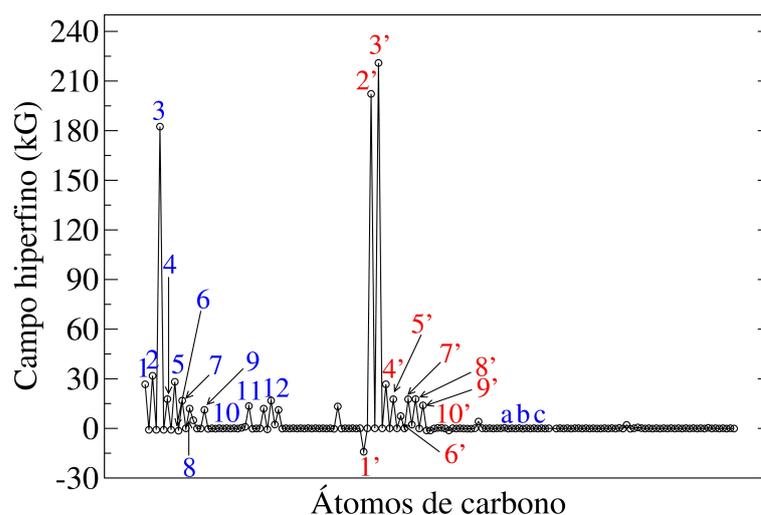


Figura 5.16: Mapa de B_{hf} para a estrutura V_{2-160C} .

O comportamento de B_{hf} no sistema V_{2-160C} muda. O par de átomos de carbono ($1', 2'$) e o átomo $3'$, próximos à segunda monovacância criada, tem valores de B_{hf} completamente diferentes dos outros valores encontrados para os defeitos V_{1-71} , V_{1-161} , V_{2-160A} e V_{2-160B} , até aqui discutidos. O valor de B_{hf} para o átomo $1'$ é $\approx -14,0$ kG⁴, $210,0$ kG para o átomo $2'$ e $220,0$ kG para o átomo $3'$. O valor de B_{hf} para o par de átomos ($1, 2$) é $\approx 30,0$ kG e para o átomo 3 é $\approx 180,0$ kG, que é aproximadamente o mesmo valor encontrado para os sistemas anteriores.

Para interpretar as variações de B_{hf} ao longo dos diversos sistemas, investigaremos se há alguma correlação entre B_{hf} e o momento magnético local. Trabalhos experimentais e teóricos [120, 121] têm mostrado que o campo magnético hiperfino tende a se correlacionar com o momento magnético local. Para ligas metálicas e alguns compostos de ferro, não existe uma única relação entre B_{hf} e o momento magnético (μ) por átomo [121]. A constante de proporcionalidade α depende do tipo liga metálica e do sítio atômico estudado e em geral a correlação é não linear.

Para investigar as possíveis correlações entre os valores de B_{hf} e os momentos magnéticos locais, construímos gráficos $B_{hf} \times \mu$ na tentativa de entender qual o comportamento do campo magnético hiperfino em função do momento magnético (por átomo de carbono). Na Fig. (5.17) temos os gráficos de $B_{hf} \times \mu$ para os defeitos V_{1-71} , V_{1-161} ,

⁴O sinal do campo hiperfino é dado pela seguinte convenção: positivo quando ele é paralelo ao momento magnético atômico e negativo quando é antiparalelo [105].

V_{2-160B} , V_{2-160C} e na Fig. (5.17)(e) reunimos todos os valores de B_{hf} e momento magnético (por átomo de carbono) dos diversos sistemas em um mesmo gráfico.

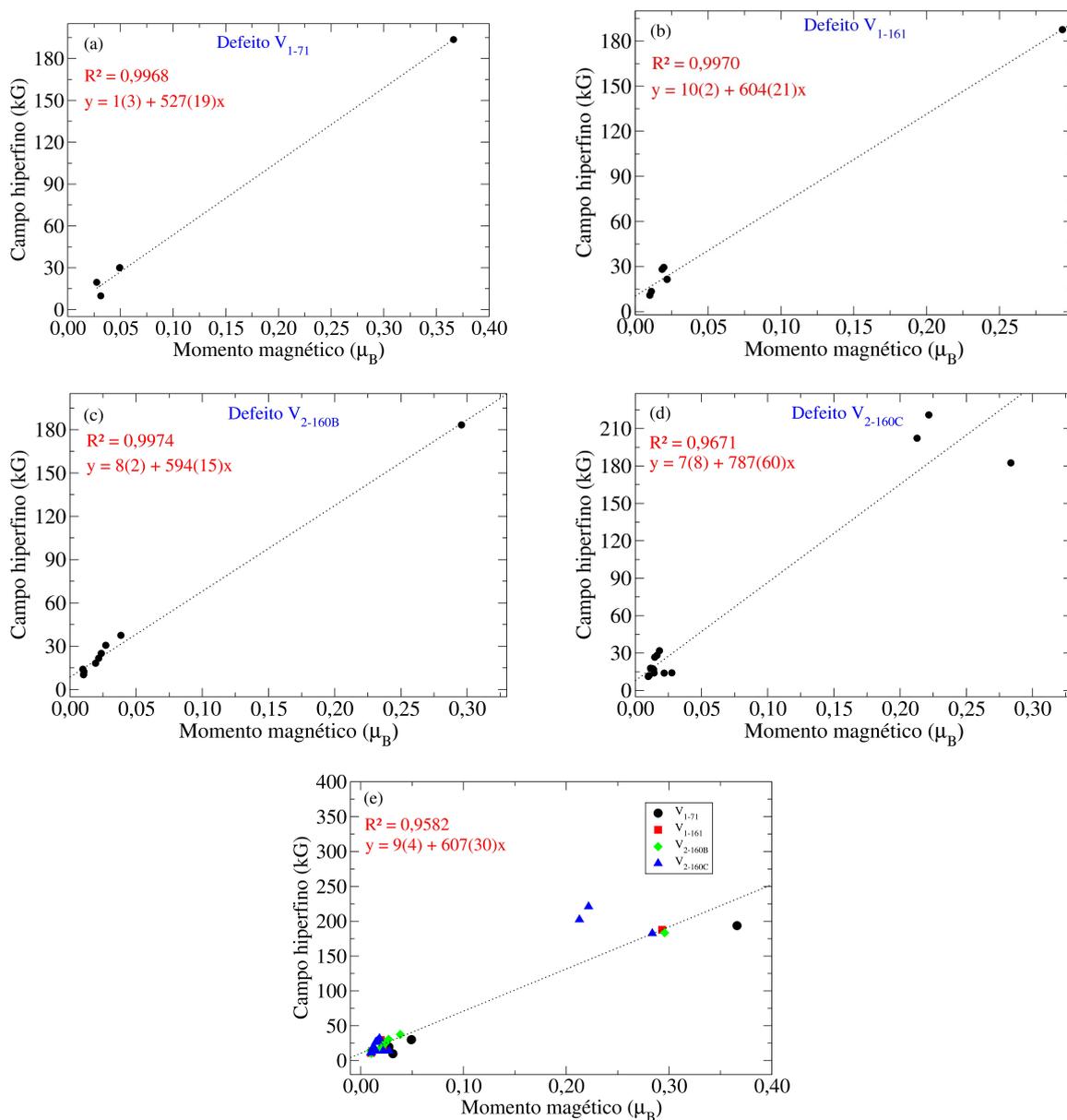


Figura 5.17: Valores de B_{hf} em função do momento magnético local para os sistemas (a) V_{1-71} , (b) V_{1-161} , (c) V_{2-160B} , (d) V_{2-160C} e (e) considerando todos os defeitos, respectivamente.

A partir dos gráficos observamos que existe uma relação aproximadamente linear entre B_{hf} e o momento magnético local. Para a construção desses gráficos, foram considerados apenas valores de B_{hf} acima de 10,0 kG. Dados os pontos do gráfico, fizemos uma regressão linear para cada caso, a fim de obter o coeficiente angular das regressões lineares obtidas a partir dos valores de B_{hf} e μ . Chamaremos de α_{71} , α_{161} , α_{160B} , α_{160C} e α_{tot} os coeficientes angulares que correlacionam B_{hf} com o μ .

Na tabela (5.11) mostramos os valores dos coeficientes angulares e os valores do coeficiente de determinação (R^2), para os sistemas V_{1-71} , V_{1-161} , V_{2-160B} , V_{2-160C} , obtidos pelo método de regressão linear⁵.

Tabela 5.11: Valores dos coeficientes angulares e de determinação obtidos pelo método de regressão linear, para os sistemas V_{1-71} , V_{1-161} , V_{2-160B} , V_{2-160C} e considerando todos os sistemas em um mesmo gráfico.

Tipo de estrutura	V_{1-71}	V_{1-161}	V_{2-160B}	V_{2-160C}	todos os defeitos
Coeficiente angular α (kG/ μ_B)	527(19)	604(21)	594(15)	787(60)	607(30)
R^2	0,9968	0,9970	0,9974	0,9671	0,9582

Para as estruturas de grafeno com defeitos estudadas neste trabalho, exceto V_{2-160A} que apresentou momento magnético nulo, a relação entre B_{hf} e μ é aproximadamente linear. No entanto, analisando os resultados mostrados na Tabela (5.11) observamos que α variou com o tamanho da supercélula, $\alpha_{71} = 527(19)$ kG/ μ_B e $\alpha_{161} = 604(21)$ kG/ μ_B . Já os sistemas V_{1-161} e V_{2-160B} apresentam α 's iguais, considerando as incertezas de ajuste, $\alpha_{161} = \alpha_{160B}$. O sistema V_{2-160C} , em que duas monovacâncias estão próximas e interagindo entre si, tem o maior valor de α . Os dois pontos que mais saem da correlação linear no sistema V_{2-160C} são os pontos correspondentes aos átomos 2' e 3', esses pontos contribuem para a diminuição de R^2 e, conseqüentemente, com o aumento da incerteza em α para este sistema. Ou seja, havendo uma interação mais forte entre os defeitos, o sistema foge um pouco do comportamento observado para os outros sistemas, com monovacâncias interagindo menos. Este resultado sugere a relação entre B_{hf} e momento magnético depende fundamentalmente dos detalhes da interação entre os momentos magnéticos localizados (ou não) existentes em cada sistema, indicando que não existe um único valor de α , comportamento que também é encontrado para as ligas metálicas e outros compostos [121]. No entanto, vale ressaltar que em todos os casos foram obtidos valores de α com a mesma ordem de grandeza (entre 500 e 800 kG/ μ_B), o que permite obter uma estimativa para a constante de interação hiperfina esperada em sistemas magnéticos obtidos a partir de grafeno pela criação de vacâncias.

⁵O valor entre parênteses corresponde ao desvio padrão.

Trabalhos experimentais de irradiação de íons ou prótons, uma das técnicas utilizadas para produzir defeitos do tipo vacâncias em folhas de grafeno, reportam a coexistência de monovacâncias e divacâncias [17]. Nesse sentido, $\alpha_{tot} \approx 610 \text{ kG}/\mu_B$, que leva em conta todos os defeitos estudados neste trabalho, poderia ser um valor mais apropriado para comparação com resultados experimentais obtidos em sistemas contendo combinações de vários tipos de vacâncias. Até o presente momento, não foram encontrados na literatura resultados teóricos ou experimentais reportando valores de campo magnético hiperfino e a respeito da relação entre B_{hf} e μ para folhas de grafeno com defeitos do tipo vacância.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho investigamos as propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e hiperfinas em folhas de grafeno com defeitos do tipo vacância via cálculos de primeiros princípios, baseados na DFT. Não só foram reproduzidos com sucesso alguns dos resultados teóricos disponíveis na literatura, mas também apresentamos novas informações a respeito das propriedades físicas do grafeno contendo vacâncias atômicas. Verificamos, a partir dos dois tamanhos de supercélulas investigados, qual a influência do tamanho da supercélula nas propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas. Houve uma ligeira mudança nas propriedades estruturais do tamanho 9×9 comparado com 6×6 , principalmente na reconstrução da ligação entre os átomos 1 e 2. O momento magnético correspondente aos sistemas relaxados, após a reconstrução estrutural em torno dos defeitos, diminuiu quando aumentamos o tamanho da folha. Estes resultados estão em bom acordo com os encontrados na literatura. O campo magnético hiperfino permaneceu praticamente o mesmo para os dois tamanhos de supercélulas estudados.

Investigamos de forma sistemática os efeitos de deslocamentos atômicos perpendicularmente ao plano da folha, nas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de uma folha de grafeno contendo uma monovacância. Os resultados demonstraram a ocorrência de uma distorção local em torno da vacância na estrutura relaxada, com a reconstrução de ligações atômicas entre dois átomos perto da vacância e com o terceiro átomo localizado no plano da folha de grafeno. Foram calculadas as energias totais, momentos

magnéticos e a estrutura de bandas para todas as configurações das estruturas finais alcançadas após a relaxação completa da estrutura, considerando sistemas com e sem polarização de *spin*. Os resultados deste estudo mostraram que o estado fundamental deste sistema é, de fato, planar e magnético, com as bandas σ e π contribuindo para o momento magnético total da folha de grafeno com uma monovacância. No entanto, encontramos a presença de outros mínimos locais de energia, o que pode levar a soluções metaestáveis com propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas diferentes, que são fortemente dependentes da magnetude do deslocamento atômico perpendicular ao plano.

Com relação à estabilidade dos sistemas com divacâncias, foi possível constatar que o mais estável, dentre os estudados neste trabalho, foi o sistema V_{2-160A} , que apresentou a menor energia total.

De uma forma geral, os resultados indicaram que os defeitos estruturais intrínsecos quebram a simetria da rede do grafeno, produzindo anéis não-hexagonais. Estas mudanças estruturais tiveram grande influência sobre a estrutura eletrônica do grafeno, uma vez que deram origem a estados localizados próximos ao nível de Fermi.

Uma contribuição inovadora deste trabalho foram os cálculos de campo magnético hiperfino, assunto pouco tratado na literatura envolvendo grafeno e materiais relacionados. Foram realizados cálculos de campo magnético hiperfino em folhas de grafeno com defeitos tipo vacância. Observamos que para os sistemas V_{1-71} , V_{1-161} e V_{2-160B} o valor do campo magnético hiperfino, que está concentrado basicamente no átomo 3, praticamente não variou. Já para o defeito V_{2-160C} , que leva em conta duas monovacâncias próximas, houve um ligeiro aumento no campo hiperfino e o aparecimento de um outro pico no átomo 2'. Além disso, verificamos que a correlação entre o campo hiperfino e o momento magnético (por átomo de carbono) é aproximadamente linear para todos os tipos de defeitos estudados e, inclusive, quando consideramos todos os defeitos numa só curva. Nesse sentido, acreditamos que este trabalho seja o ponto de partida para eventuais trabalhos futuros que envolvam cálculos de parâmetros hiperfinos em folhas de grafeno com defeitos do tipo vacância ou outros tipos de defeitos, servindo, inclusive, como base para comparação.

As perspectivas futuras para o trabalho englobam:

- A necessidade de um estudo mais detalhado da interação entre as vacâncias;
- Investigar quais as alterações nos valores de campo magnético hiperfino e do coeficiente linear α produzidas pela presença de dopantes (em especial, o oxigênio), por outras configurações de defeitos e considerando defeitos gerados numa segunda camada (*bilayer*).

Apêndice A

Métodos computacionais

Este apêndice é dedicado a apresentação da metodologia utilizada para determinar os parâmetros ideais dos cálculos realizados nesta dissertação. Este é um passo fundamental no início de cada trabalho, uma vez que esperamos que nossos cálculos deem resultados confiáveis, sem que sejam gastos, desnecessariamente, recursos computacionais. Para a determinação destes parâmetros, efetuamos cálculos de convergência que são testes para a verificação de como a energia total do sistema se comporta em relação à alguns dos parâmetros essenciais que irão descrever o sistema em estudo.

As funções de base mais comuns para se determinar a função de onda periódica de um elétron num sólido são as ondas planas. No entanto, essa base não é conveniente para descrever variações rápidas das funções de onda dos elétrons em regiões próximas aos núcleos atômicos. A fim de superar esta dificuldade, pode-se eliminar a presença destas oscilações através do método de pseudopotenciais ou tomando um conjunto misto de funções de base, chamados métodos *all electron* (AE). Estes dois métodos são duas importantes ferramentas utilizadas para a solução do problema de muitos corpos [112].

A.1 Simulação computacional (VASP)

Todos os cálculos apresentados neste trabalho, exceto os de campo hiperfino B_{hf} , foram feitos utilizando o código VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) [113–116]. O VASP é um programa que realiza cálculos de estrutura eletrônica e dinâmica molecular baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), onde a resolução da equação de Khon-Sham é feita no espaço recíproco. Utilizamos uma base de ondas planas para expandir as funções de onda, pseudopotenciais para tratar os elétrons de caroço e condições periódicas de contorno (CPC). Os núcleos são tratados classicamente pela aproximação de Born-Oppenheimer descrita em (3.2).

O funcional escolhido como padrão para todos os cálculos realizados neste trabalho foi o funcional densidade do gradiente generalizado (GGA) no formalismo de *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PBE) [97].

O programa VASP foi escolhido por ser altamente confiável e por usar ondas planas como base. Este último fato elimina problemas como a superposição de base ao se calcular a energia de formação, embora, por outro lado, eleve o custo computacional para descrever regiões de vácuo.

A.2 Testes de convergência

No intuito de escolher o conjunto de aproximações metodológicas que permitisse fazer uma modelagem satisfatória das propriedades físicas para os sistemas de grafeno, foi necessário, primeiramente, executar testes de convergência. A estrutura utilizada nos testes foi o grafeno puro, que é constituído apenas por átomos de carbono e possui uma base de dois átomos. Nestes testes, definimos a energia de corte E_{cut} , a amostragem de pontos \mathbf{k} e, por último, o parâmetro de rede a .

Para a escolha da energia de corte E_{cut} , ou seja, a determinação do número de ondas planas necessárias para expandir as funções de onda eletrônicas, o teste realizado foi a variação da energia total do sistema E_{tot} em função de E_{cut} .

A energia de corte é definida como sendo a maior energia cinética determinada pelos vetores \mathbf{G} usados:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{cut})^2, \quad (\text{A.1})$$

onde \mathbf{G}_{cut} é o vetor de corte no espaço recíproco correspondente à energia de corte.

É importante ressaltar que para obter a energia de corte, foi necessário estabelecer um valor inicial para o parâmetro de rede a do sistema, onde foi utilizado o valor do parâmetro de rede experimental do grafeno $a = 2,46 \text{ \AA}$ e uma base de dois átomos.

Através da Fig. (A.1), observou-se que para E_{cut} na faixa de 300 eV a 500 eV, a energia total (E_{tot}) sofreu variações da ordem de apenas 10 meV. Desta forma, a energia de corte padrão escolhida para os nossos cálculos, considerado o funcional previamente adotado (GGA-PBE), foi de 400 eV, uma vez que este valor é suficiente para obter resultados precisos utilizando um tempo computacional satisfatório.

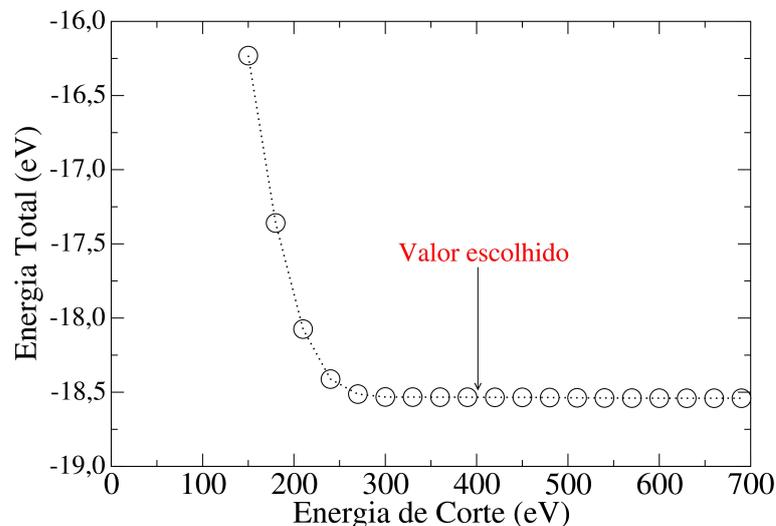


Figura A.1: Energia total do sistema em função da energia de corte.

Além disso, foi necessário definir a amostragem de pontos \mathbf{k} , para a integração na zona de Brillouin (ZB).

A amostragem de pontos na zona de Brillouin (ZB) consiste em especificar quantos pontos \mathbf{k} são necessários para obter uma boa descrição de alguma função de onda ou observável de interesse. Num material, para cada ponto \mathbf{k} temos um valor para a energia de bandas. Construindo um gráfico $E(\mathbf{k}) \times \mathbf{k}$ se obtêm a estrutura de bandas do sistema

periódico. Uma parcela da energia total é devida à ocupação dos elétrons na estrutura de bandas. Quando um elétron ocupa uma certa energia, em um certo ponto \mathbf{k}' na estrutura de bandas, somamos a energia correspondente a esse ponto \mathbf{k}' à energia total do sistema.

Vemos, em princípio, que deveríamos calcular $E(\mathbf{k})$ para infinitos valores diferente de \mathbf{k} , o que é inviável na prática. Entretanto, Monkhorst e Pack [117] mostraram que é possível obter um bom resultado para a energia devida à ocupação dos elétrons nas bandas considerando alguns poucos pontos \mathbf{k} na primeira zona de Brillouin. Estes pontos são obtidos dividindo-se a zona de Brillouin em volumes iguais com pontos \mathbf{k} situados dentro deste volume. Assim, temos que calcular $E(\mathbf{k})$ em apenas alguns pontos \mathbf{k} de um destes volumes da zona de Brillouin. A ideia, então, é achar o menor número de pontos \mathbf{k} que descreva satisfatoriamente a integral da estrutura de bandas do nosso sistema sobre os \mathbf{k} e $E(\mathbf{k})$ ocupados. Em termos computacionais, isso é importante, uma vez que com um número reduzido de pontos \mathbf{k} são calculados poucos valores para $E(\mathbf{k})$, ou seja, há um decréscimo considerável no número de diagonalizações da matriz hamiltoniana.

De posse do valor de E_{cut} ideal, passamos à determinação da amostragem de pontos \mathbf{k} para o grafeno. Foram realizados uma série de cálculos com supercélula fixa, mas considerando a relaxação da geometria. Da Fig. (A.2), nota-se que a energia total se encontra convergida para uma grade de Monkhorst e Pack de $5 \times 5 \times 1$.

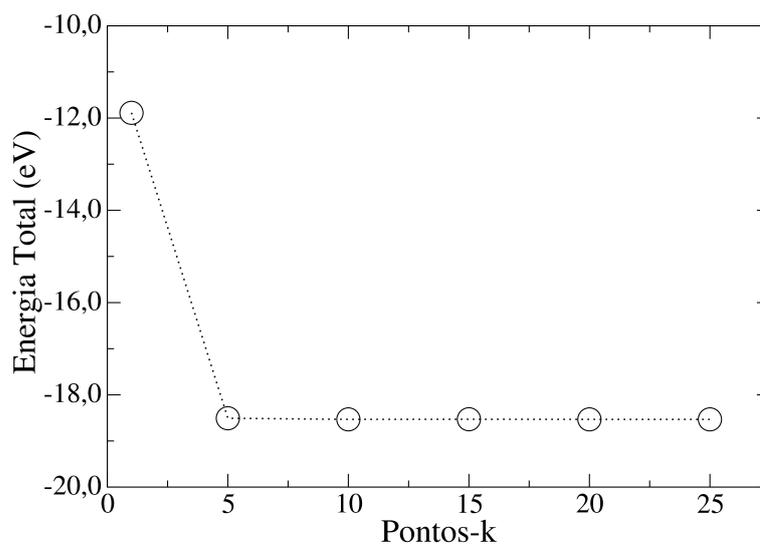


Figura A.2: Energia total do sistema em função da grade de Monkhorst e Pack ($Nk_x=Nk_y, Nk_z = 1$)

Para $E_{cut} = 400$ eV e a amostragem de pontos \mathbf{k} sendo $5 \times 5 \times 1$, determinamos o valor teórico do parâmetro de rede a do grafeno. O valor teórico de a foi obtido calculando as energias totais para valores próximos do valor experimental ($a = 2,46\text{\AA}$) e, a partir dos valores obtidos, construímos o gráfico da energia total em função dos valores do parâmetro de rede. O parâmetro de rede teórico que minimizou a energia total do grafeno, que pode ser observado na (Fig. A.3), foi $a = 2,48$ \AA , correspondente a uma distância carbono-carbono $a_0 = 1,42$ \AA . O erro cometido foi menor do que 1%, comparado com o valor experimental de 2,46 \AA [20].

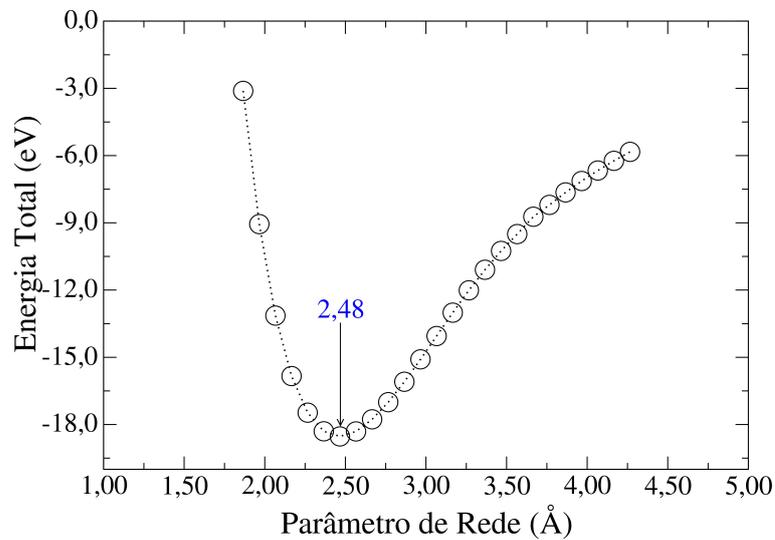


Figura A.3: Teste de convergência para o parâmetro de rede a da folha de grafeno.

Com estes cálculos, evitaremos o uso de recursos computacionais de forma desnecessária, e garantiremos que nossos parâmetros descreverão bem cada sistema estudado. Com a energia de corte, a amostragem de pontos \mathbf{k} e o parâmetro de rede definidos, usaremos estes parâmetros para calcular as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas induzidas por vacâncias em folhas de grafeno.

A.3 Implementação da base LAPW no código WIEN2k

O método LAPW, descrito na seção (3.6), é implementado em vários pacotes computacionais. Um dos mais elaborados e usados é o WIEN2k [110].

Esse pacote é constituído de vários programas independentes que são interligados. A seguir são dadas as principais tarefas de cada um dos programas que o constitui, desde os que fazem parte da inicialização de um cálculo (NN, SGROUP, SYMMETRY, LSTART, KGEN e DSTART) aos que correspondem à parte do ciclo autoconsistente (LAPW0, LAPW1, LAPW2, LCORE e MIXER) [118].

No início do cálculo é necessário um arquivo de entrada contendo as informações sobre os parâmetros de rede, as posições e espécie atômica que compõem o sólido. Nesse método, nenhuma informação a respeito das propriedades já conhecidas do material é introduzida nos cálculos. Métodos com essas características são denominados de primeiros princípios ou *ab-initio*.

Assim, após preparar o arquivo de entrada, cuidadosamente, o processo inicial é rodar, na seqüência:

- NN - Esse programa calcula a distância dos vizinhos de todos os átomos e verifica se houve superposição das esferas atômicas. O programa, além disso, permite verificar se os átomos de um mesmo tipo foram especificados corretamente no arquivo de entrada.
- SGROUP - Determina o grupo espacial da estrutura definida no arquivo de entrada e todos os elementos de simetria dos grupos pontuais dos sítios não equivalentes.
- SYMMETRY - Gera as operações de simetria do grupo espacial e calcula valores de l e m para expansão da densidade eletrônica.
- LSTART - Calcula a densidade eletrônica dos átomos livres (constituintes do composto estudado) que será usada no programa DSTART, e determina como os diferentes orbitais serão tratados. Para isso, o programa interage pedindo para especificar uma energia de corte, isto é, um valor de energia que separará os elétrons que serão tratados como sendo da valência, e os que serão tratados como de caroço (elétrons em orbitais cujas energias são inferiores ao valor de corte e estão completamente dentro da esfera atômica).

Os dados de entrada que são gerados a partir da execução desses programas, surgem como valores padrões, os quais devem ser analisados cuidadosamente para cada sistema estudado. O LSTART, por exemplo, cria um arquivo que contém vários parâmetros, os quais dizem respeito à convergência do cálculo e devem, portanto, ser verificados.

Um dos parâmetros mais importantes é o $R_{mt} \times K_{max}$, pois é ele que define o tamanho da base e, portanto, a precisão dos cálculos. Esse parâmetro corresponde a valores entre 5 e 9 (quando se usa a base APW+lo) ou entre 6 e 10 (para a base LAPW). O termo R_{mt} corresponde ao raio da menor esfera *muffin-tin* da célula cristalina e o K_{max} é o raio de corte no espaço recíproco. Todos os vetores da rede recíproca que estiverem contidos na esfera com raio K_{max} serão contados no conjunto de base.

Outro parâmetro que deve ser conferido é o l_{max} , isto é, o máximo valor de l que determina a quantidade de harmônicos esféricos permitidos para as funções atômicas dentro das esferas *muffin-tin*.

- KGEN - Gera a rede de vetores de onda \mathbf{k} na parte irreduzível da zona de Brillouin. Ao executar esse programa ele, interativamente, pedirá o número de pontos \mathbf{k} que serão usados no cálculo. Esse número é particular para cada sistema.
- DSTART - Esse programa gera uma densidade eletrônica cristalina inicial por superposição das densidades eletrônicas dos átomos constituintes, calculadas no LSTART.

Após executados esses programas é feita a análise dos dados gerados, o ciclo autoconsistente para a solução das equações de Kohn e Sham, pode ser, finalmente, rodado. O ciclo é repetido até atingir o critério de convergência especificado pelo usuário.

O ciclo autoconsistente executa os seguintes programas:

- LAPW0 - Esse programa usa a densidade calculada pelo DSTART como densidade inicial para construir o potencial efetivo e calcula o potencial total como soma do potencial coulombiano e o potencial de troca e correlação.

- LAPW1 - Monta o hamiltoniano e as matrizes de *overlap* e encontra por diagonalização dessas os autovalores e autovetores. O processo de diagonalização corresponde à parte do cálculo que consome maior tempo.
- LAPW2 - Calcula a energia de Fermi e determina a nova densidade de carga eletrônica no cristal, fazendo integração para todos os estados ocupados e para todos os pontos \mathbf{k} na primeira zona de Brillouin.
- LCORE - Determina os autovalores da parte esférica do potencial e as correspondentes densidades de cargas dos elétrons de caroço, bem como ajusta os níveis energéticos dos elétrons no caroço.
- MIXER - Esse programa mistura as densidades eletrônicas de caroço e valência para produzirem uma nova densidade eletrônica do cristal a ser utilizada na próxima interação, até que o critério de convergência não seja alcançado.

A relaxação estrutural de todos os sistemas de grafeno aqui estudados foram feitas no VASP. Tomamos essas posições, as dos átomos de carbono na folha de grafeno já relaxadas, e utilizamos como input no WIEN2k para calcular o campo hiperfino B_{hf} .

Para calcular o campo hiperfino no WIEN2k, mesmo utilizando a estrutura relaxada no VASP, é preciso, ainda, determinar alguns parâmetros como $R_{mt} \times K_{max}$, R_{mt} , a energia de corte e os pontos \mathbf{k} .

O raio da esfera de *muffin-tin* do carbono utilizado nos cálculos foi de 0,71 Å. A amostragem de pontos \mathbf{k} foi de $7 \times 7 \times 1$ no esquema de Monkhorst e Pack e o parâmetro $R_{mt} \times K_{max}$ foi equivalente a 7. O potencial de troca e correlação utilizado foi o GGA-PBE. A energia de corte para separar os estados de valência e caroço foi de -6,0 Ry. O cálculo foi considerado convergido quando a diferença na densidade de carga dentro das esferas *muffin-tin* entre dois ciclos consecutivos fosse $\leq 10^{-4}$.

Referências Bibliográficas

- [1] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C. e Smalley, R. E., C60: Buckminsterfullerene, *Nature*, **318**, 318-319 (1985).
- [2] Iijima, S, Helical microtubes of graphitic carbon, *Nature*, **354**, 56-58 (1991).
- [3] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. e Firsov, A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, **22**, 666-669 (2004).
- [4] Banhart, F., Irradiation effects in carbon nanostructures, *Rep. Prog. Phys.*, **62**, 1181 (1999).
- [5] Landau, L. D., Zur theorie der phasenumwandlungen I, II, *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, **11**, 26 (1937).
- [6] Lin, L., Liu, Y., Tang, L. e Li, J., Electrochemical DNA sensor by the assembly of graphene and DNA-conjugated gold nanoparticles with silver enhancement strategy, *Analyst*, **136**, 4732-4737 (2011).
- [7] Premkumar, T. e Geckeler, K. E., Graphene-DNA hybrid materials: assembly, applications, and prospects, *Progress in Polymer Science*, **37**, 515-529 (2012).
- [8] Oeiras, R. Y., Monovacâncias em grafite por cálculos de primeiros princípios. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos) **2007**.
- [9] Yazyev, O. V., Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures, *Rep. Prog. Phys.* **73**, 056501 (2010).

- [10] Yazyev, O. V. e Helm, L., Defect-induced magnetism in graphene, *Phys. Rev. B*, **75**, 125408 (2007).
- [11] Faccio, R., Pardo, H., Denis, P. A., Oeiras, R. Y., Araújo-Moreira, F. M., Verissimo-Alves, M. e Mombrú, A. W., Magnetism induced by single carbon vacancies in a three-dimensional graphitic network, *Phys. Rev. B*, **77**, 035416 (2008).
- [12] Esquinazi, P., Spemann, D., Höhne, R., Setzer, A., Han, K.-H. e Butz, T., Induced magnetic ordering by proton irradiation in graphite, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 227201 (2003).
- [13] Oeiras, R. Y., Araújo-Moreira, F. M. e da Silva, E. Z., Defect-mediated half-metal behavior in zigzag graphene nanoribbons, *Phys. Rev. B*, **80**, 073405 (2009).
- [14] Palacios, J. J. e Ynduráin, F., A critical analysis of vacancy-induced magnetism in mono and bilayer graphene. *Phys. Rev. B*. **85**, 245443 (2012).
- [15] Wang, Y., Huang, Y., Song, Y., Zhang, X., Ma, Y., Liang, J. e Chen, Y., Room-temperature ferromagnetism of graphene, *Nano Lett.*, **9** (1), 220-224 (2009).
- [16] Ugeda, M. M., Brihuega, I., Guinea, F. e Gómez-Rodríguez, J. M., Missing atom as a source of carbon magnetism, *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 096804 (2010).
- [17] Nair, R. R., Sepioni, M., Tsai, I-L., Lehtinen, O., Keinonen, J., Krasheninnikov, A. V., Thomson, T., Geim, A. K., e Grigorieva I. V., Spin-half paramagnetism in graphene induced by point defects, *Nature Phys.*, **8**, 199-202 (2012).
- [18] Ricco, M., Pontiroli, D., Mazzani, M., Choucair, M., Stade, J. e Yazyev, O. V., Muons probe strong hydrogen interactions with defective graphene, *Nano Lett.*, **11** (11), 4919-4922 (2011).
- [19] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. e Geim, A. K., The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 109-162 (2009).
- [20] Saito, R., Dresselhaus, G. e Dresselhaus, M. S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*: Imperial College Press, London, **1998**.

- [21] Amorim, R. G., Estudo da influência de defeitos estruturais nas propriedades de nanotubos de carbono, Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade de São Paulo) **2007**.
- [22] Gordon, B., *Lectures on Quantum Mechanics*: Addison-Wesley, Reading, **1990**.
- [23] Harrison, W. A., *Elementary Electronic Structure*: World Scientific, Singapore, **2005**.
- [24] Mermin, N. D., Crystalline order in two dimensions, *Phys. Rev.*, **176**, 250-254 (1968).
- [25] Ashcroft, N. W. e Mermin, N. D., *Solid State Physics*: Harcourt Brace College Publishers, San Diego, **1976**.
- [26] Bernal, J. D., The structure of graphite, *Proc. R. Soc. Lond. A*. **106**, 749 (1924).
- [27] Kwiecinska, B. e Petersen, H. I., Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification-ICCP system, *International Journal of Coal Geology*, **57**, 99-116 (2004).
- [28] Goncharuk, N. A. e Smrcka, L., Gate-induced magneto-oscillation phase anomalies in graphene bilayers, *New J. Phys.*, **12**, 083 (2010).
- [29] Tzalenchuk, A., Samuel Lara-Avila, S., Kalaboukhov, A., Paolillo, S., Syväjärvi, M., Yakimova, R., Kazakova, O., Janssen, T. J. B. M., Fal'ko, V. e Kubatkin, S., Towards a quantum resistance standard based on epitaxial graphene, *Nature Nanotechnology*. **Published online, DOI: 10.1038/nnano.2009.474**, 19912 - 19916 (2010).
- [30] Kim, S. K., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J-H., Kim, P., Choi, J-Y. e Hong, B. H., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature*, **457**, 706 - 710 (2009).
- [31] Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H. R., Song, Y. I., Kim, Y-J., Kim, K. S., Özyilmaz, B., Ahn, J-H., Hong, B. H. e Iijima, S., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nature Nanotech.*, **5**, 574-578 (2010).

- [32] Vianna, J. D. M., Fazzio, A. e Canuto, S., *Teoria Quântica de Moléculas e sólidos. Simulação Computacional*: Editora Livraria da Física, São Paulo, **2004**.
- [33] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*: John Wiley Sons, New York, **2005**.
- [34] Stone, A. J. e Wales, D. J., Theoretical studies of icosahedral C60 and some related structures, *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 501-503 (1986).
- [35] Terrones, H., Ruitao, L., Terrones, M. e Dresselhaus, M. S., The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons, *Rep. Prog. Phys.*, **75**, 062501 (2012).
- [36] Nordlund, K., Keinonen, J., Matilla, T., Formation of ion irradiation induced small-scale defects on graphite surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 699-702 (1996).
- [37] Lehtinen, P. O., Foster, A. S., Ayuela, A., Krasheninnikov, A., Nordlund, K. e Nieminen, R. M., Magnetic properties and diffusion of adatoms on a graphene sheet, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 017202 (2003).
- [38] Krasheninnikov, A. V., Nordlund, K., Sirviö, M., Salonen, E. e Keinonen, J., Formation of ion-irradiation-induced atomic-scale defects on walls of carbon nanotubes, *Phys. Rev. B.*, **63**, 245405 (2001).
- [39] Telling, R. H., Ewels, C. P., El-Barbary, A. A. e Heggie, M. I., Wigner defects bridge the graphite gap, *Nature Mater.*, **2**, 333-337 (2003).
- [40] El-Barbary, A. A., Telling, R. H., Ewels, C. P., Heggie, M. I. e Briddon, P. R., Structure and energetics of the vacancy in graphite, *Phys. Rev. B*, **68**, 144107 (2003).
- [41] Krasheninnikov, A. V., Nordlund, K., Lehtinen, P. O., Foster, A. S., Ayuela, A. e Nieminen, R. M., Adsorption and migration of carbon adatoms on carbon nanotubes: Density-functional ab initio and tight-binding studies, *Phys. Rev. B*, **69**, 073402 (2004).
- [42] El-Barbary, A. A., Telling, R. H., Ewels, C. P., Heggie, M. I. e Briddon, P. R., Metastable Frenkel pair defect in graphite: source of Wigner energy?, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 25505 (2003).
- [43] Jahn, H. A. e Teller, E., *Proc. R. SOC. London, Ser. A*, **161**, 220 (1937).

- [44] Dai, X. Q., et. al., First-principles study of magnetism induced by vacancies in graphene, *Eur. Phys. J. B*, **80**, 343-349 (2011).
- [45] Maier, K., Peo, M., Saile, B., Schaefer, H. E. e Seeger, A., High-temperature positron annihilation and vacancy formation in refractory metals, *Philosophical magazine A: Physics of condensed matter: structure, defects and mechanical properties*, **40**, 701-728 (1979).
- [46] Fukata, N., Kasuya, A. e Suezawa, M., Formation energy of vacancy in silicon determined by a new quenching, *Method. Phys. B*, **308**, 1125-1128 (2001).
- [47] Faccio R. e Mombrú, A. W., Magnetism in multivacancy graphene systems, *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**, 375304 (2012).
- [48] Dettori, R., Cadelano, E. e Colombo, L., Elastic fields and moduli in defected graphene, *Journal of Physics: Condensed Matter*. **24**, 104020 (2012).
- [49] Banhart, F., Kotakoski, J. e Krasheninnikov, A. V., Structural defects in graphene, *ACS Nano*, **5** (1), 26-41 (2011).
- [50] Amorim, R. G., Fazzio, A., Antonelli, A., Novaes, F. D. e da Silva, A. J. R., Divacancies in graphene and carbon nanotubes, *Nano Lett.*, **7** (8), 2459 - 2462 (2007).
- [51] Malola, S., Hakkinen, H. e Koskinen, P., Gold in graphene: In-plane adsorption and diffusion, Structural Defects in Graphene, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 043106 (2009).
- [52] Yazyev, O. V., Magnetism in Disordered Graphene and Irradiated Graphite, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 037203 (2008).
- [53] Lee, Y. H., Kim, S. G. e Tomanek, D., Catalytic Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes: An ab Initio Study, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2393-2396 (1997).
- [54] Lehtinen, P. O., Foster, A. S., Ayuela, A., Krasheninnikov, A. V., Nordlund, K., R. M. e Nieminen, R. M., Magnetic properties and diffusion of adatoms on a graphene sheet, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 017202 (2003).
- [55] Banhart, F., Interactions between metals and carbon nanotubes: at the interface between old and new materials, *Nanoscale*, **1**, 201-213 (2009).

- [56] Lemme, M.C., Echtermeyer, T.J., Baus, M. e Kurz, H., A graphene field-effect device *Elect. Dev. Lett. - IEEE*, **28(4)**, 282-284 (2007).
- [57] Li, X., Wang, X., Zhang, L., Lee, S. e Dai, H., Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors, *Science*, **319**, 1229-1232 (2008).
- [58] Romero, H. E., Shen, N., Joshi, P., Gutierrez, H. G., Tadigadapa, S. A., Sofo, J. O. e Eklund, P. C., n-Type behavior of graphene supported on Si/SiO₂ substrates, *ACS Nano*, **2** (10), 2037-2044 (2008).
- [59] Berciaud, S., Ryu, S., Brus, L. E. e Heinz, T. F., Probing the intrinsic properties of exfoliated graphene: Raman spectroscopy of free-standing monolayers, *Nano Lett.*, **9** (1), 346352 (2009).
- [60] Miwa, R. H., Schmidt, T. M., Scopel, W. L. e Fazzio, A., Doping of graphene adsorbed on the a-SiO₂ surface, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 163108 (2011).
- [61] Nemeč, N., Tománek, D. e Cuniberti, G., Contact dependence of carrier injection in carbon nanotubes: An ab initio study, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 076802 (2006).
- [62] Wehling, T. O., Balatsky, A. V., Katsnelson, M. I., Lichtenstein, A. I., Rosch, A., Orbitaly controlled Kondo effect of Co adatoms on graphene, *Phys. Rev. B*, **81**, 115427 (2010).
- [63] Ci, L., Song, L., Jin, C., Jariwala, D., Wu, D., Li, Y., Srivastava, A., Wang, Z. F., Storr, K., Balicas, L., Liu, F. e Ajayan, P. M., Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains, *Nature Mater.*, **9**, 430-435 (2010).
- [64] Geim, A. K. e Novoselov, K. S., The rise of graphene, *Nature Mater.*, **6**, 183-191 (2007).
- [65] Nakada, K., Fujita, M., Dresselhaus, G. e Dresselhaus, M., Edge state in graphene ribbons: nanometer size effect and edge shape dependence, *Phys. Rev. B*, **54**, 17954-17961 (1996).
- [66] Terrones, M., Botello-Méndez, A. R., Campos-Delgado, J., López-Urías, F., Vega-Cantú, Y. I., Rodríguez-Macías, F. J., Elíase, A. N., Muñoz-Sandoval, E., Cano-Márquez, A. G., Charlierb, J-C., Terrones, H., Graphene and graphite nanoribbons:

- morphology, properties, synthesis, defects and applications, *Nanotoday*, **5**, 351-372 (2010).
- [67] Son, Y. -W., Cohen, M. L. e Louie, S. G., Energy gaps in graphene nanoribbons, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 216803 (2006).
- [68] Son, Y. -W., Cohen, M. L. e Louie, S. G., Half-metallic graphene nanoribbons, *Nature*, **444**, 347-349 (2006).
- [69] Pisani, L., Chan, A., Montanari, B. e Harrison, N. M., Electronic structure and magneti properties of graphitic ribbons, *Phys. Rev. B*, **75**, 064418 (2007).
- [70] Kobayashi, Y., Fukui, K., Enoki, T., Kusakabe, K. e Kaburagi, K., Observation of zigzag an armachair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy, *Phys. Rev. B*, **71**, 193406 (2005).
- [71] Kobayashi, Y., Fukui, K., Enoki, T. e Kusakabe, K., Edge state on hydrogen-terminated graphite edges investigated by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B*, **73**, 125415 (2006).
- [72] Souza, N. S., Sergeenkov, S., Speglich, C., Rivera, V. A. G., Cardoso, C. A., Pardo, H., Mombrú, A. W., Rodrigues, A. D., de Lima, O. F. e Araújo-Moreira, F. M., Synthesis, characterization, and magnetic properties of room-temperature nanofluid ferromagnetic graphite, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 233120 (2009).
- [73] Makarova, T. L., Sundqvist, B. e Kopelevich, Y., *Synthetic Metals: Structural studies of magnetic polymerized fullerenes*, Elsevier B. V., 137 **2003**.
- [74] Pardo, H., Faccio, R., Araújo-Moreira, F. M., , de Lima, O. F., e Mombrú, A. W., Synthesis and characterization of stable room temperature bulk ferromagnetic graphite, *Carbon*, **44**, 565-569 (2006).
- [75] Mombrú, A. W., Pardo, H., Faccio, R., de Lima, O. F., Leite, E. R., Zanelatto, G., Lanfredi, A. J. C., Cardoso, C. A. e Araújo-Moreira, F. M., Multilevel ferromagnetic behavior of room-temperature bulk magnetic graphite, *Phys. Rev. B*, **71**, 100404(R) (2005).
- [76] Charlier, J. C., Defects in carbon nanotubes, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 1063-1069 (2002).

- [77] Ruffeux, P., Gröning, O., Schwaller, P., Schlapbach, L. e Gröning, P., Hydrogen atoms cause long-range electronic effects on graphite, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4910-4913 (2000).
- [78] Han, K. H., Spemann, D., Esquinazi, P., Hohne, R., Riede, V. e Butz, T, Ferromagnetic spots in graphite produced by proton irradiation, *Adv. Mater.*, **15**, 1719-1722 (2003).
- [79] Lehtinen, P. O., Foster, A. S., Ma, Y., Krasheninnikov, A. V. e Nieminen, R. M., Irradiation-induced magnetism in graphite: A density functional study, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 187202 (2004).
- [80] Singh, R. e Kroll, P., Magnetism in graphene due to single-atom defects: dependence on the concentration and packing geometry of defects, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 196002 (2009).
- [81] Dharma-wardana, M. W. C. e Zgierski, M. Z., Magnetism and structure at vacant lattice sites in graphene, *Physica E*, **41**, 80 (2008).
- [82] Ma, Y., Lehtinen, P. O., Foster, A. S. e Nieminen, R. M., Magnetic properties of vacancies in graphene and single-walled carbon nanotubes, *New J. Phys.*, **6**, 68 (2004).
- [83] Nanda, B. R. K., Sherafati, M., Popovic, Z. S. e Satpathy, S., Electronic structure of the substitutional vacancy in graphene: density-functional and Green's function studies, *New J. Phys.*, **68**, 083004 (2012).
- [84] Faccio, R., Fernández-Werner, L., Pardo, H., Goyenola, C., Ventura, O. N. e Mombrú, A. W., Electronic and structural distortions in graphene induced by carbon vacancies and boron doping, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 18961 (2010).
- [85] Ugeda, M. M., Fernandez-Torre M, Brihuega I, Pou, P., Martinez-Galera, A. J., Pérez, R. e Gómez-Rodríguez, J. M., Point defects on graphene on metals, *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 116803 (2011).
- [86] Born, M. e Oppenheimer, R., Zur quantentheorie der molekein, *Ann. Phys.*, **84**, 457 (1927).

- [87] Hartree, D. R., The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field, *Proc. Cambridge Phil.*, **24**, 89 (1928).
- [88] Szabo A. e Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Revised Edition: Dover, New York, **1996**.
- [89] Fock, V., Naherungsmethode zur Losing des quantenmechanischen Mehrkorperproblems, *Z. Phys.*, **61**, 126148 (1930).
- [90] Hohenberg, P. e Kohn, W., Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [91] Kohn, W. e Sham, L. J., Self-Consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [92] Martin, R. M., *Electronic structure: Basic theory and practical methods*, Cambridge University Press, Cambridge, **2004**.
- [93] Kohn, W. e Sham, L. J., Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, **137**, A1697-A1705 (1965).
- [94] Kohanoff, J., *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*, Cambridge University Press, Cambridge, **2006**.
- [95] Perdew, J. P. e Zunger, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B*, **23**, 5048 (1981).
- [96] Ceperley, D. M. e Alder, B. J., Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566 (1980).
- [97] Perdew, J. P., Burke, K. e Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [98] Phillips, J. C. e Kleinman, L., New method for calculating wave functions in crystals and molecules, *Phys. Rev.*, **116**, 287 (1959).
- [99] Vanderbilt, D. , Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B*, **32**, 8412 (1985).

- [100] Louks, T. L., Fermi surfaces of Cr, Mo, and W by the augmented-plane-wave method, *Phys. Rev.*, **139**, A1181-A1188 (1965).
- [101] Louks, T. L., *The augmented plane wave method*, Benjamin, New York, **1967**.
- [102] Cottenier, S., Density Functional Theory and the family of (L)APW - method: a step-by-step introduction, *Institut voor Kern en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium. (2002)*, ISBN 90-807215-1-4, Disponível em: < **http: // www.wien2k.at/reg-user/texbooks** >.
- [103] Debrotvorskii, A. M. e Evarestov, R. A., The quasi-molecular large unit cell model in the theory of deep levels in imperfect crystals: point defects in graphitic boron nitride, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **66**, 83-91 (1974).
- [104] Evarestov, R. A., Petrashem, M. I. e Ledovskapa, E. M., The translational symmetry in the molecular models of solids, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **68**, 453-461 (1975).
- [105] Guimarães, A. P. e Oliveira, I. S., *Magnetism and magnetic resonance in solids*: Wiley, New York, **1998**.
- [106] Freitas, J. C. C. e Bonagamba, T. J., In: J. D. Figueroa Villar (editor) *Fundamentos e aplicações de ressonância magnética nuclear*: nº 1, AUREMN **1999**.
- [107] Turov, E. A. e Petrov, M. P., *Nuclear magnetic resonance in ferro- and antiferromagnetics*: John Wiley & Sons, New York, **1972**.
- [108] Krane, K. S., *Introductory Nuclear Physics*: John Wiley & Sons, EUA, **1988**.
- [109] Blügel, H. Akai, R. Zeller e P. H. Dederichs, Hyperfine fields of 3d and 4d impurities in nickel, *Phys. Rev. B*, **35** (7), 3271-3283 (1987).
- [110] Schwarz, K., Blaha, P. e Madsen, G. K. H., Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material science, *Comp. Phys. Comm.*, **147**, 71 (2002)
- [111] Oliveira, I. S. e Guimarães, A. P., Interações hiperfinas, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **22** (3), 353-359 (2000).

- [112] Kohanoff, J., *Electronic structure calculations for solids and molecules. Theory and computational methods*: Cambridge University Press, New York, **2006**.
- [113] Kresse, G. e Hafner, J., Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1993).
- [114] Kresse, G. e Hafner, J., Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium, *Phys. Rev. B*, **49**, 14251 (1994).
- [115] Kresse, G. e Furthmüller, J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mat. Sci.*, **6**, 15 (1996).
- [116] Kresse, G. e Furthmüller, J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996).
- [117] Monkhorst, J. H. e Pack, D. J., Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*, **13**, 5188-5192 (1976).
- [118] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Knasnik, D. e Luitz, J., **WIEN2k: An Augmented Plane Waves + local Orbital Program for Calculating Crystal Properties**, *Institut Für Physikalische und Theoretische Chemie, Wien, Austria (2001)*, Disponível em: < <http://www.wien2k.at/reg-user/texbooks> >.
- [119] Thrower, P. A. e Mayer, R. M., Point defects and self-diffusion in graphite, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **47**, 11 (1978).
- [120] Takahashi, C., Ogura, M. e Akai, H., First-principles calculation of the Curie temperature Slater-Pauling curve, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 365233 (2007).
- [121] Dubiel, S. M., Relationship between the magnetic hyperfine field and the magnetic moment, *J. of Alloys and Compounds*, **488**, 18-22 (2009).