



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**  
**GRUPO DE FÍSICA DE SUPERFÍCIES E MATERIAIS - GSUMA**

**PAULO VINICIUS DA COSTA MEDEIROS**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ALCALINOS E DE HALOGÊNIO**  
**SOBRE GRAFENO VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA**  
**DENSIDADE**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**SALVADOR, BA**  
**AGOSTO DE 2010**

PAULO VINICIUS DA COSTA MEDEIROS

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ALCALINOS E DE HALOGÊNIO  
SOBRE GRAFENO VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA  
DENSIDADE**

*Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.*

Orientador:

*Prof. Dr. Caio Mário Castro de Castilho*

Co-orientador:

*Prof. Dr. Fernando de Brito Mota*

SALVADOR, BA

AGOSTO DE 2010

PAULO VINICIUS DA COSTA MEDEIROS

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ALCALINOS E DE HALOGÊNIOS  
SOBRE GRAFENO VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA  
DENSIDADE**

*Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.*

Data de aprovação: \_\_\_ / \_\_\_ / \_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

*Prof. Dr. Caio Mário Castro de Castilho*

Universidade Federal da Bahia

---

*Prof. Dr. Gustavo Martini Dalpian*

Universidade Federal do ABC

---

*Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno*

Universidade Federal da Bahia

*Dedico esta dissertação aos meus pais, aos meus irmãos e  
à minha esposa.*

# Agradecimentos

A Deus, que está sempre ao meu lado, guiando os meus passos e orientando as minhas escolhas.

À minha esposa, por todo amor, carinho, confiança, apoio e dedicação, independentemente da situação.

Aos meus pais, por terem feito o possível e o impossível para dar suporte a meus estudos, mesmo em momentos de extrema dificuldade.

Aos meus irmãos, pela convivência sempre repleta de amor, união, companheirismo, bom humor e, sobretudo, respeito.

Aos meus avós, por sempre tentarem me fazer acreditar que eu sou o mais bonito.

Aos meus colegas, “amigos de fé, irmãos, camaradas”, Lucas e Renato, que estão ao meu lado desde o primeiro semestre da graduação em Física, não apenas durante os inacabáveis cálculos e discussões, mas também nos vários momentos de lazer. Agradeço, em particular, pela evidente paciência que eles têm para suportar as minhas piadas infames (e até rir, às vezes).

Aos meus amigos Cândida e Johnny, pela leal amizade.

Ao professor Caio Mário Castro de Castilho, que é um orientador fora do comum.

Ao professor Fernando de Brito Mota, meu co-orientador, que, com sua calma e experiência, consegue fazer com que os problemas mais complicados pareçam coisas triviais.

Ao professor Anderson Barbosa Lima, que foi o meu primeiro orientador, ainda na graduação, e me ajudou bastante nos meus primeiros passos como cientista.

Ao professor Artur José Santos Mascarenhas, por discussões, sugestões, críticas e comen-

tários essenciais para a realização deste estudo.

A todos e a cada um dos meus colegas e amigos do Instituto de Física, estudantes, funcionários e professores, por tudo. Agradeço especialmente àqueles mais próximos, Dona Dora, Jemima, Rafael Barros e Vanessa.

A todos os meus companheiros do GSUMA, que me permitiram vivenciar um ambiente de verdadeiro trabalho em equipe.

Finalmente, mas não em último lugar, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq - pelo apoio financeiro.

*“Ama-se mais o que se conquista com esforço.”*

—BENJAMIN DISRAELI

## Resumo

Neste trabalho, foram realizados cálculos de primeiros princípios, via Teoria do Funcional da Densidade, para o estudo de propriedades estruturais e eletrônicas de sistemas formados pela adsorção de átomos de hidrogênio, lítio, sódio, potássio, rubídio, flúor, cloro, bromo e iodo, em um padrão regular, em ambos os lados de folhas de grafeno isoladas.

Os cálculos realizados para os sistemas H-grafeno (grafano) e Li-grafeno foram comparados com outros previamente existentes. Os resultados aqui encontrados não dão suporte a afirmações prévias de que a ligação Li-C em tal camada resultaria em uma transição  $sp^2$  para  $sp^3$  dos orbitais dos átomos de carbono, sendo mais compatíveis com a existência de algum caráter iônico para a ligação covalente e com a ação dos átomos de lítio como aceptores de elétrons, em uma configuração do tipo ponte. Foram também feitos cálculos para os sistemas Na-grafeno, K-grafeno e Rb-grafeno, resultando em um comportamento eletrônico similar, mas com um grau de ionicidade nas ligações mais pronunciado que o encontrado no caso do Li-grafeno.

Os resultados para a adsorção de átomos halogênios, isoladamente ou juntamente com hidrogênio (sistemas X-grafeno e H,X-grafeno), foram também comparados com outros previamente disponíveis na literatura. A ligação F-C no sistema F-grafeno causa uma transição  $sp^2 - sp^3$  dos orbitais dos átomos de carbono, e o mesmo parece ocorrer com os sistemas H,X-grafeno. Para os outros casos, duas configurações foram encontradas: ligada (B) e não-ligada (NB). Para a configuração B, o arranjo estrutural dos átomos é similar àquele do F-grafeno e do grafano, embora as estruturas eletrônicas apresentem algumas diferenças. Na configuração NB, por outro lado, a interação entre os átomos adsorvidos e a camada de grafeno parece ocorrer mediante forças de van der Waals. Nestes casos, a forma da folha de grafeno apresenta apenas pequenos desvios em relação à configuração original, com os átomos adsorvidos atingindo o equilíbrio longe da folha. O sistema F-grafeno possui um *gap* direto de 3,16 eV no ponto  $\Gamma$ , um valor que é próximo a 3,5 eV, encontrado para o grafano. Também, os sistemas Cl-grafeno (configuração B), H,F-grafeno e H,Cl-grafeno apresentam menores valores para o *band gap*. Todos os outros sistemas apresentaram um comportamento metálico.

Cálculos de energia total indicaram a possível estabilidade de tais estruturas, embora algumas considerações acerca da possibilidade da formação espontânea deve ser levada em conta.

**Palavras-chave:** DFT, grafeno, adsorção, alcalinos, halogênios.

# Abstract

In this work, *ab-initio* Density Functional Theory calculations were performed in order to study some structural and electronic properties of hydrogen, lithium, sodium, potassium, rubidium, fluorine, chlorine, bromine and iodine deposited, in a regular pattern, on both sides of graphene single layers.

The results for H-graphene (graphane) and Li-graphene were compared with previous calculations. The present results do not support previous claims that the Li-C bond in such a layer would result in an  $sp^2$  to an  $sp^3$  transition of carbon orbitals, being more compatible with some ionic character for the covalent bond and with lithium acting as an electron acceptor in a bridging environment. Calculations were also performed for the Na, K, and Rb-graphene systems, resulting in a similar electronic behaviour but with a more pronounced ionic character than for Li-graphene.

The results for the adsorption of halogen atoms, alone and together with hydrogen (X-graphene and H-X-graphene systems) were also compared with previous ones available in the literature. The F-C bond in the F-graphene system causes an  $sp^2$  to  $sp^3$  transition of carbon orbitals, and the same seems to happen with the H<sub>ad</sub>-graphene systems. For the other cases, two configurations are found: bonded (B) and not bonded (NB). For the B configuration, the structural arrangement of the atoms is similar to the one of F-graphene and graphane, though the electronic structures present some differences. In the NB configuration the interaction between the adsorbed atoms and the graphene layer seems to be essentially of the van der Waals type. In these cases, the original shape of the graphene layer presents only small deviations from the pristine form, with the adsorbed atoms reaching equilibrium far from the sheet. The F-graphene structure has a direct band gap of approximately 3.16 eV at the  $\Gamma$  point, a value that is close to 3.5 eV, found for the graphane. Also, the Cl-graphene (B configuration), H<sub>2</sub>F-graphene and H<sub>2</sub>Cl-graphene systems have smaller band gap values. All the other systems present a metallic behavior.

Energy calculations indicate the possible stability of such ad-graphene layers, though some considerations about the possibility of spontaneous formation have to be taken into account.

**Keywords:** *DFT, graphene, adsorption, alkaline, halogens.*

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xii</b>
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Fundamentação Teórica - Parte I</b>	
<b>Teoria do Funcional da Densidade - DFT</b>	<b>4</b>
1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	4
1.1.1 Teorema 1: Hohenberg-Kohn . . . . .	5
1.1.2 Teorema 2: Princípio Variacional . . . . .	9
1.2 A Questão das $v$ - e $N$ - Representatividades . . . . .	10
1.3 Equações de Kohn-Sham . . . . .	11
1.4 Aproximações Para o Potencial de Troca e Correlação . . . . .	16
1.4.1 Aproximação da Densidade Local de Kohn-Sham - LDA . . . . .	16
1.4.2 Aproximações de Expansão em Gradientes - GEA . . . . .	17
1.4.3 Aproximações do Gradiente Generalizado - GGA . . . . .	18
<b>2 Fundamentação Teórica - Parte II</b>	<b>19</b>
2.1 Cálculo da Energia de Adsorção . . . . .	19
2.2 Cálculo das Forças: Teorema de Hellmann - Feynman . . . . .	20
2.3 Sistemas Periódicos: Teorema de Bloch . . . . .	22
2.4 Bases de Ondas Planas . . . . .	25
2.5 Sistemas Não-Periódicos: Método da Supercélula . . . . .	26
2.6 Alternativas ao Cálculo <i>All-Electron</i> . . . . .	28
2.6.1 Método do Pseudopotencial . . . . .	28
2.6.2 Método APW - <i>Augmented Plane Wave</i> . . . . .	29
2.6.3 Método LAPW - <i>Linearized Augmented Plane Wave</i> . . . . .	30
2.6.4 Método PAW - <i>Projector Augmented-Wave</i> . . . . .	31
<b>3 Aspectos Computacionais Específicos</b>	<b>32</b>

<b>4 Resultados</b>	<b>33</b>
4.1 Estudo da Adsorção de Átomos Monovalentes em Grafeno . . . . .	33
4.1.1 Caráter da Ligação Li-C no Sistema Li-Grafeno . . . . .	39
4.2 Estudo da Adsorção de Halogênios em Grafeno . . . . .	42
<b>5 Conclusão</b>	<b>52</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>55</b>
<b>Apêndice</b>	
<b>Halogênios sobre Grafeno:</b>	
<b>Caráter <i>s</i> e <i>p</i> dos Orbitais de Kohn-Sham</b>	<b>62</b>

## Lista de Figuras

2.1	Alguns tipos de supercélulas comumente utilizadas em cálculos. As supercélulas aparecem no interior das regiões limitadas pelas linhas tracejadas. As ilustrações foram extraídas da referência [61]. . . . .	27
2.2	Ilustração esquemática do potencial real (linha contínua), do pseudopotencial (linha tracejada) e de suas respectivas funções de onda. O raio do <i>core</i> é $r_c$ . Figura retirada da referência [61]. . . . .	29
2.3	Divisão de uma célula unitária nas regiões <i>muffin tin</i> e intersticial, para o caso de dois átomos. O ponto negro situado no centro da primeira esfera é a origem dos eixos coordenados. A origem não necessariamente precisa coincidir com o núcleo de algum átomo. Figura retirada da referência [72]. . . . .	30
4.1	Célula primitiva do grafeno propagada quatro vezes em cada direção. A distância entre átomos vizinhos e o ângulo entre ligações são também indicados. . . .	33
4.2	Estrutura de bandas ao longo de direções específicas da zona de Brillouin e densidades de estados para o grafeno (a) e o grafano (b). . . . .	34
4.3	Vistas, superior e lateral, de uma porção do grafano, i. e., de uma folha de grafeno com átomos de hidrogênio adsorvidos, de maneira alternada, em ambos os lados. Átomos de carbono estão mostrados em cinza escuro enquanto átomos de hidrogênio em um tom mais claro. As posições correspondem ao sistema relaxado. É possível observar que a atração entre átomos de carbono e hidrogênio vizinhos resulta em um deslocamento dos átomos de carbono em direções diferentes. Ângulos e comprimentos de ligação estão também indicados.	35
4.4	Da mesma forma que no grafano, o Li-grafeno possui átomos de lítio adsorvidos sobre átomos de carbono, de maneira alternada, em ambos os lados da folha (vistas superior e lateral). Estas figuras mostram as posições atômicas após o processo de relaxação. Diferentemente da estrutura do grafano, a interação entre Li e C resulta em um deslocamento dos átomos de carbono em uma sentido oposto. Compare com a Figura 4.3. Átomos de carbono estão mostrados em cinza e os átomos de Li em cinza claro (vermelho, na versão em cores). . . . .	36

- 4.5 Estruturas de bandas e densidades de estados para os sistemas: a) Li-grafeno, b) Na-grafeno, c) K-grafeno e d) Rb-grafeno (de cima para baixo). Note que os gráficos das DOS não estão na mesma escala. . . . . 37
- 4.6 Densidade eletrônica associada ao HOMO para o sistema Li-grafeno - vistas superior e lateral. Átomos de carbono estão mostrados em cinza escuro (azul, na versão em cores) e átomos de lítio estão representados em cinza claro (verde, na versão em cores). . . . . 41
- 4.7 Densidade eletrônica associada ao LUMO para o sistema Li-grafeno. Átomos de carbono estão mostrados em cinza escuro (azul, na versão em cores) e átomos de lítio estão representados em cinza claro (verde, na versão em cores). . . . . 41
- 4.8 Vista superior de uma célula primitiva dos sistemas X-grafeno, com "X" representando H, F, Cl, Br e I, propagada 4 vezes em cada direção. Ambas as configurações "ligadas"(B) e "não-ligadas"(NB) apresentam essa mesma vista. Átomos de carbono estão mostrados em cinza escuro, enquanto X-átomos estão mostrados em um tom mais claro (azul, na versão em cores). Nos casos onde também é considerada a adsorção de hidrogênio, esses átomos estão localizados na parte inferior da camada de grafeno e, por isto, não aparecem aqui. Ângulos e comprimentos de ligação estão indicados na Tabela 4.7. . . . . 43
- 4.9 Vista lateral dos sistemas H,X-grafeno, após os processos de relaxação, com "X" sendo F, Cl, Br e I. Átomos de carbono estão mostrados em cinza escuro, átomos de hidrogênio em branco e os demais adsorvatos estão representados em cinza claro (azul, na versão em cores). . . . . 43
- 4.10 Vista lateral dos sistemas X-grafeno "ligados" e "não-ligados", nesta ordem, após a relaxação, com "X" sendo F, Cl, Br e I. Para o caso do flúor, apenas o caso ligado deve ser considerado. Átomos de carbono estão mostrados em cinza escuro enquanto os X-átomos estão representados em um tom mais claro (azul, na versão em cores). Para os sistemas ligados, a interação entre os adsorvatos e os átomos de carbono faz com que a estrutura adquira um perfil "enrugado", apresentando um *zig-zag* idêntico àquele existente no grafano. Contudo, para os casos não-ligados, a interação entre os X-átomos e os átomos de carbono não resulta em nenhum deslocamento dos átomos de carbono na direção z, apresentando, assim, um comportamento bastante diferente daquele exibido pelos casos ligados. A Tabela 4.7 resume os resultados encontrados para os ângulos entre ligações e para o comprimento das mesmas. . . . . 46
- 4.11 Vistas, superior e lateral, de uma isosuperfície da distribuição de carga eletrônica total em uma célula unitária 2x2x1 do sistema Cl-grafeno (NB). . . . . 48

4.12	Vistas, superior e lateral, de uma isosuperfície da distribuição de carga eletrônica total em uma célula unitária 2x2x1 do sistema Cl-grafeno (B). . . . .	48
4.13	Estrutura de bandas e densidade de estados para o sistema F-grafeno. . . . .	49
4.14	Cl-grafeno: estrutura de bandas ao longo de direções unindo alguns pontos de alta simetria da zona de Brillouin e densidade de estados para os sistemas não-ligado (NB) e ligado (B). Notar que os gráficos das DOS não estão na mesma escala. . . . .	50
4.15	Br-grafeno: estrutura de bandas ao longo de direções unindo alguns pontos de alta simetria da zona de Brillouin e densidade de estados para os sistemas não-ligado (NB) e ligado (B). Notar que os gráficos das DOS não estão na mesma escala. . . . .	50
4.16	I-grafeno: estrutura de bandas ao longo de direções unindo alguns pontos de alta simetria da zona de Brillouin e densidade de estados para os sistemas não-ligado (NB) e ligado (B). Notar que os gráficos das DOS não estão na mesma escala. . . . .	50
4.17	Estrutura de bandas e densidades de estados para todos os sistemas H,X-grafeno: a) H,F-grafeno, b) H,Cl-grafeno, c) H,Br-grafeno e d)H,I-grafeno. Notar que nem todos os gráficos das DOS estão na mesma escala. . . . .	51
A.1	Densidade eletrônica associada ao HOMO para o sistema F-grafeno - vistas superior e lateral. Átomos de carbono estão mostrados em cinza escuro (azul, na versão em cores) e átomos de flúor estão representados em cinza claro (verde, na versão em cores). . . . .	74
A.2	Densidade eletrônica associada ao LUMO para o sistema F-grafeno. Átomos de carbono estão mostrados em cinza escuro (azul, na versão em cores) e átomos de flúor estão representados em cinza claro (verde, na versão em cores). . . . .	74

## Lista de Tabelas

4.1	Propriedades estruturais dos sistemas calculados: parâmetro de rede ( $a$ ), número de átomos por célula, distância dos átomos de carbono ao plano médio ( $C_h$ ), distância mínima entre átomos de carbono ( $d_{C-C}$ ), distância mínima entre ad-átomos e átomos de carbono ( $d_{ad-C}$ ) e distância entre ad-átomos e seus segundos vizinhos carbonos ( $d_{ad-C_2}$ ). . . . .	35
4.2	Energia de coesão por célula unitária [ $E_{CS}$ , equações (2.2) e (2.3)] e energia de adsorção por adsorbato [ $E_{ad}$ , equação (2.4)] para os vários sistemas. . . . .	35
4.3	Li-grafeno, banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições <i>on-top</i> um do outro na célula unitária $C_2Li_2$ . . . . .	40
4.4	Li-grafeno, HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições <i>on-top</i> um do outro na célula unitária $C_2Li_2$ . . . . .	40
4.5	Li-grafeno, LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições <i>on-top</i> um do outro na célula unitária $C_2Li_2$ . . . . .	41
4.6	Análise de Bader [91]: Coordenadas espaciais, cargas médias e volumes atômicos médios ( $V$ ) para os átomos da célula unitária $C_2Li_2$ . . . . .	42

- 4.7 Propriedades estruturais dos sistemas calculados: parâmetro de rede ( $a$ ), número de átomos por célula, distância dos átomos de carbono ao plano médio ( $C_h$ ), distância mínima entre átomos de carbono ( $d_{C-C}$ ), distância mínima entre X-átomos e átomos de carbono ( $d_{X-C}$ ), distância entre X-átomos e seus segundos vizinhos carbonos ( $d_{X-C_2}$ ), distância mínima entre átomos de carbono e de hidrogênio ( $d_{H-C}$ ) e distância entre átomos de hidrogênio e seus respectivos átomos de carbono segundos vizinhos ( $d_{H-C_2}$ ). A coluna C-C-C contém os ângulos entre duas ligações C-C, enquanto que a coluna X-C-C lista os ângulos entre ligações C-C e X-C. Os rótulos (B) e (NB) indicam os sistemas ligados e não-ligados, respectivamente. . . . . 44
- 4.8 Energias de coesão e de adsorção por célula unitária, cargas médias e *band gaps* para os diversos sistemas. Para os casos em que há apenas um tipo de X-átomo, as energias de coesão são por adsorvato também são mostradas. As cargas foram calculadas de acordo com o critério de Bader. . . . . 45
- A.1 F-grafeno, HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . 63
- A.2 F-grafeno, LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . 63
- A.3 F-grafeno, banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . . . 63
- A.4 Cl-grafeno (B), HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. 64
- A.5 Cl-grafeno (B), LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. 64

- A.6 Cl-grafeno (B), banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . . . 64
- A.7 Br-grafeno (B), HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. 65
- A.8 Br-grafeno (B), LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. 65
- A.9 Br-grafeno (B), banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . . . 65
- A.10 I-grafeno (B), HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. 66
- A.11 I-grafeno (B), LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. 66
- A.12 I-grafeno (B), banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . . . 66
- A.13 Cl-grafeno (NB), HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. 67

- A.14 Cl-grafeno (NB), LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. 67
- A.15 Cl-grafeno (NB), banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . . . 67
- A.16 Br-grafeno (NB), HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. 68
- A.17 Br-grafeno (NB), LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. 68
- A.18 Br-grafeno (NB), banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . . . 68
- A.19 I-grafeno (NB), HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. 69
- A.20 I-grafeno (NB), LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. 69
- A.21 I-grafeno (NB), banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . . . 69

- A.22 H,F-grafeno, HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . . . 70
- A.23 H,F-grafeno, LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . . . 70
- A.24 H,F-grafeno, banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . . . 70
- A.25 H,Cl-grafeno, HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . . . 71
- A.26 H,Cl-grafeno, LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . . . 71
- A.27 H,Cl-grafeno, banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . . . 71
- A.28 H,Br-grafeno, HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . . . 72
- A.29 H,Br-grafeno, LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . . . 72

- A.30 H,Br-grafeno, banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . . . 72
- A.31 H,I-grafeno, HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . 73
- A.32 H,I-grafeno, LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . 73
- A.33 H,I-grafeno, banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária. . . . . 73

# Introdução

A Física de Superfícies é o campo da Física dedicado ao estudo dos fenômenos que ocorrem na interface entre duas fases distintas em um determinado sistema. O conceito de superfície, no entanto, não é algo trivialmente definido, a menos do caso ideal, onde admite-se que uma superfície é a região que fica exposta em um cristal após a sua divisão em duas partes, considerando-se que os átomos restantes permanecem em suas posições originais. Neste caso, a estrutura da superfície é idêntica à do plano cristalográfico paralelo à mesma na estrutura de *bulk* [1]. Na maioria das situações reais, entretanto, as mudanças provocadas nas configurações estruturais e eletrônicas em regiões próximas à superfície, em relação às apresentadas pelo cristal infinito correspondente, desempenham um papel importante na determinação das propriedades que se deseja investigar, de modo que o modelo ideal é raramente utilizado. É exatamente da dificuldade que existe na identificação do limite até onde os efeitos provocados pela introdução da superfície são relevantes, que surge a dificuldade na definição do que venha a ser uma superfície.

Ressalte-se que os efeitos provocados pela existência de superfícies são importantes não apenas para o estudo das mesmas, pois, uma vez que todo o tipo de contato físico entre dois ou mais constituintes de um sistema se dá, invariavelmente, por meio de suas superfícies. Vale mencionar que uma grande parte das medidas realizadas em experimentos que visam examinar propriedades típicas de *bulk* sofrem inulência desses efeitos. Isto é particularmente relevante quando tais experimentos envolvem a retirada de elétrons da amostra [2]. Deste modo, a compreensão de fenômenos de superfície são de extrema importância, não apenas para a Física, mas também para áreas correlatas, como Química e Engenharia.

Existem atualmente diversas técnicas experimentais para a determinação estrutural de superfícies [3], tanto de forma quantitativa - Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED, da sigla em inglês) [4] e Difração de Raios X [5, 6], por exemplo - quanto qualitativa, o que é o caso da Microscopia de Tunelamento e Varredura (STM, da sigla em inglês) [7]. Esta tarefa, contudo, tem cada vez mais demandado a utilização de cálculos teóricos que sirvam de suporte para a interpretação apropriada dos resultados dos experimentos. Neste aspecto, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, da sigla em inglês) tem um papel crucial, pois fornece meios para que sejam entendidas as mudanças eletrônicas e de energia que estão na base de uma série de fenômenos de superfície. Além disto, em um número muito grande de casos, uma de-

talhada comparação entre resultados teóricos obtidos via DFT e experimentais mostra que os valores encontrados para os parâmetros estruturais dos sistemas estudados apresentam um excelente grau de concordância [8], o que sugere que cálculos através da DFT podem, em alguns casos, substituir a determinação estrutural quantitativa por meio de experimentos [3, 8].

Tão importante quanto a determinação estrutural de superfícies isoladas é o entendimento das formas como estas interagem com átomos e moléculas. O processo no qual moléculas ou átomos são fixados à superfície de uma outra substância recebe o nome de *adsorção* [9]. A catálise heterogênea e o crescimento de cristais são exemplos de situações práticas onde o mecanismo da adsorção possui um papel determinante. Além disto, a possibilidade da modificação controlada de propriedades estruturais e eletrônicas, em diversos materiais, através da adsorção de espécies químicas variadas, torna este processo particularmente interessante para a fabricação de dispositivos eletrônicos. À medida em que a demanda por dispositivos cada vez menores cresce, aumenta também a preocupação em relação aos limites da atual tecnologia baseada no silício [10], o que tem motivado a busca por outras alternativas [11, 12, 13]. Neste contexto, a idéia da utilização do fenômeno da adsorção como uma ferramenta para a manipulação das características de materiais cujo comportamento já é conhecido passa a representar um possível caminho para a solução deste problema [14]. Dentro desta proposta, um material que vem recebendo especial atenção nos últimos anos é o *grafeno*.

Grafeno é o nome dado à estrutura bidimensional formada por átomos de carbono dispostos em um arranjo do tipo “honey-comb”. É um material que apresenta propriedades mecânicas e eletrônicas surpreendentes [15, 16, 17, 18]. O grafeno é um semicondutor de *gap* zero, com uma excelente mobilidade eletrônica, o que o torna um potencial candidato para ser empregado na construção de dispositivos eletrônicos que podem ser utilizados como uma alternativa à atual tecnologia do silício. Embora o grafeno tenha sido alvo de estudos desde bastante tempo [19, 20, 21], sua obtenção experimental foi conseguida apenas recentemente [22]. Desde então, uma ampla gama de propriedades deste material têm sido investigadas, e a idéia do estudo das modificações estruturais e eletrônicas induzidas nele pelo seu corte em *nano-ribbons* [23, 24] e também pela adsorção de átomos [25, 26] e de moléculas [27, 28, 29] logo se revestiu de profundo interesse, o que tem sido motivado tanto por razões acadêmicas quanto tecnológicas [15, 25, 26, 30, 31].

Um caso interessante é o do *grafano* [32], que resulta do processo de exposição de uma única camada de grafeno a um plasma de hidrogênio [33]. Nesta estrutura, cada átomo de carbono da folha de grafeno original efetua uma ligação adicional com um átomo de hidrogênio, de uma maneira alternada. A formação dessa ligação desencadeia uma transição  $sp^2$ - $sp^3$  para os orbitais dos átomos de carbono, fazendo com que a estrutura, antes planar, adquira uma configuração em ziguezague e dando origem a um *band gap* (segundo um cálculo utilizando a aproximação do Gradiente Generalizado) de aproximadamente 3.5 eV [32].

Semelhantemente, estruturas com a presença de lítio [34, 35, 36] e de outros átomos alcalinos [35, 36], adsorvidos em ambos os lados da folha de grafeno, também têm sido consideradas. Os resultados encontrados nestas referências mostram que o comportamento destes sistemas é bastante diferente daquele apresentado pelo grafano. Em um estudo recente [37], foi citado que espécies químicas tais como  $F_2$ , HF e HCl podem ser utilizadas para se conseguir uma cobertura completa do grafeno, e, mais ainda, que as estruturas formadas apresentam baixo nível de desordem, alta estabilidade e *band gaps* em torno de 3 eV. A fluorinação de folhas de grafeno foi obtida experimentalmente [38], e, em um estudo teórico [39], foi mostrado que as propriedades eletrônicas dos sistemas contendo folhas de grafeno dopadas com flúor dependem fortemente da forma pela qual o processo de doping é conduzido. A adsorção de átomos halogenios sobre folhas de grafeno foi também investigada por Klintenberg et al. [36].

Esta dissertação trata da investigação, através de simulações computacionais utilizando a Teoria do Funcional da Densidade, das modificações estruturais e eletrônicas induzidas em uma folha de grafeno mediante a adsorção de hidrogênio, lítio, sódio, potássio, rubídio, flúor, cloro, bromo e iodo. Os capítulos 1 e 2 introduzem os principais aspectos teóricos envolvidos na realização deste trabalho. O capítulo 3 contém informações a respeito dos valores utilizados para os parâmetros que governam as simulações. Os resultados e conclusões são apresentados nos capítulos 4 e 5, respectivamente.

# Fundamentação Teórica - Parte I

## Teoria do Funcional da Densidade - DFT

O estudo de sistemas físicos multi-eletrônicos é, sem dúvida, uma tarefa bastante complexa. A principal dificuldade surge do fato de que a existência da interação entre os elétrons produz um acoplamento entre as coordenadas dos mesmos, o que impossibilita a utilização dos métodos tradicionais para a solução da equação de Schrödinger. Vários métodos aproximados foram desenvolvidos e têm fornecido meios para a obtenção de soluções com um grau razoável de precisão para uma ampla gama de sistemas. Contudo, devido às simplificações introduzidas na utilização de algumas dessas técnicas - no modelo Hartree-Fock [40], por exemplo, não é levada em conta a energia de correlação - os resultados encontrados apresentam, em um número também grande de casos, desvios apreciáveis em relação aos obtidos experimentalmente. É neste contexto que surge a Teoria do Funcional da Densidade - DFT, da sigla em inglês para *Density Functional Theory*. A DFT é um método extremamente eficiente que permite a descrição das propriedades do estado fundamental de metais, semicondutores e isolantes. Trata-se não apenas de uma nova maneira de resolver a equação de Schrödinger ou de ajustar parâmetros de modo a serem reproduzidos resultados experimentais: a DFT fornece uma maneira completamente diferente e formalmente rigorosa de tratar qualquer problema envolvendo interações, através do mapeamento do problema original em um outro equivalente, mas sem interação, o qual, pelo menos em princípio, é mais fácil de ser resolvido. Esta metodologia tem sido utilizada em diversos campos da Física e no tratamento de inúmeros problemas, sendo a determinação da estrutura eletrônica do estado fundamental dos sistemas citados a aplicação mais comum. Será feita, a seguir, uma discussão dos principais aspectos desta teoria, com uma abordagem muito próxima à encontrada na referência [41].

### 1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Considere um sistema de muitas partículas interagentes. Uma vez que, em geral, são conhecidas as formas para as energias cinética e de interação entre estas partículas, é esperado que o potencial externo ao qual este sistema está submetido determina todas as suas propriedades. O primeiro teorema de Hohenberg - Kohn [42] estabelece que a densidade exata

$n(\vec{r}) = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Psi \rangle$ , onde  $\Psi$  é o estado fundamental, também caracteriza univocamente o sistema.

### 1.1.1 Teorema 1: Hohenberg-Kohn

**Teorema 1** (Hohenberg - Kohn). *O valor esperado de qualquer observável  $\hat{O}$ , tomado no estado fundamental, é um funcional único da densidade exata do sistema quando este se encontra no estado fundamental:*

$$O = O[n] = \langle \Psi[n] | \hat{O} | \Psi[n] \rangle$$

*Prova:* Considere um sistema estacionário e não-relativístico de muitos férmions, caracterizado, de uma maneira geral, pelo hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W}, \quad (1.1)$$

onde  $\hat{T}$ ,  $\hat{V}$  e  $\hat{W}$  correspondem à energia cinética, ao potencial externo ao qual o sistema está sujeito e ao potencial de interação entre os pares de partículas, respectivamente. Por simplicidade, será considerado apenas o caso em que todos os termos do hamiltoniano são independentes dos *spins*. Suponha-se que seja conhecida a interação entre pares de partículas, mas que o sistema seja exposto a diferentes potenciais externos. Seja  $\mathbf{V}$  o conjunto dos potenciais (locais) de uma partícula com a propriedade de que a solução de cada problema de autovalor

$$\hat{H} | \Phi \rangle = (\hat{T} + \hat{V} + \hat{W}) | \Phi \rangle = E | \Phi \rangle, \hat{V} \in \mathbf{V} \quad (1.2)$$

forneça um estado fundamental *não-degenerado* para um sistema contendo  $N$  férmions:

$$\hat{H} | \Psi \rangle = E_{gs} | \Psi \rangle \quad (1.3)$$

Seja, agora,  $\Psi$  o conjunto de todos os estados fundamentais obtidos através da solução da (1.2) para cada  $\hat{V} \in \mathbf{V}$ . Tem-se, assim, que as soluções da equação de Schrödinger para cada potencial de uma partícula definem uma transformação de  $\mathbf{V}$  em  $\Psi$ ,

$$C : \mathbf{V} \rightarrow \Psi, \quad (1.4)$$

a qual é sobrejetora, uma vez que a cada elemento do conjunto  $\Psi$  corresponde, por construção, pelo menos um elemento de  $\mathbf{V}$ . Calculem-se, agora, as densidades  $n(\vec{r})$  associadas a cada  $|\Psi\rangle \in$

$\Psi$ :

$$\begin{aligned}
 n(\vec{r}) &= \langle \Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi \rangle \\
 &= \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Psi \rangle \\
 &= \sum_{i=1}^N \langle \Psi | \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Psi \rangle.
 \end{aligned} \tag{1.5}$$

Esta expressão é facilmente reduzida a

$$n(\vec{r}) = N \sum_{\alpha} \int dx_2 \dots \int dx_N |\Psi(\vec{r}, x_2, \dots, x_N)|^2, \tag{1.6}$$

estabelecendo, assim, um segundo mapeamento, obviamente subjetor, de  $\Psi$  em  $\mathcal{N}$ :

$$D : \Psi \rightarrow \mathcal{N}, \tag{1.7}$$

sendo  $\mathcal{N}$  o conjunto de todas as densidades  $n(\vec{r})$  obtidas através da equação (1.6). Resta, agora, provar que as aplicações (1.4) e (1.7) são também injetoras.

Como apenas têm significado físico as diferenças de potencial, considera-se que dois potenciais são equivalentes se e somente se eles diferem por uma constante aditiva. Sejam  $\hat{V}, \hat{V}' \in \mathbf{V}$  tais que

$$\hat{V} \neq \hat{V}' + \text{constante}. \tag{1.8}$$

Para mostrar a injetividade da aplicação (1.4) é necessário mostrar que os diferentes vetores do estado fundamental  $|\Psi\rangle$  e  $|\Psi'\rangle$  associados, por meio da solução da (1.3), a  $\hat{V}$  e  $\hat{V}'$ , respectivamente, são diferentes. Tem-se, por construção,

$$(\hat{T} + \hat{V} + \hat{W}) |\Psi\rangle = E_{gs} |\Psi\rangle \tag{1.9}$$

e

$$(\hat{T} + \hat{V}' + \hat{W}) |\Psi'\rangle = E'_{gs} |\Psi'\rangle \tag{1.10}$$

Supondo  $|\Psi'\rangle = |\Psi\rangle$  e subtraindo (1.10) de (1.9), fica-se com:

$$(\hat{V} - \hat{V}') |\Psi\rangle = (E_{gs} - E'_{gs}) |\Psi\rangle. \tag{1.11}$$

Para potenciais “bem comportados”, a equação (1.11) leva a

$$\hat{V} = \hat{V}' + \text{constante}, \quad (1.12)$$

uma vez que o potencial é um operador multiplicativo. Esse resultado, contudo, contradiz a equação (1.8). Assim, a aplicação (1.4) é injetiva. Como ela também é subjetiva, temos:

$$\hat{V} \neq \hat{V}' + \text{constante} \iff |\Psi\rangle \neq |\Psi'\rangle,$$

e a aplicação (1.4) é, portanto, bijetiva, admitindo a inversa

$$C^{-1} : |\Psi[n]\rangle \mapsto v(\vec{r}). \quad (1.13)$$

Para demonstrar o caráter injetivo da aplicação (1.7), considere-se o autovalor de energia  $E_{gs}$  do hamiltoniano  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W}$ , tomado no estado fundamental  $|\Psi\rangle \in \Psi$  associado também ao potencial  $\hat{V}$ . Da equação (1.3), considerando o autoestado normalizado, temos:

$$E_{gs} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (1.14)$$

Do princípio de Rayleigh-Ritz [43], tem-se, para qualquer  $|\Psi'\rangle \neq |\Psi\rangle$ :

$$E_{gs} < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \quad (1.15)$$

Definindo  $\hat{H} \equiv \hat{T} + \hat{V}' + \hat{W}$ , com  $\hat{V}' \in \mathbf{V}$ , a equação (1.15) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} E_{gs} &< \langle \Psi' | \hat{H}' - \hat{V}' + \hat{V} | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_{gs} + \int d^3r \Psi'^*(\vec{r}) [\mathfrak{v}(\vec{r}) - \mathfrak{v}'(\vec{r})] \Psi'(\vec{r}) \\ &= E'_{gs} + \int d^3r \Psi'^*(\vec{r}) \Psi'(\vec{r}) [\mathfrak{v}(\vec{r}) - \mathfrak{v}'(\vec{r})] \\ &= E'_{gs} + \int d^3r |\Psi'(\vec{r})|^2 [\mathfrak{v}(\vec{r}) - \mathfrak{v}'(\vec{r})], \end{aligned}$$

onde  $|\Psi'\rangle \neq |\Psi\rangle$  foi escolhido como o estado fundamental pertencente a  $\Psi$  que é associado a  $\hat{V}'$ , de tal modo que

$$E'_{gs} \equiv \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle, \quad (1.16)$$

Assim,

$$E_{gs} < E'_{gs} + \int n'(\vec{r})[\mathfrak{v}(\vec{r}) - \mathfrak{v}'(\vec{r})]d^3r. \quad (1.17)$$

De maneira análoga, partindo de  $E'_{gs}$ , chegamos a

$$E'_{gs} < E_{gs} - \int n(\vec{r})[\mathfrak{v}(\vec{r}) - \mathfrak{v}'(\vec{r})]d^3r. \quad (1.18)$$

Somando as equações (1.17) e (1.18) e rearrumando os termos resultantes, encontra-se:

$$E_{gs} + E'_{gs} < E_{gs} + E'_{gs} \int [n'(\vec{r}) - n(\vec{r})][\mathfrak{v}(\vec{r}) - \mathfrak{v}'(\vec{r})]d^3r$$

Supondo, agora,  $n'(\vec{r}) = n(\vec{r})$ , a última equação nos conduz a

$$E_{gs} + E'_{gs} < E_{gs} + E'_{gs},$$

o que é um absurdo. Portanto, diferentes autoestados  $|\Psi\rangle \in \Psi$  estão associadas a diferentes densidades  $n(\vec{r}) \in \mathcal{N}$ , o que estabelece o caráter injetivo da aplicação (1.7). Como esta também é, subjetiva, temos que ela é bijetiva,

$$|\Psi\rangle \neq |\Psi'\rangle \iff n(\vec{r}) \neq n'(\vec{r}),$$

e, portanto, inversível, definindo a aplicação

$$D^{-1} : n(\vec{r}) \mapsto |\Psi[n]\rangle. \quad (1.19)$$

Assim, o valor esperado  $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$  de qualquer observável  $\hat{O}$ , onde  $|\Psi\rangle$  é o estado fundamental do sistema, é um funcional único da densidade exata do sistema no estado fundamental:

$$O = O[n] = \langle \Psi[n] | \hat{O} | \Psi[n] \rangle. \quad (1.20)$$

□

Note-se que, compondo as (1.4) e (1.7), definimos também a aplicação

$$(CD) : \mathbf{V} \rightarrow \mathcal{N}, \quad (1.21)$$

a qual, obviamente, é bijetora, com inversa

$$(CD)^{-1} : n(\vec{r}) \mapsto v(\vec{r}), \quad (1.22)$$

Isto significa que, uma vez conhecida a densidade exata do sistema no estado fundamental, também é conhecido o potencial externo  $v(\vec{r})$  ao qual ele está submetido, a menos de uma constante aditiva. Como a energia cinética e o potencial de interação entre as partículas são grandezas supostamente conhecidas, o primeiro teorema de Hohenberg - Kohn estabelece que o conhecimento da densidade exata no estado fundamental é suficiente para o conhecimento do hamiltoniano do sistema.

Considere-se, agora, um sistema submetido ao potencial externo  $\hat{V}_0$ . O valor esperado da energia desse sistema no estado cuja densidade é  $n$  é dado por:

$$E_{v_0}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}_0 | \Psi[n] \rangle, \quad (1.23)$$

onde os estados  $|\Psi[n]\rangle$  são gerados, através da aplicação (1.19), a partir das densidades  $n \in \mathcal{N}$ . As (1.21) e (1.22) garantem a existência de um sistema cuja densidade exata no estado fundamental está associada univocamente (a menos de uma constante aditiva) a  $\hat{V}_0$ , i.e., podemos afirmar que  $\hat{V}_0$  é o potencial externo de um sistema específico com densidade exata no estado fundamental  $n_0$  e energia, também no estado fundamental,  $E_0$ . Vejamos o que diz o segundo teorema de Hohenberg - Kohn:

### 1.1.2 Teorema 2: Princípio Variacional

**Teorema 2** (Princípio Variacional). *A densidade exata do sistema no estado fundamental é aquela que minimiza a energia total (1.23).*

*Prova:* Como  $E_0$  é a energia do estado fundamental do sistema submetido ao potencial  $\hat{V}_0$ , tem-se:

$$E_0 = E_{v_0}[n_0] \quad (1.24)$$

Segue-se, do princípio de Rayleigh-Ritz, que:

$$E_0 < E_{v_0}[n], \text{ para } n \neq n_0, \quad (1.25)$$

Portanto, a densidade exata do sistema no estado fundamental pode ser determinada pela minimização do funcional  $E_{v_0}[n]$ ,

$$E_0 = \min_{n \in \mathcal{N}} E_{v_0}[n], \quad (1.26)$$

□

Defina-se então o seguinte funcional:

$$F_{HK}[n] \equiv \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle. \quad (1.27)$$

Pode-se, assim, escrever a equação (1.23) como

$$E_{v_0}[n] = F_{HK}[n] + \int d^3r v_0(\vec{r})n(\vec{r}). \quad (1.28)$$

Observe que  $F_{HK}[n]$  não depende do potencial  $\hat{V}_0$ . Para átomos, moléculas e sólidos,  $\hat{W}$  é a repulsão coulombiana entre os elétrons. Em todos esses casos, portanto,  $F_{HK}[n]$  é exatamente o mesmo, sendo, por isso, dito um funcional *universal*.

## 1.2 A Questão das $v$ - e $N$ - Representatividades

Diz-se que a função densidade  $n(\vec{r})$  é  $v$ -representável se ela é a densidade do autoestado fundamental de um hamiltoniano da forma da equação (1.1) para algum potencial local externo  $v(\vec{r})$ . Com esta definição, o enunciado do primeiro teorema de Hohenberg-Kohn deve ser reformulado, pois, da maneira como foi estabelecido, é válido apenas para densidades  $v$ -representáveis, uma vez que é a aplicação (1.21) que possibilita a determinação das propriedades de um determinado estado fundamental a partir da densidade a ele associada. Isto significa que os funcionais  $F_{HK}[n]$  (1.27) e  $E_{v_0}[n]$  (1.28) são definidos apenas para densidades  $v$ -representáveis. Observe-se também que, para que seja realizada a minimização da energia conforme a equação (1.26), é necessário utilizar densidades “tentativas”, “bem comportadas”, pertencentes à vizinhança da densidade mínima. Portanto, não apenas a densidade do estado fundamental necessita ser  $v$ -representável, mas também todas as densidades tentativas na sua vizinhança. Como acredita-se na validade da equação de Schrödinger, todas as densidades que ocorrem na natureza devem ser  $v$ -representáveis. Contudo, como a minimização de um funcional é um processo matemático, não necessariamente o são as densidades tentativas utilizadas. Surgem, então, duas perguntas, definindo o chamado *problema da  $v$ -representatividade*

- Dada uma função arbitrária, passível de ser utilizada como densidade tentativa, é possível garantir que esta é  $v$ -representável?
- Caso não seja possível, o que acontece então?

A resposta para o primeiro item é não [44, 45], e, portanto, nem sempre é possível aplicar a equação (1.26), e as condições para que uma determinada função seja  $v$ -representável ainda são desconhecidas. Entretanto, mostra-se [46] que é possível formular a DFT de modo a exigir que a densidade satisfaça, tanto nos funcionais quanto na aplicação do princípio variacional, uma

outra condição, a  $N$ -representatividade. Diz-se que a função  $n(\vec{r})$  é  $N$ -representável se ela pode ser escrita na forma

$$n(\vec{r}) = N \int dx_2 \dots \int dx_N |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (1.29)$$

para alguma função antissimétrica  $\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, x_N)$ . Uma vez que a  $N$ -representatividade é uma condição necessária para a  $v$ -representatividade, tem-se que esta formulação exige condições mais fracas que a primeira. De fato, qualquer densidade bem-comportada satisfaz a condição de  $N$ -representatividade [45, 47]. O estado fundamental do hamiltoniano (1.1) associado a uma densidade  $n(\vec{r})$   $N$ -representável que também é  $v$ -representável, é denominado de *estado puro  $v$ -representável*. Se o hamiltoniano contendo  $n(\vec{r})$  não apresenta termos de interação, diz-se que a densidade representa um *estado puro não-interagente  $v$ -representável*.

### 1.3 Equações de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg-Kohn garantem a possibilidade da determinação da densidade exata do estado fundamental de um dado sistema de partículas interagentes por meio da minimização explícita do funcional energia total com respeito à densidade. Esta, no entanto, não tem se mostrado melhor maneira de atacar o problema. Dentre várias alternativas, a mais popular é conhecida como *cálculo/esquema/método de Kohn-Sham* [48]. Neste método, ao invés de ser realizada uma variação direta com relação à densidade, é introduzida uma “visão orbital”, i.e., a descrição é feita em termos de um tipo especial de funções de onda de uma partícula - os *orbitais de Kohn-Sham*, fazendo com que a DFT, apesar de descrever efeitos oriundos das interações entre os componentes do sistema - termos de troca e correlação, assumam a forma de uma teoria de partículas não-interagentes.

A idéia básica do cálculo de Kohn-Sham é a resolução do problema original de  $N$  partículas interagentes pelo mapeamento deste em um problema auxiliar, com o mesmo número de partículas, mas sem interações. Supõe-se que as partículas do sistema auxiliar estão expostas a um determinado potencial local de uma partícula  $v_s(\vec{r})$ , escolhido de tal modo que a sua densidade exata  $n_s(\vec{r})$  no estado fundamental seja igual à densidade exata  $n(\vec{r})$  do sistema original também no estado fundamental. Esta seção será dedicada à investigação de como isto é possível. Por simplicidade, desprezar-se-á, durante toda a discussão seguinte, os graus de liberdade de spin e trabalhar-se-á apenas com densidades  $v$ -representáveis.

Considere-se o sistema auxiliar. Como, neste caso, não existem interações, o hamiltoniano é

$$\hat{H}_S = \hat{T} + \hat{V}_S, \quad (1.30)$$

onde  $\hat{V}_S$  representa o potencial local de uma partícula. Dos resultados obtidos na seção anterior, existe e é único o funcional

$$E_S[n] = T_S[n] + \int d^3r v_S(\vec{r})n(\vec{r}), \quad (1.31)$$

onde  $T_S[n]$  é o funcional universal energia cinética do sistema não interagente (obtido da expressão (1.27) com  $\hat{W}$  sendo o operador nulo), tal que a equação variacional  $\delta E_S[n] = 0$  permite a determinação de  $n_S(\vec{r})$ .

Se o autoestado de  $\hat{H}_S$  for não-degenerado,  $n_S(\vec{r})$  é dada por

$$n_S(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2,$$

em termos dos  $N$  orbitais mais baixos de uma partícula obtidos a partir da solução da equação de Schrödinger

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_S(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}); \quad \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \dots, \quad (1.32)$$

uma vez que o problema auxiliar é separável. Por suposição, no entanto,  $n_S(\vec{r}) = n(\vec{r})$ , o que nos permite escrever

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2. \quad (1.33)$$

Segue-se, do primeiro teorema de Kohn-Sham, que o potencial  $v_S(\vec{r})$  que gera, via as equações (1.32) e (1.33), a densidade  $n(\vec{r})$  é único. Portanto, os orbitais  $\varphi_i(\vec{r})$  são funcionais únicos da densidade:

$$\varphi_i(\vec{r}) = \varphi_i([n]; \vec{r}), \quad (1.34)$$

também o sendo o funcional

$$T_S[n] = \sum_{i=1}^N \int d^3r \varphi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi_i(\vec{r}). \quad (1.35)$$

Consideremos agora um sistema interagente com densidade exata no estado fundamental  $n_0(\vec{r})$  e exposto a um potencial externo  $v_0(\vec{r})$ . A discussão feita até este ponto permite afirmar que, *caso exista*, é único o potencial auxiliar  $v_{S,0}(\vec{r})$  que gera  $n_0(\vec{r})$  via

$$n_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_{i,0}(\vec{r})|^2. \quad (1.36)$$

e

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{S,0}(\vec{r})\right)\varphi_{i,0}(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_{i,0}(\vec{r}); \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \dots \quad (1.37)$$

A questão que surge agora é: assumindo a sua existência, como determinar o potencial auxiliar  $v_{S,0}(\vec{r})$ ? Proceda-se à sua elucidação.

Fazendo a adição e a subtração, na equação (1.28), do termo de Hartree [49],

$$-\frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' n(\vec{r})w(\vec{r}, \vec{r}')n(\vec{r}') \quad (1.38)$$

e da quantidade  $T_S[n]$ , fica-se com:

$$\begin{aligned} E_{v_0}[n] &= T_S[n] + \int d^3r v_0(\vec{r})n(\vec{r}) + \\ &+ \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' n(\vec{r})w(\vec{r}, \vec{r}')n(\vec{r}') + E_{xc}[n], \end{aligned} \quad (1.39)$$

onde  $E_{xc}[n]$  é o funcional energia de troca e correlação, definido como sendo

$$\begin{aligned} E_{xc}[n] &\equiv F_{HK}[n] - T_S[n] + \\ &- \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' n(\vec{r})w(\vec{r}, \vec{r}')n(\vec{r}') \end{aligned} \quad (1.40)$$

Das equações (1.24)e (1.26):

$$\delta E_{v_0}[n]_{n=n_0} = E_{v_0}[n_0 + \delta n] - E_{v_0}[n_0] = 0,$$

o que, levado à equação (1.39), fornece:

$$\begin{aligned} 0 &= \delta T_S + \int d^3r \delta n(\vec{r})[v_0(\vec{r}) + \\ &+ \int w(\vec{r}, \vec{r}')n(\vec{r}')d^3r' + v_{xc}([n_0]; \vec{r})], \end{aligned} \quad (1.41)$$

onde  $v_{xc}([n_0]; \vec{r})$  é o potencial de troca e correlação,

$$v_{xc}([n_0], \vec{r}) \equiv \lim_{n \rightarrow n_0} \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (1.42)$$

Utiliza-se, para escrever a equação (1.41) em termos da equação (1.42), a relação

$$F[f + \delta f] - F[f] = \int d\tau \frac{\delta F}{\delta f(\tau)} \delta f(\tau), \quad (1.43)$$

onde termos de segunda ordem em  $\delta f(\tau)$  devem ser desprezados, o que define a derivada do

funcional  $F[f(\tau)]$  em relação ao seu argumento, a função  $f(\tau)$ . Assumindo que cada função  $[n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r})]$  na vizinhança da densidade  $n_0(\vec{r})$  é um estado puro v-representável por algum potencial  $[\nu_{S,0}(\vec{r}) + \delta \nu(\vec{r})]$ , a aplicação (1.4) nos permite utilizar a equação (1.35) para escrever, em termos das variações dos orbitais da equação (1.34),

$$\delta T_S = \sum_{i=1}^N \int d^3 r \left[ \delta \varphi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi_{i,0}(\vec{r}) + \varphi_{i,0}^*(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \delta \varphi_i(\vec{r}) \right]. \quad (1.44)$$

Contudo, o teorema de Green [50] diz que :

$$\int (\phi \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \phi) d^3 r = \oint_S \left[ \phi \frac{\delta \psi}{\delta n} - \psi \frac{\delta \phi}{\delta n} \right] da, \quad (1.45)$$

onde  $\frac{\delta}{\delta n}$ , neste caso, representa a projeção do gradiente das funções na direção da normal à superfície  $S$ . Supondo que os orbitais e suas derivadas sejam funções “bem comportadas” e admitindo condições de Dirichlet (ou Neumann) pode-se, utilizando a equação (1.45) com  $\phi \equiv \varphi_{i,0}^*(\vec{r})$ ,  $\psi \equiv \delta \varphi_i(\vec{r})$ , escrever:

$$\int \varphi_{i,0}^*(\vec{r}) \nabla^2 \delta \varphi_i(\vec{r}) d^3 r = \int \delta \varphi_i(\vec{r}) \nabla^2 \varphi_{i,0}^*(\vec{r}) d^3 r,$$

e, assim,

$$\int \varphi_{i,0}^*(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \delta \varphi_i(\vec{r}) d^3 r = \int \delta \varphi_i(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi_{i,0}^*(\vec{r}) d^3 r.$$

Desta forma, pode-se escrever a equação (1.44) como

$$\delta T_S = \sum_{i=1}^N \int d^3 r \left[ \delta \varphi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi_{i,0}(\vec{r}) + \delta \varphi_i(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi_{i,0}^*(\vec{r}) \right] \quad (1.46)$$

Utilizando a equação (1.37), a equação (1.46) fica:

$$\delta T_S = \sum_{i=1}^N \int d^3 r \left[ \delta \varphi_i^*(\vec{r}) (\epsilon_i - \nu_{S,0}(\vec{r})) \varphi_{i,0}(\vec{r}) + \delta \varphi_i(\vec{r}) (\epsilon_i - \nu_{S,0}(\vec{r})) \varphi_{i,0}^*(\vec{r}) \right], \quad (1.47)$$

Contudo, desprezando termos de ordem maior ou igual a 2 em  $\delta\varphi_i(\vec{r})$ ,

$$\begin{aligned}\delta|\varphi_i(\vec{r})|^2 &= |\varphi_{i,0}(\vec{r}) + \delta\varphi_{i,0}(\vec{r})|^2 - |\varphi_i(\vec{r})|^2 \\ &= \varphi_{i,0}^*(\vec{r})\delta\varphi_i(\vec{r}) + \varphi_{i,0}(\vec{r})\delta\varphi_i^*(\vec{r}),\end{aligned}$$

e a (1.47) pode ser reescrita como:

$$\delta T_S = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int d^3 r \delta|\varphi_i(\vec{r})|^2 - \sum_{i=1}^N \int d^3 r v_{S,0}(\vec{r}) \delta|\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.48)$$

Supondo tanto  $\varphi_{i,0}(\vec{r})$  quanto  $[\varphi_{i,0}(\vec{r}) + \delta\varphi_i(\vec{r})]$  normalizados, o primeiro termo da equação (1.48) se anula. Fica-se, assim, com:

$$\begin{aligned}\delta T_S &= - \sum_{i=1}^N \int d^3 r v_{S,0}(\vec{r}) \delta|\varphi_i(\vec{r})|^2 \\ &= - \int d^3 r v_{S,0}(\vec{r}) \delta \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2,\end{aligned}$$

o que, levando em conta a equação (1.33), fornece:

$$\delta T_S = - \int d^3 r v_{S,0}(\vec{r}) \delta n(\vec{r}). \quad (1.49)$$

Substituindo a equação (1.49) na equação (1.41):

$$\begin{aligned}0 &= \int d^3 r \delta n(\vec{r}) [-v_{S,0}(\vec{r}) + v_0(\vec{r}) + \\ &+ \int w(\vec{r}, \vec{r}') n_0(\vec{r}') d^3 r' + v_{xc}([n_0]; \vec{r})],\end{aligned} \quad (1.50)$$

Como este resultado vale para qualquer volume, chega-se, finalmente, a

$$v_{S,0}(\vec{r}) = v_0(\vec{r}) + \int w(\vec{r}, \vec{r}') n_0(\vec{r}') d^3 r' + v_{xc}([n_0]; \vec{r}), \quad (1.51)$$

respondendo, assim, à questão formulada. As equações (1.36), (1.37) e (1.51) representam o que se chama de esquema clássico de Kohn-Sham. Note-se que, como o potencial de uma partícula  $v_0(\vec{r})$  depende da densidade que, por sua vez, somente é conhecida após a solução do problema. Assim, o sistema formado pelas equações (1.36), (1.37) e (1.51) deve ser resolvido de uma maneira *auto-consistente*. Este formalismo vai além da aproximação Hartree-Fock, pois descreve termos de correlação. Além disto, sempre que a hipótese de que cada função  $[n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r})]$  na vizinhança da densidade  $n_0(\vec{r})$  é um estado puro  $v$ -representável puder ser

verificada, o esquema de Kohn-Sham representa um cálculo exato.

## 1.4 Aproximações Para o Potencial de Troca e Correlação

### 1.4.1 Aproximação da Densidade Local de Kohn-Sham - LDA

As equações de Kohn-Sham fornecem um método auto-consistente para o cálculo da densidade de carga exata para o estado fundamental de um sistema de partículas interagentes. A análise das equações (1.36), (1.37) e (1.51) mostra que, em princípio, para que a aplicação do método seja possível, é suficiente fornecer o potencial de troca e correlação dado pela equação (1.42), ou, equivalentemente, o funcional energia de troca e correlação na forma da equação (1.40), uma vez que os termos restantes são supostos como dados. Observe-se, contudo, que não foi necessária, para a obtenção tanto dos teoremas de Hohenberg-Kohn quanto das equações de Kohn-Sham, a especificação da forma do funcional universal, dado pela equação (1.27), ou, de forma equivalente, do funcional energia de troca e correlação e, conseqüentemente, do potencial de troca e correlação. Infelizmente, as formas dessas grandezas não são, em geral, conhecidas, o que introduz uma dificuldade para a utilização da metodologia de Kohn-Sham. Para contornar essa dificuldade foram desenvolvidas aproximações para estes termos, dentre as quais as mais simples, as *aproximações de densidade local* - LDA, mais precisamente a *aproximação da densidade local de Kohn-Sham* (KS-LDA) [48], será tratada, de um ponto de vista qualitativo, nesta seção. Não serão considerados sistemas com polarização de spin.

Na KS-LDA, o funcional energia de troca e correlação, dado pela equação (1.40), é escrito como:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n)d^3r, \quad (1.52)$$

onde  $\epsilon_{xc}(n)$  é a energia de troca e correlação, por partícula, de um gás uniforme de elétrons de densidade  $n$  [46]. Das equações (1.42), (1.43) e (1.52) tem-se que o potencial de troca e correlação para esta aproximação é:

$$v_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) + n(\vec{r})\frac{\partial\epsilon_{xc}(n)}{\partial n} \quad (1.53)$$

A solução auto-consistente do sistema das equações (1.36), (1.37) e (1.51), utilizando o potencial de troca e correlação na forma da equação (1.53), representa a chamada *aproximação da densidade local de Kohn-Sham* (KS-LDA). Devido ao grande uso desta aproximação, em relação às demais aproximações de densidade local, a KS-LDA é comumente chamada apenas de *método LDA*. A função  $\epsilon_{xc}(n)$  é dividida em uma soma de dois termos, o de troca  $\epsilon_x(n)$  e o

de correlação  $\epsilon_c(n)$ :

$$\epsilon_{xc}(n) = \epsilon_x(n) + \epsilon_c(n). \quad (1.54)$$

Destes termos, o de troca é conhecido [46],

$$\epsilon_x(n) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n(\vec{r})^{\frac{1}{3}}, \quad (1.55)$$

enquanto que, para o termo de correlação, não existem expressões analíticas, a não ser para os limites de alta e baixa densidades [46].

O método LDA, quando aplicado a sistemas cujas distribuições eletrônicas não são uniformes, pode ser interpretado da seguinte maneira: divide-se o sistema não-uniforme em partes infinitesimais, cada uma contendo  $n(\vec{r})d^3\vec{r}$  elétrons. Considerando como uniforme a distribuição dos elétrons no interior dos elementos de volume, são utilizados, nestas pequenas porções da distribuição total, os resultados obtidos para um gás de elétrons uniforme. A equação (1.52) representa, assim, a soma das contribuições  $n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n)d^3r$  de cada elemento de volume. É de se esperar, portanto, que esta aproximação seja apenas aplicável a sistemas cuja densidade eletrônica varie lentamente, não sendo possível utilizá-la para a descrição das propriedades de átomos, moléculas ou sólidos, onde a densidade eletrônica, em geral, não varia de maneira lenta. Contudo, devido à grande concordância numérica obtida entre os resultados experimentais e os calculados através desta aproximação para tais sistemas, estes cálculos são frequentemente considerados como válidos.

#### 1.4.2 Aproximações de Expansão em Gradientes - GEA

Na grande maioria dos problemas envolvendo sistemas físicos reais infelizmente não se pode contar com distribuições de carga homogêneas. Desse modo, é essencial a busca por outras aproximações para o termo de troca e correlação que, ao contrário da aproximação LDA, levem em conta a possibilidade da existência da inomogeneidade na densidade de carga. Em outras palavras, é necessário encontrar aproximações para este termo que reflitam, de alguma forma, efeitos da variação da densidade eletrônica nas vizinhanças de cada ponto. Deste modo, é natural que, como uma primeira alternativa, tenha-se tentado acrescentar correções baseadas na adição de termos envolvendo o módulo do gradiente e o laplaciano da densidade (e/ou potências destes) à aproximação LDA. Aproximações desta natureza, já discutidas no trabalho Kohn e Sham [48], são chamadas de *Aproximações de Expansão em Gradientes* - (GEA, da sigla em inglês).

Ao contrário do que se imaginava, estas correções conduziram, muitas vezes, a resultados

ainda piores que os alcançados através da LDA. Além disto, correções além das de primeira ordem [40] são de tratamento bastante complexo. Esses fatores fizeram com que a utilização das GEA's se tornasse uma tarefa quase sempre árdua, o que motivou a busca por outros métodos, como, por exemplo, as *Aproximações do Gradiente Generalizado* - (GGA, da sigla em inglês), que serão discutidas na próxima seção.

### 1.4.3 Aproximações do Gradiente Generalizado - GGA

Foi apenas a partir da década de 80 que começaram a surgir as aproximações chamadas de *Aproximações do Gradiente Generalizado* - GGA [51, 52, 53, 54, 55, 56]. Estas aproximações são baseadas na expressão da energia de troca e correlação como um funcional tanto da densidade eletrônica quanto do seu gradiente:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d^3 r. \quad (1.56)$$

A função  $f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$  na expressão (1.56) pode ser parametrizada de diferentes maneiras e não necessariamente precisa ser expressa na forma de uma expansão em gradientes. Uma das parametrizações mais utilizadas atualmente é a proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [57].

## Fundamentação Teórica - Parte II

### 2.1 Cálculo da Energia de Adsorção

Consideremos o problema da adsorção de  $N$  espécies químicas,  $ad_i$ , com  $i = 1, 2, \dots, N$ , sobre um substrato genérico,  $Subs$ , formado por  $M$  espécies químicas,  $A_j$ , com  $j = 1, 2, \dots, M$ . Para o sistema  $S \equiv ad_1, ad_2, \dots, ad_N - Subs$ , resultante da adsorção das espécies químicas  $ad_i$  sobre o substrato, a energia de adsorção,  $E_{ad}$ , é usualmente definida como

$$E_{ad} = E_S - E_{Subs} - \sum_{i=1}^N n_{ad_i} E_{ad_i}, \quad (2.1)$$

onde  $E_S$ ,  $E_{Subs}$  and  $E_{ad_i}$  são, respectivamente, as energias totais para o sistema  $S$  relaxado, para o substrato isolado e para cada ad-átomo  $ad_i$  isolado em sua configuração de estado fundamental, calculada levando-se em conta a polarização dos *spins*, enquanto  $n_{ad_i}$  é o número de átomos da espécie  $ad_i$  adsorvidos. Contudo, expressando as grandezas  $E_S$  e  $E_{Subs}$  em termos das energias de coesão correspondentes,  $E_{cS}$  e  $E_{cSubs}$ , esta equação pode ser colocada em uma forma mais conveniente. Uma vez que

$$E_S = E_{cS} + \sum_{i=1}^N n_{ad_i} E_{ad_i} + \sum_{j=1}^M n_{A_j} E_{A_j}, \quad (2.2)$$

e

$$E_{Subs} = E_{cSubs} + \sum_{j=1}^M n_{A_j} E_{A_j}, \quad (2.3)$$

onde  $n_{A_j}$  é o número total de átomos da espécie  $A_j$  no substrato,  $E_{A_j}$  é a energia total de um átomo da espécie  $A_j$  isolado em sua configuração de estado fundamental, calculada levando-se em consideração a polarização dos *spins*,  $E_{cS}$  é a energia de coesão do sistema  $S$  relaxado e  $E_{cSubs}$  é a energia de coesão do substrato isolado, chega-se, substituindo as equações (2.2) e (2.3) na equação (2.1), à seguinte expressão:

$$E_{ad} = E_{cS} - E_{cSubs}. \quad (2.4)$$

A expressão (2.4) deixa claro que a energia de adsorção, da forma como é usualmente definida, é, na verdade, uma medida da estabilidade do sistema  $S$  com relação ao substrato isolado. Assim, uma energia de adsorção positiva, calculada a partir desta definição, indica apenas que o sistema considerado é menos estável que o substrato, e não que o sistema em si não é estável. A medida da estabilidade absoluta é, ao invés disto, fornecida pela energia de coesão. Além disto, esta expressão envolve apenas quantidades realmente físicas, mensuráveis em laboratório, ao contrário da equação (2.1), que expressa a energia de adsorção em termos das energias totais dos sistemas envolvidos, que são definidas a menos de uma constante aditiva.

## 2.2 Cálculo das Forças: Teorema de Hellmann - Feynman

Consideremos um sistema contendo  $N$  átomos dispostos numa dada configuração estacionária. Suponhamos que se deseje calcular a componente  $f_x^\alpha$  da força resultante sobre um dado núcleo atômico  $\alpha$ , localizado na posição  $\vec{r}^\alpha$ , na direção do versor  $\hat{i}$  (coordenadas cartesianas). O trabalho virtual [58, 59],  $\delta W$ , realizado ao se efetuar um deslocamento virtual  $\delta x^\alpha$  do núcleo na direção considerada é dado por

$$\delta W = f_x^\alpha \delta x^\alpha. \quad (2.5)$$

Como o sistema está, por suposição, sujeito a vínculos independentes do tempo, os deslocamentos virtuais são coincidentes com os deslocamentos reais [59], e, portanto, a equação (2.5) pode ser reescrita como

$$f_x^\alpha dx^\alpha = -\frac{\partial E}{\partial x^\alpha} dx^\alpha, \quad (2.6)$$

definindo assim a força, quando o sistema tem energia  $E$ , como sendo:

$$f_x^\alpha = -\frac{\partial E}{\partial x^\alpha}. \quad (2.7)$$

Obviamente o mesmo resultado é válido para qualquer direção e para qualquer núcleo, de modo que podemos generalizar a expressão (2.7) considerando, ao invés da coordenada  $x^\alpha$  do átomo  $\alpha$ , um parâmetro arbitrário  $\lambda$  que pode representar qualquer uma das coordenadas de posição de qualquer um dos núcleos:

$$f_\lambda = -\frac{\partial E}{\partial \lambda}. \quad (2.8)$$

O cálculo da força, utilizando a expressão (2.8), pode ser realizado da seguinte maneira: calcula-se a energia do sistema para a configuração dada para os núcleos. Variando-se o valor do parâmetro  $\lambda$  nas vizinhanças do valor inicial, o que a equação (2.8) nos diz é que a força será dada pela inclinação da curva obtida.

Apesar de correto, o procedimento acima descrito possui um claro inconveniente: é necessário conhecer as energias associadas a diversas configurações possíveis para o sistema para que então seja possível obter o valor da força, o que claramente apresenta pouca praticidade e pode representar um custo computacional muito maior que o desejado. Esta dificuldade pode ser contornada através do uso do *teorema de Hellmann-Feynman* [60].

**Teorema 3** (Hellmann-Feynman). *Seja  $\hat{H}$  um operador hermitiano dependente de um parâmetro  $\lambda$  e seja  $\psi$  uma autofunção normalizada de  $\hat{H}$  associada ao autovalor  $E$ . Então*

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int \psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi d\vec{r}. \quad (2.9)$$

*Prova:* Por construção, tem-se que

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\vec{r}. \quad (2.10)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \lambda} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi^* \hat{H} \psi d\vec{r} = \int \frac{\partial}{\partial \lambda} (\psi^* \hat{H} \psi) d\vec{r} \\ &= \int \frac{\partial \psi^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi d\vec{r} + \int \psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi d\vec{r} + \int \psi^* \hat{H} \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Como  $\hat{H}$  é auto-adjunto, temos:

$$\int \psi^* \hat{H} \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} d\vec{r} = \int \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \hat{H} \psi^* d\vec{r}. \quad (2.12)$$

Ainda,

$$\hat{H} \psi = E \psi \iff \hat{H} \psi^* = E \psi^*, \quad (2.13)$$

de modo que a equação (2.11) fica:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \lambda} &= E \int \frac{\partial \psi^*}{\partial \lambda} \psi d\vec{r} + \int \psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi d\vec{r} + E \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} d\vec{r} \\ &= \int \psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi d\vec{r} + E \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi^* \psi d\vec{r} \\ &= \int \psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi d\vec{r} + E \frac{\partial}{\partial \lambda} (1), \end{aligned} \quad (2.14)$$

ou seja,

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int \psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi d\vec{r}, \quad (2.15)$$

e o teorema está assim demonstrado. □

O teorema de Hellmann-Feynman foi demonstrado para um operador hermitiano qualquer, dependente de um parâmetro  $\lambda$ . Para o caso particular em que o operador  $\hat{H}$  é o hamiltoniano de um sistema atômico estacionário,  $\lambda$  representa uma das coordenadas de posição de um dado núcleo e, considerando-se a discussão feita no início desta seção, podemos combinar as equações (2.8) e (2.9), obtendo

$$f_\lambda = - \int \psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi d\vec{r}. \quad (2.16)$$

A grande vantagem da utilização da expressão (2.16), em detrimento da equação (2.8), é que agora faz-se necessário apenas o conhecimento do hamiltoniano do sistema na configuração para a qual se deseja calcular as forças. Este método, além de fornecer uma maneira elegante de resolver o problema, reduz significativamente o esforço necessário para a realização desta tarefa.

### 2.3 Sistemas Periódicos: Teorema de Bloch

É evidente que os valores obtidos para as medidas dos valores de um determinado observável físico de um sistema periódico devem refletir esta periodicidade. Em particular, o potencial  $U(\vec{r})$  ao qual um dado elétron em um cristal perfeito está submetido deve satisfazer à condição

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}), \quad (2.17)$$

onde  $\vec{R}$  é um vetor da rede de Bravais. Do mesmo modo, sendo  $\psi(\vec{r})$  a função de onda de um elétron em tal sistema, pode-se afirmar com segurança que

$$|\psi(\vec{r} + \vec{R})|^2 = |\psi(\vec{r})|^2. \quad (2.18)$$

O que dizer, contudo, da própria função de onda  $\psi(\vec{r})$ ? Seria ela também periódica? Não é possível, a partir da equação (2.18), fazer tal tipo de afirmação. Matematicamente, pode-se apenas assegurar que a periodicidade da função de onda é uma condição suficiente para que a equação (2.18) seja válida, mas não necessária. Além disto, não existe nenhuma razão física

que justifique a periodicidade de  $\psi(\vec{r})$  baseada no comportamento periódico do potencial  $U(\vec{r})$ , uma vez que a função de onda, por si só, não representa nenhum observável físico. De fato, a resposta ao questionamento proposto é que esta não é uma condição necessária. Mostra-se contudo que, independentemente da forma particular do potencial ao qual o sistema esteja submetido, desde que ele apresente o comportamento descrito pela equação (2.17), os autoestados  $\psi$  do hamiltoniano de um elétron  $H = \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})$  possuem uma forma bem definida, o que é justamente o objeto do Teorema de Bloch, que será enunciado e provado a seguir, adotando, com apenas pequenas modificações, a estratégia utilizada por Ashcroft e Mermin [2].

**Teorema 4** (Teorema de Bloch). *Os autoestados  $\psi(\vec{r})$  do hamiltoniano de um elétron  $H = \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})$ , onde  $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$  para todos os vetores  $\vec{R}$  pertencentes à rede de Bravais, podem ser escolhidos de modo a satisfazer*

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.19)$$

onde o subscrito  $\vec{k}$  foi incluído para ressaltar que a cada autoestado é associado um vetor de onda  $\vec{k}$ .

*Prova:* Considere-se um operador  $T_{\vec{R}}$  associado a cada vetor  $\vec{R}$  da rede de Bravais e definido de tal forma que

$$T_{\vec{R}}f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}), \quad (2.20)$$

para qualquer função  $f(\vec{r})$ . Temos:

$$T_{\vec{R}}H\psi = T_{\vec{R}}(H\psi)(\vec{r}) = (H\psi)(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r} + \vec{R})\psi(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r})\psi(\vec{r} + \vec{R}), \quad (2.21)$$

pois o hamiltoniano é, por construção, periódico. Utilizando as equações 2.20 e 2.21 pode-se escrever:

$$T_{\vec{R}}H\psi(\vec{r}) = HT_{\vec{R}}\psi(\vec{r}), \quad (2.22)$$

o que, como  $\psi(\vec{r})$  é, por suposição, não nula, leva a

$$T_{\vec{R}}H = HT_{\vec{R}}. \quad (2.23)$$

Como, de acordo com a equação (2.23),  $H$  e  $T_{\vec{R}}$  comutam, tem-se, portanto, que

$$H\psi = \epsilon\psi \quad (2.24)$$

e

$$T_{\vec{R}}\psi = \lambda(\vec{R})\psi, \quad (2.25)$$

com  $\lambda(\vec{R}) \in \mathbb{C}$ . Também, não é difícil mostrar, utilizando seguidamente a equação (2.20), que vale a seguinte propriedade:

$$\lambda(\vec{R} + \vec{R}') = \lambda(\vec{R})\lambda(\vec{R}'). \quad (2.26)$$

Sejam  $\vec{a}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , os vetores primitivos da rede de Bravais, i. e., considere-se que seja possível escrever

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i, \quad (2.27)$$

com todos os  $n_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , inteiros. Utilizando a equação (2.26), juntamente com a equação (2.27), encontra-se:

$$\lambda(\vec{R}) = \lambda(\vec{a}_1)^{n_1} \lambda(\vec{a}_2)^{n_2} \lambda(\vec{a}_3)^{n_3}. \quad (2.28)$$

Uma vez que as constantes  $\lambda(\vec{a}_i)$  são números complexos, pode-se escrevê-las como

$$\lambda(\vec{a}_1) = e^{2\pi i x_1}. \quad (2.29)$$

Das equações 2.28 e 2.29, obtém-se:

$$\lambda(\vec{R}) = e^{2\pi i \sum_{i=1}^3 n_i x_i}. \quad (2.30)$$

Contudo sendo  $\vec{b}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , os vetores primitivos da rede recíproca, que satisfazem à relação  $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$ , e  $\vec{k}$  o vetor de onda escrito como

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 x_i \vec{b}_i, \quad (2.31)$$

a equação (2.30) pode ser reescrita como

$$\lambda(\vec{R}) = e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{R}}. \quad (2.32)$$

Combinando as equações (2.20), (2.25) e (2.32), chega-se a

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.33)$$

completando-se, assim, a demonstração do teorema. □

## 2.4 Bases de Ondas Planas

Considere o conjunto  $B$  de ondas planas da forma

$$f_{\vec{k},\vec{G}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (2.34)$$

onde  $\vec{k}$  é um vetor de onda arbitrário e  $\vec{G}$  é um vetor de translação da rede recíproca de um cristal arbitrário. Seja  $\vec{R}$  um vetor da rede de Bravais. Aplicando o operador de translação  $T_{\vec{R}}$ , definido pela equação (2.20), a uma função com a forma apresentada pela equação (2.34), obtém-se:

$$T_{\vec{R}}f_{\vec{k},\vec{G}}(\vec{r}) = f_{\vec{k},\vec{G}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (2.35)$$

ou seja,

$$f_{\vec{k},\vec{G}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} f_{\vec{k},\vec{G}}(\vec{r}), \quad (2.36)$$

pois  $e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1$ . Comparando a equação (2.36) com a equação (2.19), observa-se que as funções do conjunto  $B$  satisfazem o teorema de Bloch, o que sugere que uma dada função de onda de um elétron,  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ , associada ao vetor de onda - ou, de maneira equivalente, ao estado eletrônico -  $\vec{k}$ , quando este elétron está submetido a um potencial periódico, possa ser escrita na forma da seguinte expansão:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (2.37)$$

onde os  $C_{\vec{k}+\vec{G}}$  são coeficientes, em geral complexos, a serem determinados. Isto, de fato, é possível, e o conjunto  $B$  é uma base<sup>1</sup> - de ondas planas - para a expansão das funções de onda de um elétron associadas ao estado  $\vec{k}$ .

Para que a representação das funções de onda de um elétron por meio da expansão (2.37) seja exata, é necessário que o conjunto  $B$  seja infinito, o que é obviamente impossível de ser implementado computacionalmente. Observa-se, contudo, que as contribuições das funções de onda com energias cinéticas  $\frac{\hbar}{2m}|\vec{k} + \vec{G}|^2$  mais baixas são, em geral, mais significativas em relação à contribuição daquelas com maiores energias [61], sendo possível, assim, atingir um bom nível de precisão nos cálculos utilizando-se um conjunto finito de funções. Deste truncamento surge o conceito de *energia de corte*. Apenas são incluídas na expansão aquelas funções de onda que possuem energias cinéticas satisfazendo

$$\frac{\hbar}{2m}|\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cutt} \quad (2.38)$$

para algum valor de corte  $E_{cutt}$ . O truncamento do conjunto  $B$  tem o efeito de introduzir erros na determinação da energia total do sistema. Contudo, o valor da energia de corte sempre pode,

<sup>1</sup>Isto será admitido sem uma demonstração formal.

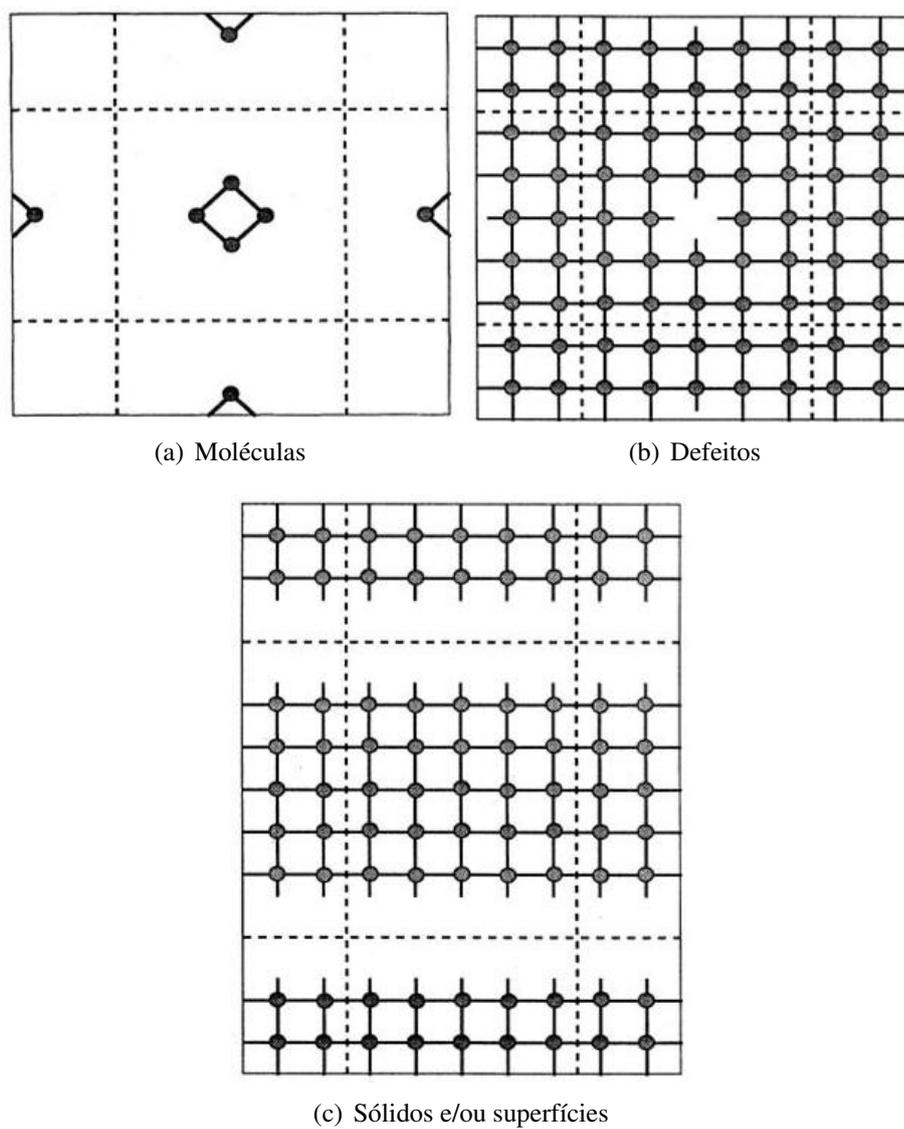
em princípio, ser aumentado até que a convergência no cálculo das energias seja atingida.

## 2.5 Sistemas Não-Periódicos: Método da Supercélula

Nas seções 2.3 e 2.4 foram abordados métodos de grande utilização para o estudo de sistemas periódicos. A questão que surge neste ponto diz respeito ao tratamento de sistemas nos quais a periodicidade é quebrada em algumas direções, ou até mesmo sistemas que não apresentam nenhum tipo de periodicidade. O teorema de Bloch, conforme foi visto, permite que o comportamento geral das funções de onda de um elétron em um sistema periódico seja conhecido, independentemente das particularidades apresentadas pelo potencial externo, o que, por sua vez, torna possível a expressão dessas funções de onda na forma geral descrita pela equação (2.37). No caso de sistemas não-periódicos, o conhecimento prévio destas importantes características não é tão imediato, sendo, em alguns casos, praticamente impossível. Pode-se, no entanto, através da utilização de um artifício conhecido como *Método da Supercélula* [61], contornar esta dificuldade.

A idéia do método da supercélula é tratar, ao invés do sistema não-periódico, um sistema periódico auxiliar, obtido através da aplicação de condições periódicas de contorno [62] a uma célula unitária formada, de uma maneira geral, pelo sistema original como um todo mais uma região de espaço vazio. Esta célula unitária recebe o nome de *supercélula*. O espaço vazio, que recebe o nome de *vácuo*, é introduzido ao longo das direções onde, no problema original, existe a quebra da periodicidade. Neste caso, a largura do vácuo nessas direções deve ser grande o bastante para que a interação entre constituintes de células vizinhas seja desprezível. Para o caso particular da simulação de um cristal com regiões de superfície e *bulk*, o tamanho da região de *bulk* deve também ser grande o bastante de modo a evitar a interação entre as faces opostas do cristal.

A Figura 2.1 mostra os tipos de supercélulas mais comumente utilizadas em cálculos.



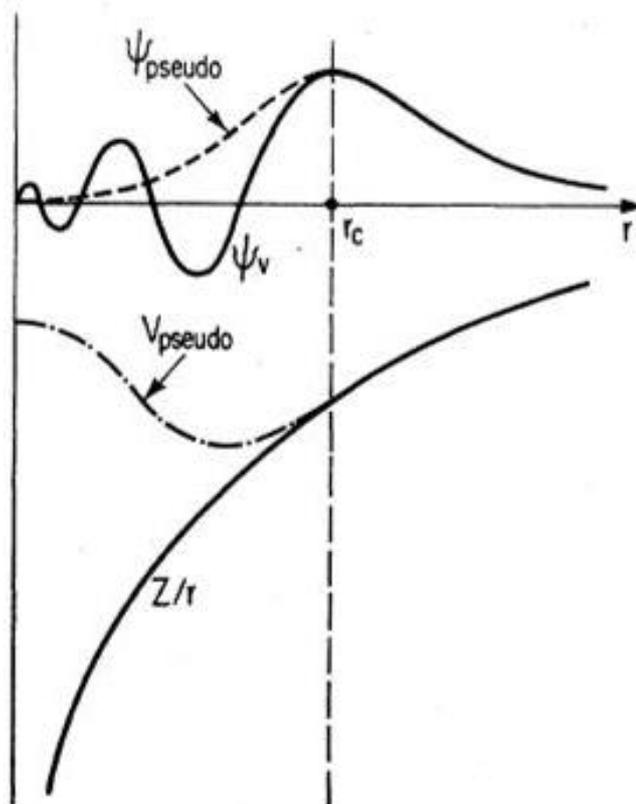
**Figura 2.1:** Alguns tipos de supercélulas comumente utilizadas em cálculos. As supercélulas aparecem no interior das regiões limitadas pelas linhas tracejadas. As ilustrações foram extraídas da referência [61].

## 2.6 Alternativas ao Cálculo *All-Electron*

### 2.6.1 Método do Pseudopotencial

Consideremos um sistema formado por vários átomos em regime estacionário. Utilizando-se da aproximação de Born-Oppenheimer [63], este sistema pode ser descrito por um hamiltoniano da forma descrita pela expressão (1.1), com  $\hat{V}$  e  $\hat{W}$  representando as interações (coulombianas) elétron-núcleo e elétron-elétron, respectivamente. Neste caso, pode-se utilizar toda a teoria apresentada até aqui - e outras [40] - para a determinação das mais diversas propriedades do sistema, isto podendo ser feito, em princípio, sem nenhuma restrição adicional. Contudo, observa-se que a maioria das propriedades de sólidos e moléculas depende muito mais fortemente dos elétrons de valência que dos elétrons das camadas mais internas do átomo (caroço) - que estão fortemente ligados ao núcleo e praticamente não têm as suas configurações alteradas se compararmos o caso do átomo isolado com o de quando o mesmo faz parte de uma molécula ou sólido. Desse modo, em muitos casos, é interessante realizar uma descrição detalhada apenas do que acontece no exterior da região encerrada pelo *core* (núcleo + elétrons de caroço), de modo que pode-se imaginar a possibilidade de que seja feito, ao invés de um cálculo *all-electron*, uma abordagem reformulada do problema, mantendo os elétrons de valência, mas substituindo todos os elétrons do caroço - e o forte potencial iônico dessa região - por um potencial fictício que seja suave no interior da região do *core*, mas que seja idêntico ao original na região exterior do mesmo. Desta forma, o número de funções de base necessárias para realizar a descrição do sistema seria bem menor, o que geraria um enorme ganho em tempo computacional, às custas de uma perda relativamente pequena de informação, uma vez que a descrição do *core* não teria sentido físico, neste caso.

É possível mostrar que isto é possível [64, 65, 66, 67]. Ao potencial fictício, descrito acima, é dado o nome de *pseudopotencial*. Em geral, os pseudopotenciais são gerados tomando-se como referência cálculos atômicos *all-electron*, e são, então, submetidos a vários testes visando a avaliação, sobretudo, do seu grau de transferibilidade [68]. Um excelente texto sobre o assunto é encontrado na referência [61]. Existem diversos tipos de pseudopotenciais, os quais diferem entre si de acordo com os critérios adotados para a geração dos mesmos. Dentre esses vários tipos destacam-se os de *norma conservada* [69] e *ultrasoft* [70]. Uma vez que as referências citadas abordam de forma bastante concisa a teoria envolvida na construção destes tipos de pseudopotenciais, optou-se neste trabalho por omiti-las.



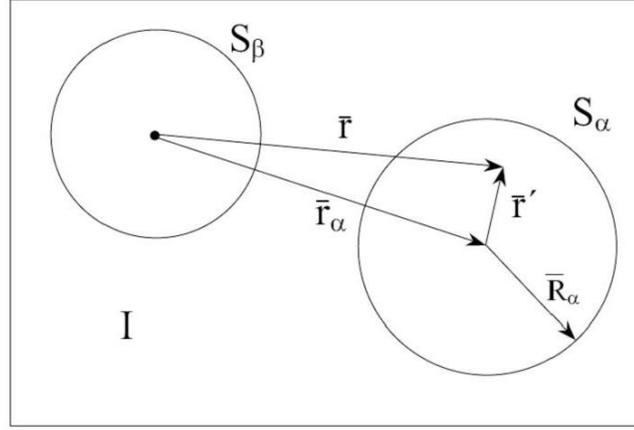
**Figura 2.2:** Ilustração esquemática do potencial real (linha contínua), do pseudopotencial (linha tracejada) e de suas respectivas funções de onda. O raio do *core* é  $r_c$ . Figura retirada da referência [61].

### 2.6.2 Método APW - *Augmented Plane Wave*

Apesar de bastante eficiente para a descrição dos elétrons de valência, o método do pseudopotencial não é capaz, por construção, de fornecer informações a respeito do comportamento dos elétrons do caroço. Se esta descrição fosse desejável seria em princípio necessário realizar um cálculo considerando, de fato, todos os elétrons, o que certamente requeriria um esforço computacional muito maior. Conforme a discussão feita na seção anterior, dada a intensidade do potencial no interior do *core*, o comportamento da função de onda de um elétron nessa região é bastante diferente daquele apresentado na região externa (ver Figura 2.2), de modo que uma base que fosse constituída de funções de mesma natureza teria que ser, em geral, bastante grande. Uma das soluções para este problema surgiu com o chamado método APW - *Augmented Plane Wave* [71].

Com um raciocínio bastante semelhante ao utilizado na construção do método do pseudopotencial, a idéia do método APW é considerar que o espaço pode ser dividido em duas regiões, sendo a divisão feita da seguinte maneira: em torno de cada átomo  $\alpha$ , é traçada uma esfera  $S_\alpha$  de raio  $R_\alpha$ , chamada de *esfera muffin tin*. A região ocupada pelas esferas recebe o nome de *região muffin tin*, enquanto que o espaço restante é chamado de *região intersticial (I)*. Considera-se então que, na região intersticial, os elétrons praticamente não interagem com os

núcleos, sendo tratados como elétrons livres, enquanto que na região *muffin tin* a interação entre os elétrons e o núcleo pertencente a essa região é muito maior que a interação com os outros núcleos, de modo que eles podem ser tratados como se estivessem em um átomo livre.



**Figura 2.3:** Divisão de uma célula unitária nas regiões *muffin tin* e intersticial, para o caso de dois átomos. O ponto negro situado no centro da primeira esfera é a origem dos eixos coordenados. A origem não necessariamente precisa coincidir com o núcleo de algum átomo. Figura retirada da referência [72].

Uma onda plana “aumentada”,  $\psi_{\vec{k}}^n$ , utilizada na expansão

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}, E) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n, \vec{k}} \phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} \quad (2.39)$$

da autofunção  $\psi_{\vec{k}}^n$  é, então, definida da seguinte forma: na região *muffin tin*, é feita uma expansão em termos de funções atômicas, enquanto que na região intersticial é feita uma expansão em ondas planas [72], ou seja,

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l, m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^{\alpha}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}, E) Y_m^l(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) & \vec{r} \in S_{\alpha}, \end{cases} \quad (2.40)$$

onde  $E$  (que tem dimensão de energia) e os  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$  são parâmetros a serem determinados. As funções  $u_l^{\alpha}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}, E)$  são as soluções da parte radial da equação de Schrödinger para o átomo  $\alpha$  livre em um estado de energia  $E$ .

### 2.6.3 Método LAPW - Linearized Augmented Plane Wave

O método LAPW - *Linearized Augmented Plane Wave* [73, 74] - surgiu motivado pela existência de um gargalo na utilização do método APW: as funções  $u_l^{\alpha}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}, E)$  dependem do parâmetro  $E$ . Contudo, para que o estado  $\psi_{\vec{k}}^n$  seja descrito satisfatoriamente, este parâmetro

deve ser escolhido como sendo igual ao autovalor  $\epsilon_k^n$  deste estado [72], o que, por sua vez, é justamente o que se está tentando determinar.

No método LAPW, as funções da base são escritas como

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left( A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}-\vec{r}_\alpha, E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}-\vec{r}_\alpha, E_{1,l}^\alpha) \right) Y_m^l(\vec{r}-\vec{r}_\alpha) & \vec{r} \in S_\alpha, \end{cases} \quad (2.41)$$

onde

$$\dot{u}_l^\alpha(\vec{r}-\vec{r}_\alpha, E_{1,l}^\alpha) \equiv \lim_{E \rightarrow E_{1,l}^\alpha} \frac{\partial u_l^\alpha}{\partial E}(\vec{r}-\vec{r}_\alpha, E), \quad (2.42)$$

e os parâmetros  $E_{1,l}^\alpha$  compõem um conjunto de valores determinados a partir das energias associadas aos orbitais predominantes no átomo  $\alpha$ . Este processo está descrito de forma bastante concisa na referência [72].

#### 2.6.4 Método PAW - *Projector Augmented-Wave*

Nas seções 2.6.1, 2.6.2 e 2.6.3, foram expostos alguns dos métodos utilizados nos cálculos *ab initio*, sobretudo por aqueles que se utilizam de bases formadas por ondas planas. Estes métodos foram aqui abordados devido ao fato de constituírem, de certa forma, uma linha histórica que levou ao surgimento do chamado método PAW - *Projector Augmented-Wave* [75, 76], o qual foi largamente utilizado durante a realização deste trabalho. O desenvolvimento da teoria envolvida na construção e aplicação deste método está além dos objetivos deste estudo, de forma que será feito aqui apenas um apanhado geral das principais características desta metodologia.

O método PAW, proposto em 1994 por Blöchl [75], combina, numa tradução livre das palavras do autor, “a versatilidade do método LAPW e a simplicidade formal do método do pseudopotencial, quando da sua implementação utilizando bases de ondas planas”. Blöchl, no mesmo trabalho, mostra ainda que o método LAPW [73, 74] pode ser recuperado como um caso particular do método PAW e que, utilizando-se de uma expansão em série de Taylor da expressão do funcional energia total PAW, é possível também obter o funcional energia total do método do pseudopotencial de norma conservada [69]. Kresse e Joubert mostraram [76], finalmente, a possibilidade da obtenção do funcional energia total do método do pseudopotencial *ultrasoft* [70] a partir daquele fornecido pelo método PAW, além de sugerirem meios para a implementação desse método em códigos que utilizam os potenciais *ultrasoft*.

## Aspectos Computacionais Específicos

Os resultados apresentados neste trabalho foram obtidos mediante a utilização da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [42], baseada no esquema de Kohn-Sham [48], tomando ondas planas como orbitais. Os cálculos foram feitos através do programa VASP (*Vienna ab-initio Simulation Package*) [77, 78, 79, 80], com potenciais do tipo *projector augmented wave* [75, 76]. Foi utilizada a aproximação do gradiente generalizado (GGA) [51, 52, 53, 54, 55, 56], com funcionais de troca e correlação seguindo o tratamento de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [57]. O valor de corte para a energia cinética das ondas planas utilizadas para compor as bases nas quais os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos foi de 700 eV em todos os casos.

Durante os processos de relaxação, bem como para os cálculos das energias totais e densidades de estados, os conjuntos de pontos especiais das zonas de Brillouin [81] foram escolhidos de acordo com os critérios de Monkhorst-Pack [82], tendo como única modificação a utilização do esquema de *grid* centrado no ponto  $\Gamma$ , o que assegura a presença da origem da zonas de Brillouin dentre os pontos selecionados, mesmo quando o número escolhido de divisões é par. Nos dois primeiros casos foi utilizada uma malha com divisões do tipo 19x19x1, enquanto que para o último caso a forma de divisão adotada foi 27x27x1. Para a representação das estruturas de bandas, foram utilizados 80 pontos ao longo de cada direção unindo os pontos de alta simetria escolhidos na zona de Brillouin.

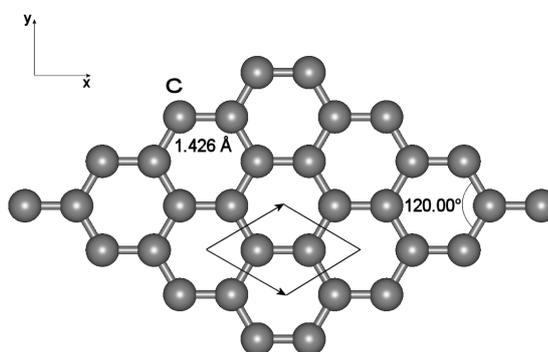
As ocupações parciais, para cada função de onda, foram definidas utilizando o método do tetraedro com as correções de Blöchl [83], exceto para o cálculo das estruturas de bandas, onde foi utilizado o método de *smearing* gaussiano [84], com um *smearing* de 0,025 eV. Condições periódicas de contorno [62] foram adotadas nas três direções, contudo, a fim de simular a existência de uma superfície, foi introduzido vácuo, na direção perpendicular ao plano contendo as superfícies a serem estudadas, com larguras de 12 Å e 20 Å para os casos da adsorção de alcalinos e halogênios, respectivamente, sobre o grafeno. Os sistemas foram considerados relaxados quando todas as componentes das forças atuando sobre cada átomo eram menores que 0,01 eV/Å. Foi considerado que a auto-consistência era obtida quando a diferença entre as energias obtidas em dois ciclos consecutivos fosse menor que  $10^{-5}$  eV.

## Resultados

### 4.1 Estudo da Adsorção de Átomos Monovalentes em Grafeno

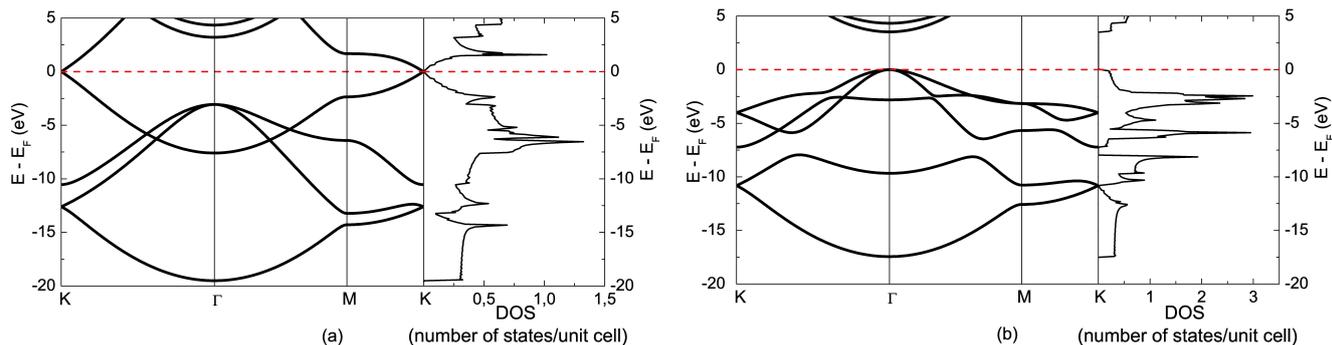
Nesta seção, são analisados os resultados obtidos para o estudo da adsorção de átomos monovalentes sobre o grafeno [35]. Para as simulações com a folha de grafeno pura foram utilizadas células unitárias contendo 2 e 16 átomos de carbono. Como ponto de partida para o posicionamento dos átomos na célula, foi adotada a geometria encontrada experimentalmente [22]. Os sistemas foram, então, submetidos a um processo de relaxação, com as coordenadas dos átomos podendo variar livremente e sendo mantidos fixos os ângulos entre os vetores das células. As simulações foram feitas adotando-se vários valores para as distâncias carbono-carbono na vizinhança do valor experimental de 1,42 [18]. O melhor valor para este parâmetro foi escolhido como sendo aquele minimiza a energia total do sistema [equação (1.39), pág. 13]. As diferenças entre os valores encontrados para todas as propriedades calculadas utilizando-se as duas células foram sempre menores que a precisão desejada para a determinação das mesmas, de forma que todos os cálculos seguintes foram realizados apenas com a célula primitiva.

Os resultados encontrados para as propriedades estruturais e para a energia de coesão associadas à estrutura mostrada na Figura 4.1 estão mostrados nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente. A estrutura de bandas e a densidade de estados calculadas para o grafeno, mostradas na Figura 4.2(a), estão de acordo com os resultados encontrados na referência [85].



**Figura 4.1:** Célula primitiva do grafeno propagada quatro vezes em cada direção. A distância entre átomos vizinhos e o ângulo entre ligações são também indicados.

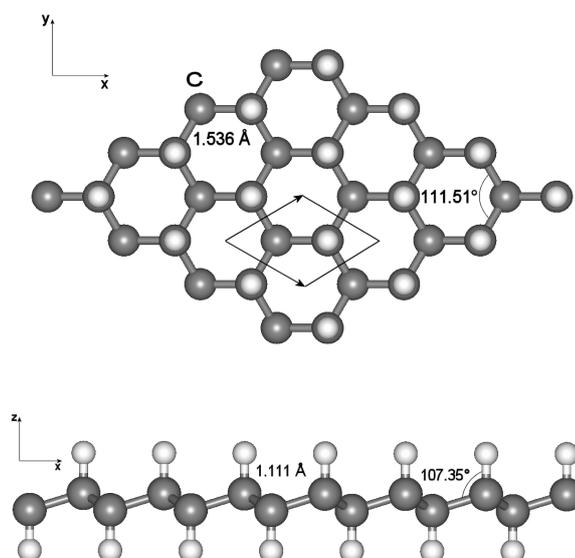
O estudo destas mesmas propriedades foi feito para o caso do grafano [32], cuja configuração estrutural, após a relaxação, está ilustrada na Figura 4.3. Os resultados estão mostrados



**Figura 4.2:** Estrutura de bandas ao longo de direções específicas da zona de Brillouin e densidades de estados para o grafeno (a) e o grafano (b).

nas Tabelas 4.1 e 4.2 e na Figura 4.2(b). Os átomos de hidrogênio estão localizados na posição *on top* de cada átomo de carbono, ocupando, de maneira alternada, ambos os lados da folha de grafeno. O processo de relaxação teve início com cada átomo de hidrogênio separado do átomo de carbono mais próximo por uma distância que corresponde, aproximadamente, à soma dos raios covalentes dos dois átomos. Observa-se que os átomos de carbono e hidrogênio atraem-se mutuamente, provocando uma distorção da folha de grafeno e formando um ziguezague, o que pode ser visualizado na Figura 4.3. Uma medida da distorção da folha pode ser fornecida pelo parâmetro  $d_{C-C}$ , cujos valores calculados para os sistemas estudados podem ser encontrados na Tabela 4.1. O *gap* de energia calculado foi de 3,53 eV, que concorda bastante com o valor de 3,5 eV encontrados nas referências [32, 86] utilizando a aproximação GGA. Nesta estrutura, cada átomo de carbono está ligado covalentemente a três outros átomos de carbono e a um átomo de hidrogênio. Após a relaxação, o ângulo C-C-C formado entre ligações carbono-carbono é  $111,51^\circ$ , enquanto o ângulo H-C-C é  $107,35^\circ$  (Compare com  $109,47^\circ$  no caso do diamante). Estes valores estão próximos daqueles preditos para uma hibridização  $sp^3$  dos orbitais do carbono, o que sugere que, durante a adsorção do hidrogênio no grafano, são formadas ligações covalentes entre os átomos de carbono e de hidrogênio e que a dinâmica da formação dessa ligação é governada por uma transição  $sp^2$ - $sp^3$  dos orbitais dos carbonos da folha, conforme encontrado por Sofo et al [32].

Semelhantemente ao grafano, no qual o hidrogênio está localizado alternadamente, em cada lado da folha de grafeno, em posições *on-top* relativamente aos átomos de carbono, foram estudados diversos sistemas com átomos alcalinos desde o lítio até o rubídio ocupando as posições referidas com relação aos átomos de carbono. Adotando um procedimento semelhante ao utilizado anteriormente, resultados para células unitárias contendo 4 ou 16 átomos,  $C_2Ad_2$  e  $C_8Ad_8$ , respectivamente, foram comparados. Mais uma vez as diferenças obtidas entre as grandezas calculadas utilizando as duas células foram absolutamente desprezíveis, justificando novamente o uso da célula primitiva.



**Figura 4.3:** Vistas, superior e lateral, de uma porção do grafeno, i. e., de uma folha de grafeno com átomos de hidrogênio adsorvidos, de maneira alternada, em ambos os lados. Átomos de carbono estão mostrados em cinza escuro enquanto átomos de hidrogênio em um tom mais claro. As posições correspondem ao sistema relaxado. É possível observar que a atração entre átomos de carbono e hidrogênio vizinhos resulta em um deslocamento dos átomos de carbono em direções diferentes. Ângulos e comprimentos de ligação estão também indicados.

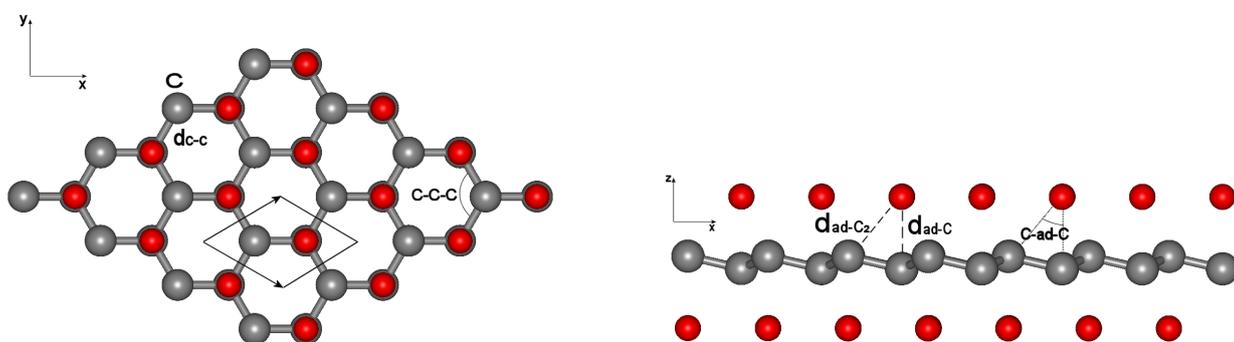
**Tabela 4.1:** Propriedades estruturais dos sistemas calculados: parâmetro de rede ( $a$ ), número de átomos por célula, distância dos átomos de carbono ao plano médio ( $C_h$ ), distância mínima entre átomos de carbono ( $d_{C-C}$ ), distância mínima entre ad-átomos e átomos de carbono ( $d_{ad-C}$ ) e distância entre ad-átomos e seus segundos vizinhos carbonos ( $d_{ad-C_2}$ ).

Sistema	$a$ (Å)	Átomos/Célula	$C_h$ (Å)	$d_{C-C}$ (Å)	$d_{ad-C}$ (Å)	$d_{ad-C_2}$ (Å)
Grafeno	2,469	2 or 16	0,000	1,426	-	-
Grafeno	2,540	4	0,229	1,536	1,111	2,148
Li-grafeno	2,580	4	0,173	1,529	2,018	2,239
Na-grafeno	2,661	4	0,020	1,537	2,674	3,050
K-grafeno	2,833	4	0,141	1,660	2,648	2,877
Rb-grafeno	2,934	4	0,149	1,720	2,772	2,998

**Tabela 4.2:** Energia de coesão por célula unitária [ $E_{cS}$ , equações (2.2) e (2.3)] e energia de adsorção por adsorbato [ $E_{ad}$ , equação (2.4)] para os vários sistemas.

Sistema	Energia de Coesão/Célula Unitária (eV)	Energia de Adsorção/Adsorbato (eV)
Grafeno	-15,871	-
Grafeno	-20,797	-2,463
Li-grafeno	-18,040	-1,085
Na-grafeno	-15,273	0,299
K-grafeno	-12,011	1,930
Rb-grafeno	-10,602	2,635

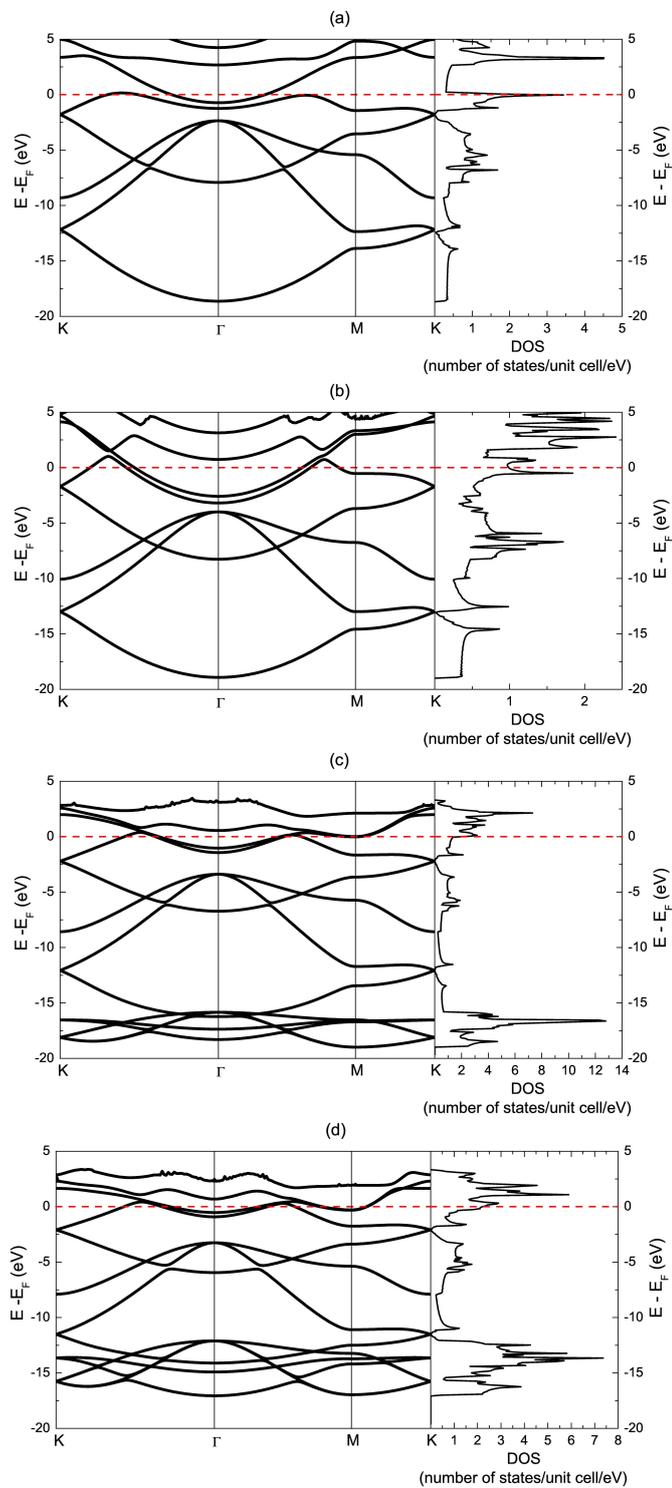
As distâncias iniciais entre cada adsorvato e seu átomo de carbono mais próximo foram escolhidas como sendo ligeiramente menores que a soma dos raios covalentes dos dois átomos, a partir de onde os sistemas foram submetidos ao processo de relaxação, até que os critérios de convergência fossem atingidos. A fim de verificar a validade das configurações finais, outro “ponto de partida” foi também testado, com as distâncias entre os átomos excedendo, em aproximadamente  $0,5 \text{ \AA}$ , a soma dos raios covalentes. As posições finais dos átomos foram as mesmas em ambas as situações, o que indica que a configuração obtida é, de fato, a de equilíbrio. A Figura 4.4 ilustra a configuração dos átomos após o término das relaxações. A Figura 4.5, juntamente com as Tabelas 4.1 e 4.2, resumem os resultados encontrados.



**Figura 4.4:** Da mesma forma que no grafeno, o Li-grafeno possui átomos de lítio adsorvidos sobre átomos de carbono, de maneira alternada, em ambos os lados da folha (vistas superior e lateral). Estas figuras mostram as posições atômicas após o processo de relaxação. Diferentemente da estrutura do grafeno, a interação entre Li e C resulta em um deslocamento dos átomos de carbono em uma sentido oposto. Compare com a Figura 4.3. Átomos de carbono estão mostrados em cinza e os átomos de Li em cinza claro (vermelho, na versão em cores).

Os resultados desta seção para o caso do sistema Li-grafeno podem ser comparados com cálculos semelhantes realizados recentemente [34]. O valor do parâmetro de rede reportado pela referência [34] é de  $2,585 \text{ \AA}$ , enquanto que o encontrado neste trabalho é de  $2,580 \text{ \AA}$ . A estrutura de banda aqui calculada não está de acordo com a publicada na referência [34]. Concorda, entretanto, com a apresentada pelo mesmo autor em uma versão *Erratum* [87]. Neste trabalho, a distância entre os átomos de carbono foi de  $1,529 \text{ \AA}$ , enquanto a distância Li-C foi de  $2,018 \text{ \AA}$ . Yang [34] apresenta valores bastante semelhantes,  $1,54 \text{ \AA}$  e  $2,00 \text{ \AA}$ , respectivamente. O mesmo autor [34] menciona a energia de ligação para cada átomo de lítio como sendo  $1,40 \text{ eV}$ . O valor correspondente neste trabalho, calculados de acordo com as equações 2.1 ou 2.4, foi  $1,085 \text{ eV}$ , incluindo aqui a correção recomendada no manual do usuário do VASP [88], considerando de maneira apropriada os efeitos da polarização de *spin* e quebra de simetria no cálculo das energias dos átomos isolados.

Para todos os sistemas ad-grafeno as estruturas de bandas e DOS, mostradas pela Figura 4.5, indicam que estes materiais apresentariam um comportamento metálico.



**Figura 4.5:** Estruturas de bandas e densidades de estados para os sistemas: a) Li-grafeno, b) Na-grafeno, c) K-grafeno e d) Rb-grafeno (de cima para baixo). Note que os gráficos das DOS não estão na mesma escala.

Nas estruturas dos vários sistemas ad-grafeno, em princípio, uma hibridização  $sp^3$  dos orbitais do carbono, de maneira similar ao caso do grafano, poderia ser possível. Contudo, a situação é bastante diferente. Tomemos o caso do Li-grafeno. Diferentemente do caso do grafano, Li e C se repelem mutuamente e a configuração resultante é marcada pelo surgimento de um zig-zague na folha de grafeno que é o oposto daquele encontrado no grafano. Isto pode ser visto através da comparação entre as Figuras 4.3 e 4.4. Cada átomo de carbono está ligado a outros três átomos de carbono e a um átomo de lítio. Após o final do processo de relaxação, o ângulo C-C-C é  $115,02^\circ$ , enquanto o ângulo Li-C-C é  $76,90^\circ$ , e NÃO existe nenhum átomo de carbono que esteja no interior de um tetraedro, como no caso do grafano. Os ângulos C-C são distorcidos para um valor intermediário entre os correspondentes às hibridizações  $sp^2$  ( $120,0^\circ$ ) e  $sp^3$  ( $109,47^\circ$ ). Além disto, o átomo de lítio não está na posição esperada para uma hibridização  $sp^3$ , mas sim no lado oposto em uma configuração do tipo “guarda-chuva”. Assim, isto não pode ser considerado como uma hibridização  $sp^3$ , ao contrário do afirmado na referência [34]. Apesar da energia de adsorção da distância Li-C, mostradas nas Tabelas 4.1 e 4.2, que apresentam valores bastante próximos das respectivas energias de ligação e distâncias em compostos do tipo organo-lítio, é necessário considerar que as ligações químicas do sistema Li-grafeno não são puramente covalentes, apresentando um certo caráter iônico.

Outra característica importante, que pode auxiliar no entendimento da geometria observada, é que o lítio é frequentemente encontrado em uma configuração do tipo *bridge* [89]. Neste caso, a mudança dos átomos de lítio para uma posição *on-top* poderia promover uma interpenetração das densidades de cargas dos orbitais  $\pi$  da folha de grafeno com os orbitais 2p vazios do lítio, fazendo com que o lítio agisse como um aceitador de carga, pelo menos no que se refere a estes orbitais. Estas interações do tipo  $\pi$ -aceitadoras forçariam os átomos de carbono vicinais a ocupar posições mais próximas do lítio, distorcendo a folha de grafeno em um zig-zague reverso (quando comparado com o apresentado pelo grafano), conforme está mostrado na Figura 4.4. Aparentemente as diferenças entre os resultados contidos neste trabalho e na publicação de Yang [34] podem ter origem no fato de que, no último trabalho, o caráter  $\pi$ -aceitador do lítio não foi levado em consideração.

Para os outros sistemas ad-grafeno a situação é bastante semelhante àquela do sistema Li-grafeno. No entanto, para o sódio, a distorção da folha de grafeno é menos pronunciada, como pode ser visto através da análise dos valores da grandeza  $C_h$  na Tabela 4.1. Além disto, o valor desta grandeza aumenta significativamente à medida que se segue a linha partindo do Na em direção ao K ou Rb. Este fato pode sugerir que a ligação Na-C tem um caráter iônico mais acentuado que aquelas dos sistemas C-Li, C-K ou C-Rb.

Os valores das energias de coesão [equações (2.2) e (2.3)] e de adsorção [equações (2.1) e (2.4)], mostrados na Tabela 4.2, são de particular interesse. Baseando-se nas energias de coesão, fica claro que, pelo menos à temperatura de 0 K, todos os sistemas estudados possuem

uma boa estabilidade, com o grafano sendo o mais estável de todos, embora o sistema Li-grafeno seja ainda mais estável que a folha de grafeno isolada. Foi observado que as energias de coesão diminuem de valor à medida que o número atômico do adsorvato aumenta. No sistema Li-grafeno, o caráter covalente é mais pronunciado, especialmente devido à contribuição  $\pi$ -aceitadora, conforme discutido anteriormente. Para os sistemas K-grafeno e Rb-grafeno é preciso notar que a polarizabilidade cresce dramaticamente do Na para o K, enquanto apenas um aumento modesto é observado do Li para o Na e do K para o Rb [90], contribuindo para o caráter covalente. De acordo com a Figura 4.5, a densidade de estados para o sistema Na-grafeno ao nível de Fermi é menor que o valor para os outros sistemas, reforçando a afirmação que, para o sistema C-Na, o caráter iônico é mais acentuado. Isto significa que, durante a interação carbono-sódio, existiria uma transferência efetiva de carga dos átomos de sódio para os orbitais  $\pi^*$  antiligantes da folha de grafeno. Para K e Rb haveria uma maior distorção da nuvem eletrônica, como resultado das suas maiores polarizabilidades, contribuindo para o aumento do caráter covalente das ligações químicas.

A consideração dos valores das energias de adsorção torna mais fácil observar que o únicos sistemas que, em princípio, poderiam ser obtidos espontaneamente a partir do grafeno seriam o grafano e o Li-grafeno. Todos os demais casos estudados nesta seção apresentaram energias de adsorção positivas, o que significa que seria necessário fornecer alguma energia para permitir o desencadeamento dos processos de adsorção, i. e., a adsorção de átomos alcalinos sobre grafeno, exceto para o caso do lítio, seria um processo ativado.

#### 4.1.1 Caráter da Ligação Li-C no Sistema Li-Grafeno

Em face às discordâncias encontradas entre as interpretações sugeridas neste trabalho e aquelas fornecidas por Yang [34, 87] e Klintonberg et al [36] para a natureza das ligações Li-C no sistema Li-grafeno, esta questão será explorada aqui em um nível maior de detalhamento.

A Tabela 4.3 contém informações a respeito do caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p, centrados em cada átomo da célula unitária utilizada, para a banda de valência deste sistema. Nota-se que, a despeito do fato de que a maior contribuição é devida aos orbitais 2s dos átomos de lítio, os orbitais p destes átomos também contribuem para a banda de valência, confirmando que existe, de fato, algum caráter aceitador para os mesmos. Para os átomos de carbono, é possível notar que as contribuições dos orbitais 2s,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$  estão quase que uniformemente distribuídas. Isto poderia levar a uma interpretação errônea de que estes átomos estão em um estado de hibridização  $sp^3$ , mas a análise da geometria local na Figura 4.6 revela que os átomos de lítio estão em um lado oposto ao que seria esperado caso esta forma de hibridização ocorresse.

De maneira similar, na Tabela 4.4 é mostrado o caráter da projeção dos orbitais de Kohn-

**Tabela 4.3:** Li-grafeno, banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária  $C_2Li_2$ .

Átomo	s(%)	$p_x$ (%)	$p_y$ (%)	$p_z$ (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	5,9	4,5	4,1	4,3	18,8
C <sub>2</sub>	5,9	4,5	4,1	4,3	18,8
Li <sub>1</sub>	27,7	1,0	1,4	1,2	31,2
Li <sub>2</sub>	27,7	1,0	1,4	1,2	31,2
Total	67,2	11,0	10,9	10,9	100,0

Sham sobre orbitais dos tipos s e p, centrados em cada átomo da célula unitária utilizada, para o mais alto orbital ocupado (HOMO, da sigla em inglês) do sistema Li-grafeno. É possível ver que, para os átomos de carbono, os níveis HOMO são formados principalmente por orbitais  $p_z$  (89,2 %), enquanto que para os átomos de lítio as principais contribuições vêm dos orbitais s,  $p_x$  e  $p_y$ . Isto sugere que os átomos de carbono mantêm as suas hibridizações  $sp^2$  e que existe uma interação entre os orbitais  $p_z$  dos mesmos com os orbitais híbridos  $sp^2$  dos átomos de lítio, o que pode ser confirmado através da análise da geometria local em torno dos átomos de lítio (Figura 4.6). A partir dos orbitais dos átomos de lítio é também possível ver que a contribuição dos orbitais s é de aproximadamente 32,5 %, enquanto os orbitais p contribuem com 67,5 %. Isto reforça a afirmação feita neste estudo de que o caráter  $\pi$ -aceitador do lítio tem um papel crucial na determinação do comportamento do sistema Li-grafeno, sendo responsável pela distorção observada neste sistema, que ocorre no sentido oposto àquela presente no grafano.

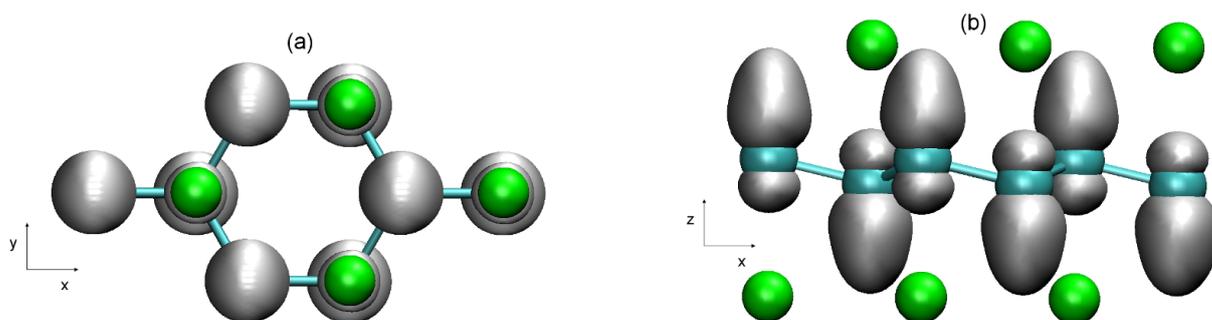
**Tabela 4.4:** Li-grafeno, HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária  $C_2Li_2$ .

Átomo	s(%)	$p_x$ (%)	$p_y$ (%)	$p_z$ (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	0,5	0,6	0,9	16,6	18,6
C <sub>2</sub>	0,5	0,6	0,9	16,6	18,6
Li <sub>1</sub>	10,2	6,5	10,7	4,0	31,4
Li <sub>2</sub>	10,2	6,5	10,7	4,0	31,4
Total	21,4	14,2	23,2	41,2	100,0

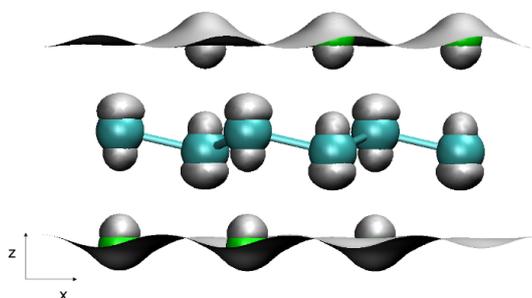
Um procedimento similar foi adotado para o mais baixo orbital não-ocupado - LUMO, da sigla em inglês, e os resultados estão resumidos na Tabela 4.5. Como o sistema Li-grafeno apresenta um comportamento metálico, os resultados da Tabela 4.5 confirmam as conclusões já discutidas para o orbital HOMO. As Figuras 4.6 e 4.7 mostram a densidade de carga decomposta nos orbitais HOMO e LUMO, respectivamente, para este sistema.

**Tabela 4.5:** Li-grafeno, LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária  $C_2Li_2$ .

Átomo	s(%)	$p_x$ (%)	$p_y$ (%)	$p_z$ (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	1,4	0,6	0,9	12,0	14,9
C <sub>2</sub>	1,4	0,6	0,9	12,0	14,9
Li <sub>1</sub>	8,2	9,7	10,6	6,6	35,1
Li <sub>2</sub>	8,2	9,7	10,6	6,6	35,1
Total	19,2	20,6	23,0	37,2	100,0



**Figura 4.6:** Densidade eletrônica associada ao HOMO para o sistema Li-grafeno - vistas superior e lateral. Átomos de carbono estão mostrados em cinza escuro (azul, na versão em cores) e átomos de lítio estão representados em cinza claro (verde, na versão em cores).



**Figura 4.7:** Densidade eletrônica associada ao LUMO para o sistema Li-grafeno. Átomos de carbono estão mostrados em cinza escuro (azul, na versão em cores) e átomos de lítio estão representados em cinza claro (verde, na versão em cores).

As transferências líquidas de carga foram investigadas utilizando-se o método de Bader [91], implementado seguindo as indicações das referências [92, 93, 94]. A Tabela 4.6 mostra as coordenadas atômicas, a carga média e o volume associado a cada átomo. Baseando-se na distribuição de carga obtida através da análise de Bader é possível observar um acentuado caráter iônico na ligação covalente Li-C. Apesar do caráter aceitador dos orbitais  $sp^2$  do lítio quando da sua interação com os orbitais  $p_z$  dos átomos do carbono, os átomos de lítio, através da doação de carga a partir dos seus orbitais 2s, acabam sendo acometidos por uma perda líquida de carga eletrônica.

**Tabela 4.6:** Análise de Bader [91]: Coordenadas espaciais, cargas médias e volumes atômicos médios (V) para os átomos da célula unitária  $C_2Li_2$ .

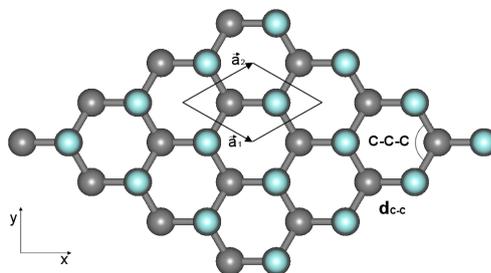
Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)	Carga (elétrons)	V (Å <sup>3</sup> )
C <sub>1</sub>	3,724	0,000	5,333	4,72	31,45
C <sub>2</sub>	0,745	0,000	4,987	4,72	31,45
Li <sub>1</sub>	3,724	0,000	3,316	2,28	14,58
Li <sub>2</sub>	0,745	0,000	7,005	2,28	14,58

Por fim, esta análise confirma a afirmação feita neste trabalho de que, no sistema Li-grafeno, os orbitais dos átomos de carbono não sofrem uma transição entre as hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$ , e que a geometria deste sistema é governada pelo caráter  $\pi$ -aceitador dos átomos de lítio, que recebe certa quantidade de densidade eletrônica de carga dos orbitais  $2p_z$  dos carbonos utilizando, para isto, seus orbitais híbridos  $sp^2$ . Além disto, a análise de Bader confirma que a ligação covalente Li-C neste sistema possui um significativo caráter iônico. Estas conclusões diferem daquelas a que chegaram Yang [34] e Klintonberg [36].

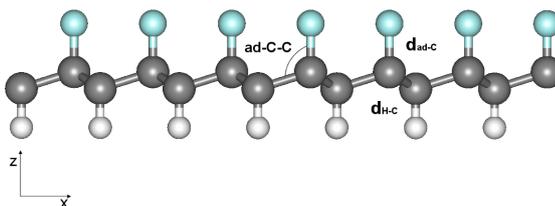
## 4.2 Estudo da Adsorção de Halogênios em Grafeno

Esta seção é dedicada à investigação de propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas formados a partir da adsorção de átomos do grupo dos halogênios em grafeno. Foram estudados os sistemas “X-grafeno” e “H,X-grafeno”, onde “X” representa os átomos de F, Cl, Br ou I. A Figura 4.8 mostra a vista superior de uma célula primitiva  $4 \times 4 \times 1$  compartilhada por todos os sistemas, após atingirem as posições de equilíbrio, com os átomos formando as estruturas relaxadas. Nos casos onde a adsorção de hidrogênio é considerada, estes átomos são adsorvidos na porção inferior da folha de grafeno, não aparecendo, portanto, na ilustração. A vista lateral desta célula para os sistemas H,X-grafeno está mostrada na Figura 4.9. Para todos os sistemas X-grafeno, foram encontradas duas configurações de equilíbrio diferentes, que receberam a denominação de “ligadas”, ou *bonded* (B), e “não-ligadas”, ou *not bonded* (NB), ambas ilustradas na Figura 4.10. A única exceção é o sistema F-grafeno, que não apresenta a configuração do

tipo NB. A Tabela 4.7 resume os valores dos parâmetros estruturais calculados para os sistemas estudados, enquanto que um apanhado dos valores encontrados para as propriedades eletrônicas de todos os sistemas é encontrado na Tabela 4.8.



**Figura 4.8:** Vista superior de uma célula primitiva dos sistemas X-grafeno, com “X” representando H, F, Cl, Br e I, propagada 4 vezes em cada direção. Ambas as configurações “ligadas”(B) e “não-ligadas”(NB) apresentam essa mesma vista. Átomos de carbono estão mostrados em cinza escuro, enquanto X-átomos estão mostrados em um tom mais claro (azul, na versão em cores). Nos casos onde também é considerada a adsorção de hidrogênio, esses átomos estão localizados na parte inferior da camada de grafeno e, por isto, não aparecem aqui. Ângulos e comprimentos de ligação estão indicados na Tabela 4.7.



**Figura 4.9:** Vista lateral dos sistemas H,X-grafeno, após os processos de relaxação, com “X” sendo F, Cl, Br e I. Átomos de carbono estão mostrados em cinza escuro, átomos de hidrogênio em branco e os demais adsorvatos estão representados em cinza claro (azul, na versão em cores).

As propriedades estruturais aqui reportadas para os sistemas F-grafeno, H,X-grafeno e para aqueles do tipo NB estão em excelente acordo com as descritas em um estudo recente realizado por Klintonberg et al. [36], embora, em virtude da utilização, nesta referência, da aproximação *GW* [95], os valores encontrados para algumas propriedades eletrônicas não apresentam boa concordância. Vale ressaltar que, no referido estudo, não foi prevista a existência dos sistemas do tipo B, com exceção do F-grafeno. O estudo da deposição de átomos de flúor sobre grafeno, explorando diversos tipos de cobertura, foi também realizado por Lu [39]. Para o caso da cobertura de 100%, que coincide com o sistema F-grafeno tratado neste trabalho, a comparação entre os resultados apresentados por esta referência com aqueles correspondentes no presente estudo leva, novamente, a um alto grau de concordância.

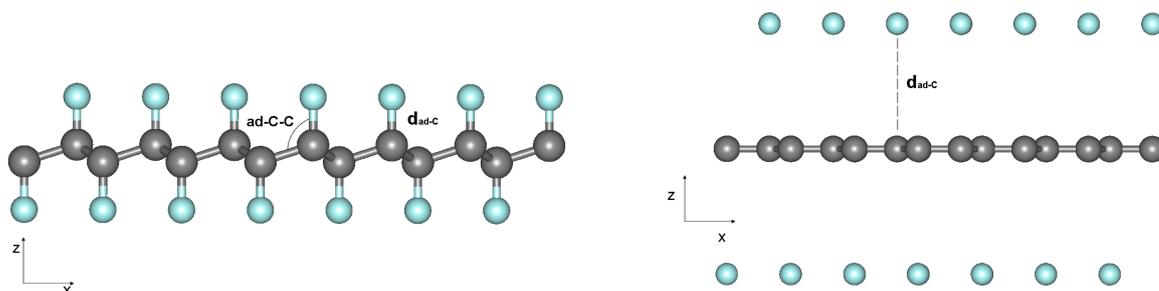
É importante esclarecer as causas das diferenças entre os comportamentos apresentados pelos sistemas dos tipos B e NB. É possível notar que os valores para os parâmetros de rede referentes aos sistemas NB são sempre menores que aqueles encontrados para os sistemas B

**Tabela 4.7:** Propriedades estruturais dos sistemas calculados: parâmetro de rede (a), número de átomos por célula, distância dos átomos de carbono ao plano médio ( $C_h$ ), distância mínima entre átomos de carbono ( $d_{C-C}$ ), distância mínima entre X-átomos e átomos de carbono ( $d_{X-C}$ ), distância entre X-átomos e seus segundos vizinhos carbonos ( $d_{X-C_2}$ ), distância mínima entre átomos de carbono e de hidrogênio ( $d_{H-C}$ ) e distância entre átomos de hidrogênio e seus respectivos átomos de carbono segundos vizinhos ( $d_{H-C_2}$ ). A coluna C-C-C contém os ângulos entre duas ligações C-C, enquanto que a coluna X-C-C lista os ângulos entre ligações C-C e X-C. Os rótulos (B) e (NB) indicam os sistemas ligados e não-ligados, respectivamente.

Sistema	a (Å)	$C_h$ (Å)	$d_{C-C}$ (Å)	$d_{X-C}$ (Å)	$d_{X-C_2}$ (Å)	$d_{H-C}$ (Å)	$d_{H-C_2}$ (Å)	C-C-C (Graus)	X-C-C (Graus)
Grafeno	2,469	0,000	1,425	-	-	-	-	120,00	-
Grafano	2,540	0,229	1,536	-	-	1,111	2,148	111,51	107,35
F-grafeno	2,607	0,245	1,583	1,378	2,399	-	-	110,84	108,07
Cl-grafeno (NB)	2,565	0,000	1,481	4,375	4,619	-	-	120,00	90,00
Cl-grafeno (B)	2,915	0,257	1,759	1,751	2,819	-	-	111,92	106,90
Br-grafeno (NB)	2,684	0,000	1,550	4,377	4,643	-	-	120,00	90,00
Br-grafeno (B)	3,107	0,252	1,863	1,918	3,014	-	-	112,98	105,68
I-grafeno (NB)	2,914	0,000	1,682	4,470	4,776	-	-	120,00	90,01
I-grafeno (B)	3,402	0,225	2,015	2,136	3,246	-	-	115,20	102,85
H,F-grafeno	2,573	0,238	1,560	1,379	2,376	1,107	2,170	111,16	107,72
H,Cl-grafeno	2,762	0,236	1,663	1,761	2,743	1,107	2,243	112,32	106,45
H,Br-grafeno	2,680	0,111	1,563	4,004	4,501	1,139	2,062	117,99	98,22
H,I-grafeno	2,858	0,117	1,666	4,126	4,661	1,119	2,133	118,08	98,03

**Tabela 4.8:** Energias de coesão e de adsorção por célula unitária, cargas médias e *band gaps* para os diversos sistemas. Para os casos em que há apenas um tipo de X-átomo, as energias de coesão são por adsorvato também são mostradas. As cargas foram calculadas de acordo com o critério de Bader.

Sistema	$E_{coh}/\text{Célula}$ (eV)	$E_{ad}/\text{Célula}$ (eV)	$E_{ad}/X$ (eV)	Carga - C (elétrons)	Carga - X (elétrons)	Carga - H (elétrons)	Gap (eV)
Grafeno	-15,871	-	-	4,00	-	-	-
Grafano	-20,797	-4,926	-2,463	3,92	1,08	-	3,53
F-grafeno	-21,837	-5,966	-2,983	3,40	7,60	-	3,16
Cl-grafeno (NB)	-17,210	-1,339	-0,669	3,99	7,01	-	-
Cl-grafeno (B)	-16,003	-0,133	-0,066	3,86	7,14	-	1,53
Br-grafeno (NB)	-16,031	-0,160	-0,080	4,00	7,00	-	-
Br-grafeno (B)	-13,361	2,510	1,255	4,01	6,99	-	-
I-grafeno (NB)	-13,341	2,530	1,265	4,02	6,98	-	-
I-grafeno (B)	-10,870	5,000	2,500	4,18	6,82	-	-
H,F-grafeno	-21,333	-5,462	-	3,67	7,58	1,08	2,63
H,Cl-grafeno	-17,935	-2,064	-	3,89	7,15	1,06	0,55
H,Br-grafeno	-16,466	-0,595	-	4,02	7,01	0,96	-
H,I-grafeno	-14,915	0,956	-	4,03	6,98	0,96	-



**Figura 4.10:** Vista lateral dos sistemas X-grafeno “ligados” e “não-ligados”, nesta ordem, após a relaxação, com “X” sendo F, Cl, Br e I. Para o caso do flúor, apenas o caso ligado deve ser considerado. Átomos de carbono estão mostrados em cinza escuro enquanto os X-átomos estão representados em um tom mais claro (azul, na versão em cores). Para os sistemas ligados, a interação entre os adsorvatos e os átomos de carbono faz com que a estrutura adquira um perfil “enrugado”, apresentando um *zig-zag* idêntico àquele existente no grafeno. Contudo, para os casos não-ligados, a interação entre os X-átomos e os átomos de carbono não resulta em nenhum deslocamento dos átomos de carbono na direção  $z$ , apresentando, assim, um comportamento bastante diferente daquele exibido pelos casos ligados. A Tabela 4.7 resume os resultados encontrados para os ângulos entre ligações e para o comprimento das mesmas.

correspondentes. Isto tem um papel crucial na determinação das configurações obtidas, conforme será explicado abaixo.

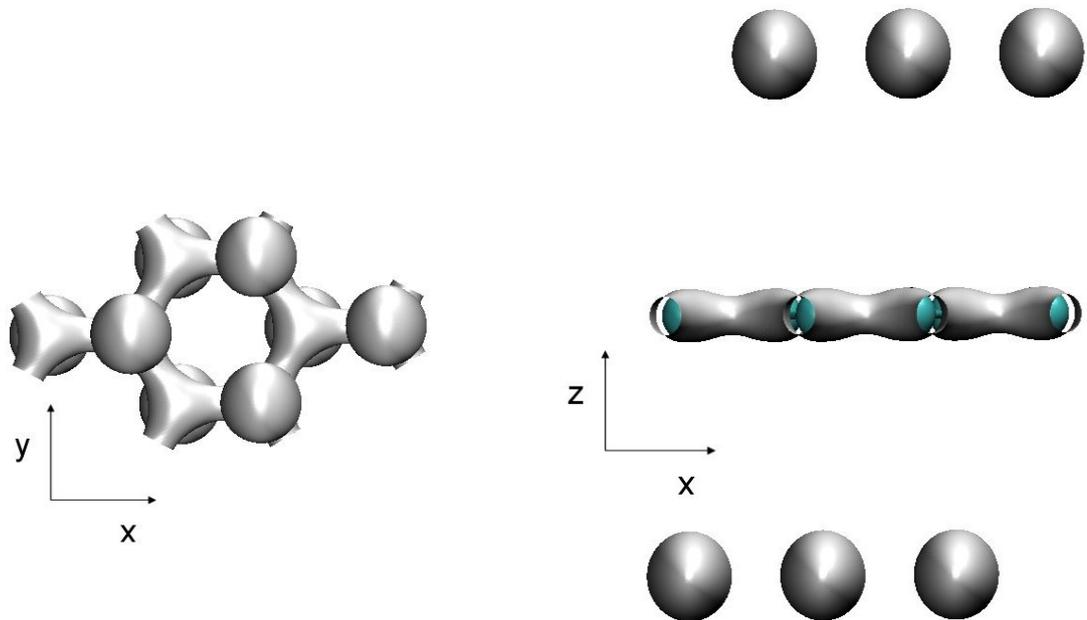
Nos sistemas do tipo NB, a menor distância C-C torna as respectivas ligações mais fortes que aquelas dos sistemas do tipo B, o que dificulta a polarização das nuvens eletrônicas dos átomos de carbono na presença dos átomos adsorvidos. Este efeito torna mais difícil a formação das ligações covalentes entre os átomos de carbono e os adsorvatos. Não havendo ligação covalente, a repulsão entre estas núvens eletrônicas tende a afastá-los da folha de grafeno. Quando esta repulsão finalmente é contrabalaneada pelas forças de van der Waals, os átomos do adsorvato atingem as suas posições de equilíbrio. Isto explica o valor relativamente alto encontrado para as distâncias carbono-adsorvato, uma vez que as forças de van der Waals são bastante fracas comparadas às forças elétricas de repulsão. Contudo, é necessária certa cautela no que se refere à determinação exata destas distâncias, já que é bastante sabido que as forças de van der Waals não são adequadamente descritas nas implementações dos potenciais de troca e correlação utilizados (ver, por exemplo, a referência [96]). Note-se ainda que a folha de grafeno não sofre qualquer tipo de distorção neste caso, o que pode ser observado tanto na Figura 4.10 quanto pela análise do parâmetro  $C_h$  e dos ângulos C-C-C, conforme indicado na Tabela 4.7.

Nos sistemas do tipo B, por outro lado, o aumento das distâncias C-C e, portanto, o enfraquecimento destas ligações torna a interação entre os átomos de carbono e os átomos adsorvidos mais fácil que no caso dos sistemas do tipo NB. Provavelmente, esta maior distância entre os átomos de carbono causa um acetuado enfraquecimento - ou até mesmo a quebra - das ligações  $\pi$  existentes entre os mesmos na folha de grafeno, liberando os elétrons destes orbitais para a realização das ligações com os adsorvatos. As ligações carbono-adsorvato possuem um caráter fortemente covalente, uma vez que as quantidades de carga transferidas são pequenas, conforme

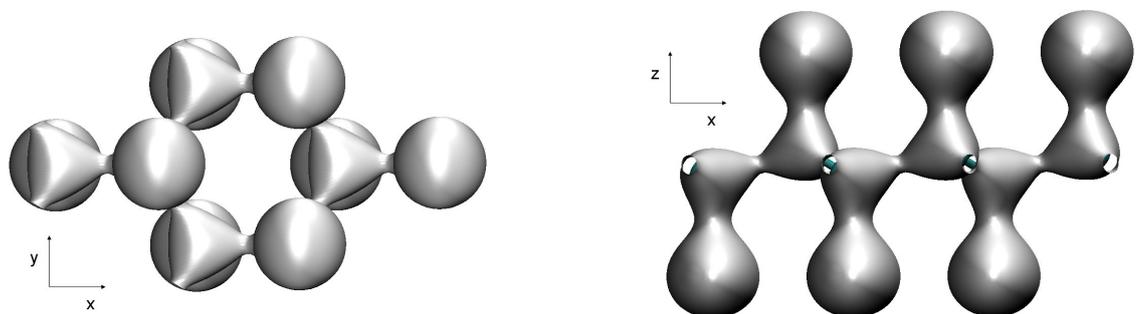
consta da Tabela 4.8, embora o caráter iônico nos casos dos sistemas F-grafeno e Cl-grafeno não possa ser desprezado. A formação destas ligações faz com que as estruturas adquiram um perfil em *zig-zag*, de uma forma semelhante àquela encontrada para o grafeno (Figura 4.3), ainda que apresentando amplitudes diferentes (ver o parâmetro  $C_h$  na Tabela 4.7), o que indica que os orbitais dos átomos de carbono sofrem uma transição entre as hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$ . Comparando-se os ângulos C-C-C da Tabela 4.7 com aqueles esperados para as hibridizações “ideais”  $sp^2$  ( $120,0^\circ$ ) e  $sp^3$  ( $109,47^\circ$ ), nota-se que estes ângulos se distanciam daqueles esperados para uma hibridização  $sp^3$  - e se aproximam dos esperados para a  $sp^2$  - à medida que o número atômico do adsorvato aumenta. Em particular, observa-se que o sistema F-grafeno possui um ângulo C-C-C muito próximo ao da hibridização  $sp^3$ , enquanto que, no I-grafeno (B), este ângulo está mais próximo àquela da hibridização  $sp^2$  ideal. Como, nas estruturas do tipo B, os átomos de carbono formam quatro ligações covalentes, o aumento gradual dos ângulos C-C-C sugere que estes ângulos estejam sendo distorcidos, em relação ao valor encontrado em uma hibridização  $sp^3$  ideal, devido à repulsão que as nuvens eletrônicas dos adsorvatos sofrem entre si. Uma vez que, em um mesmo grupo da tabela periódica, o volume da nuvem eletrônica cresce à medida que o número atômico aumenta, seria realmente esperado, dentro da interpretação aqui proposta, que o mesmo comportamento fosse observado para os ângulos C-C-C, já que, quanto maior a nuvem eletrônica, maior seria a distância de equilíbrio entre adsorvatos vizinhos em um mesmo lado da folha e, deste modo, seria também maior a distância entre os átomos de carbono com os quais estes adsorvatos estão ligados. Pode-se observar, analisando-se a Figura 4.8, que o aumento das distâncias entre átomos de carbono vizinhos que estão ligados a adsorvatos pertencentes a um mesmo lado da folha acarreta o aumento no valor dos ângulos C-C-C.

A Figura 4.11 mostra o perfil geral da densidade de carga para os sistemas do tipo NB, enquanto a Figura 4.12 ilustra esse perfil para o caso dos sistemas do tipo B. Para os sistemas do tipo NB não é possível observar nenhuma densidade eletrônica entre a folha de grafeno e os adsorvatos.

Para os casos onde a adsorção de hidrogênio foi considerada, a conformação das estruturas obtidas, após a otimização das geometrias, é bastante semelhante à apresentada pelos sistemas do tipo B e está mostrada nas Figuras 4.8 e 4.9, indicando a existência da transição  $sp^2$ - $sp^3$  dos orbitais dos átomos de carbono. Note-se, ainda, a existência de um certo caráter iônico nas ligações dos sistemas H,F-grafeno e H,Cl-grafeno, o que pode ser avaliado com o auxílio dos dados referentes às transferências de carga, apresentados na Tabela 4.8. A análise dos ângulos C-C-C (ver a Tabela 4.7) pode ser realizada de forma semelhante àquela dos sistemas do tipo B. Esta interpretação parece, a princípio, não ser adequada para o caso dos sistemas H,Br-grafeno e H,I-grafeno. Percebe-se, contudo, examinando-se os dados contidos nas Tabelas 4.7 e 4.8, que estes sistemas são melhores comparados àquelas do tipo NB. Uma possível explicação para



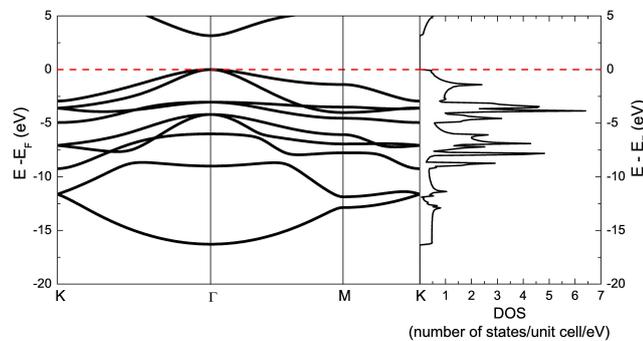
**Figura 4.11:** Vistas, superior e lateral, de uma isosuperfície da distribuição de carga eletrônica total em uma célula unitária 2x2x1 do sistema Cl-grafeno (NB).



**Figura 4.12:** Vistas, superior e lateral, de uma isosuperfície da distribuição de carga eletrônica total em uma célula unitária 2x2x1 do sistema Cl-grafeno (B).

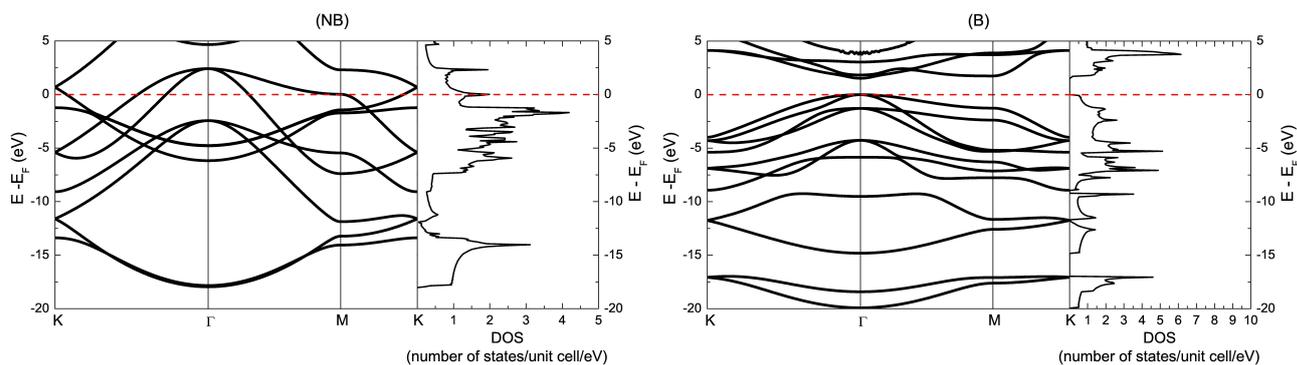
as diferenças encontradas é que, nestes casos, os orbitais dos átomos de carbono provavelmente sofrem transição para a hibridização  $sp^3$ , mas as ligações que seriam feitas com os átomos Br ou I ficam pendentes. A interação entre os halogênios e os demais átomos do sistema seria dada, mais uma vez, por forças de van der Waals.

As estruturas de banda e densidades de estados para todos os sistemas estão mostradas nas Figuras de 4.13 a 4.17. Um resumo dos resultados encontrados para as propriedades eletrônicas desses sistemas é mostrado na Tabela 4.8. É interessante notar que a largura do *band gap* decresce à medida que o ângulo C-C-C se afasta do previsto para a hibridização  $sp^3$  ideal, comparando-se isoladamente os sistemas X-grafeno e H,X-grafeno. Da mesma forma, em todos os casos em que é prevista a existência de *band gaps* não-nulos, existe uma transferência de carga dos átomos de carbono para os adsorvatos, conforme pode ser evidenciado na Tabela 4.8. Sabendo-se que o valor do *gap* calculado por meio da aproximação GGA tende a subestimar o valor experimental por uma intensidade relativa da ordem de 50%, observa-se que o *gap* calculado para o sistema H,Cl-grafeno, 0,55 eV, indica a possibilidade de uma medida experimental resultando em valores em torno de 1,10 eV, o que é muito próximo a 1,16 eV. Este é o valor encontrado para o silício [97], o que torna o sistema H,Cl-grafeno potencialmente interessante do ponto de vista tecnológico. Os valores encontrados para os demais *band gaps* não são, entretanto, demasiadamente grandes, de modo que os correspondentes sistemas poderiam também ser úteis em aplicações tecnológicas.

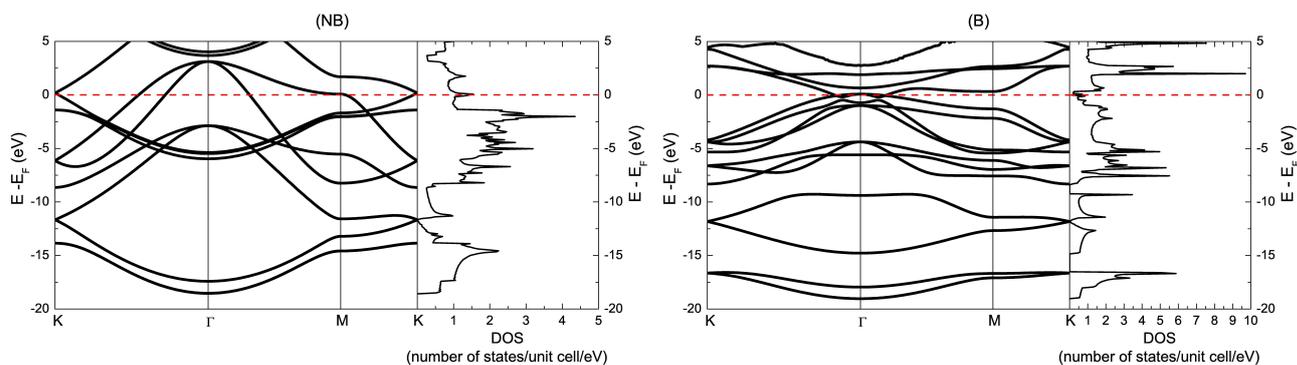


**Figura 4.13:** Estrutura de bandas e densidade de estados para o sistema F-grafeno.

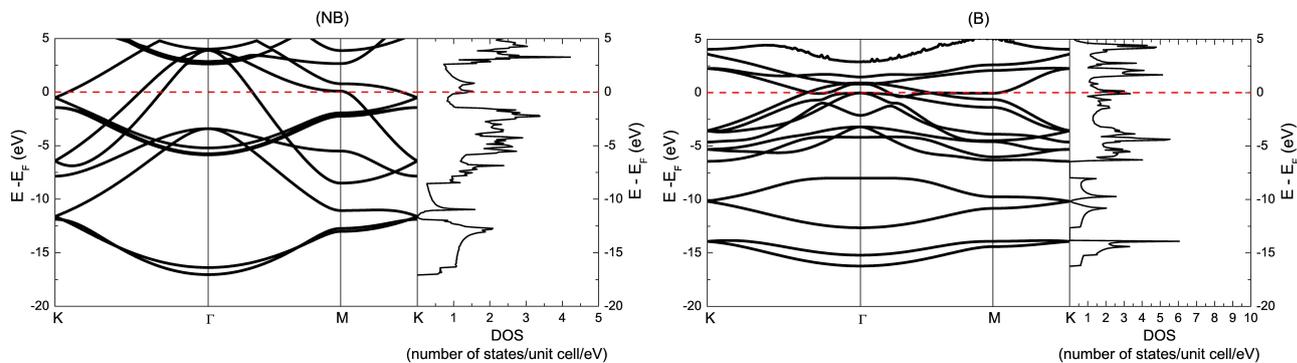
Analisando-se os valores das energias de coesão, mostradas na Tabela 4.8, nota-se que todos os sistemas estudados são, em princípio, estáveis, embora o caráter positivo das energias de adsorção, mostradas na mesma tabela, para o Br-grafeno (B), o I-grafeno e para o H,I-grafeno indica que a obtenção experimental destes sistemas seria um processo ativado, uma vez que requeriria o fornecimento de alguma quantidade de energia para a formação das ligações.



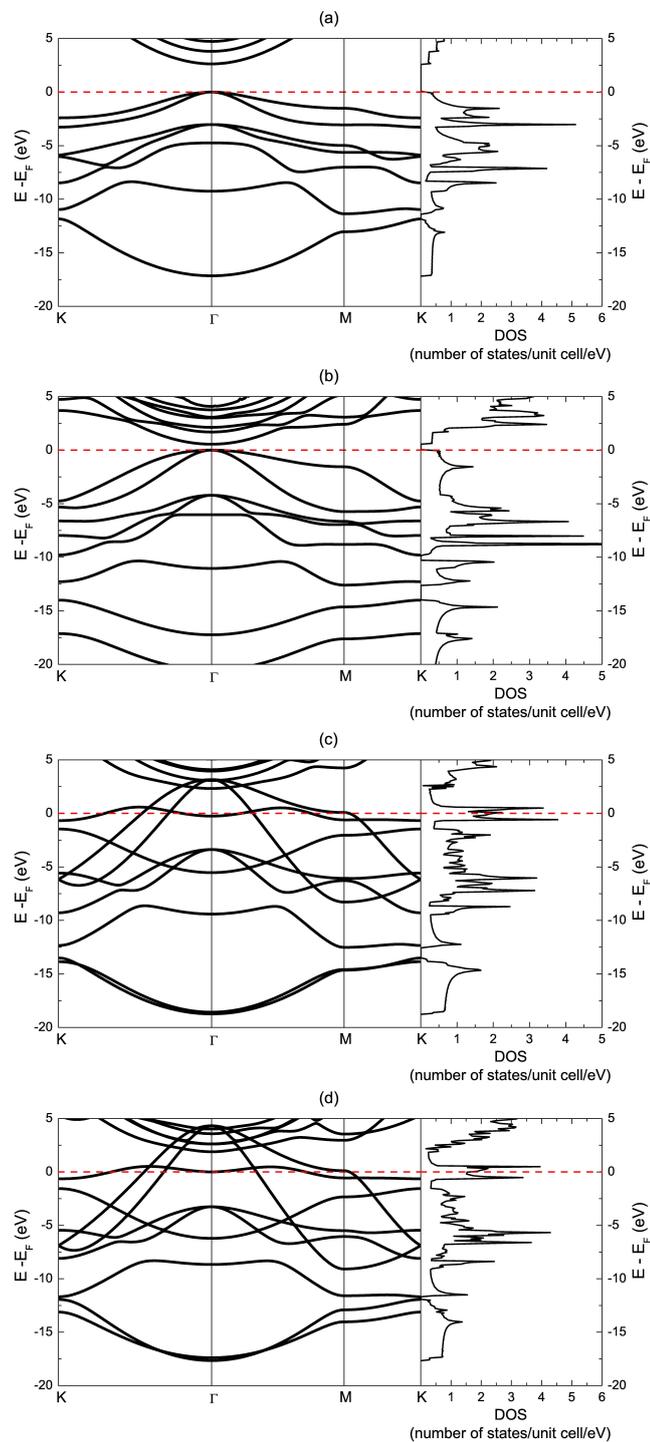
**Figura 4.14:** Cl-grafeno: estrutura de bandas ao longo de direções unindo alguns pontos de alta simetria da zona de Brillouin e densidade de estados para os sistemas não-ligado (NB) e ligado (B). Notar que os gráficos das DOS não estão na mesma escala.



**Figura 4.15:** Br-grafeno: estrutura de bandas ao longo de direções unindo alguns pontos de alta simetria da zona de Brillouin e densidade de estados para os sistemas não-ligado (NB) e ligado (B). Notar que os gráficos das DOS não estão na mesma escala.



**Figura 4.16:** I-grafeno: estrutura de bandas ao longo de direções unindo alguns pontos de alta simetria da zona de Brillouin e densidade de estados para os sistemas não-ligado (NB) e ligado (B). Notar que os gráficos das DOS não estão na mesma escala.



**Figura 4.17:** Estrutura de bandas e densidades de estados para todos os sistemas H,X-grafeno: a) H,F-grafeno, b) H,Cl-grafeno, c) H,Br-grafeno e d)H,I-grafeno. Notar que nem todos os gráficos das DOS estão na mesma escala.

## Conclusão

O constante avanço tecnológico, com a miniaturização dos dispositivos eletrônicos, tem cada vez mais demandando a busca de novos materiais que venham a ser utilizados como uma alternativa à atual tecnologia baseada no uso do silício, que pode estar atingindo o seu limite. Do mesmo modo, faz-se também interessante o estudo detalhado do comportamento de materiais já conhecidos, para que, desta forma, seja possível modificar as suas propriedades de maneira controlada. A compreensão de aspectos tais como a formação das ligações químicas e as energias envolvidas nestas ligações, bem como o conhecimento das possíveis configurações estruturais de equilíbrio, são exemplos de condições necessárias para que a produção de um material seja feita de uma forma sistemática.

Este tipo de investigação, contudo, não é justificado apenas pela sua aplicação na indústria de dispositivos. Processos como o crescimento de cristais e a catálise heterogênea, por exemplo, são tão melhor controlados quanto maior for o entendimento dos mecanismos pelos quais ocorrem as interações entre os constituintes dos sistemas envolvidos, principalmente no que diz respeito às interações que ocorrem em suas superfícies. Um fenômeno de particular interesse é o da adsorção, o qual permite a modificação das características de uma determinada substância através da fixação, na mesma, de outros átomos ou moléculas. Uma vez entendida a forma como a adição destes átomos ou moléculas altera as propriedades estruturais e eletrônicas do substrato, um amplo leque de possibilidades é aberto, tanto na busca pelo desenvolvimento de novos materiais, quanto na criação ou aprimoramento de métodos para a manipulação daqueles já conhecidos.

Um material que tem mostrado ser promissor para estes tipos de aplicações é o grafeno. Em virtude de características como a alta estabilidade, dureza, excelente mobilidade eletrônica e alto nível de reatividade química, o grafeno, logo após a sua obtenção experimental, se tornou alvo de inúmeros estudos, motivados não somente pelos interesses tecnológicos citados mas, em uma proporção expressiva, por razões acadêmicas.

Neste trabalho, foi investigada a adsorção de átomos de hidrogênio, lítio, sódio, potássio, rubídio, flúor, cloro, bromo e iodo sobre folhas de grafeno isoladas, através da utilização de simulações computacionais utilizando-se a Teoria do Funcional da Densidade. No caso da adsorção do hidrogênio e, da mesma forma, dos átomos do grupo dos alcalinos, foi posicionado, na posição *on-top* de cada átomo de carbono da folha de grafeno, um átomo do adsorvato, de

maneira alternada, em ambos os lados da camada. Para a adsorção dos átomos do grupo dos halogênios, além do estudo de sistemas com configurações semelhantes à descrita no caso anterior, foram também explorados casos com os adsorvatos sendo substituídos, em apenas um lado da folha, por átomos de hidrogênio, e os resultados foram, sempre que possível, comparados com aqueles encontrados na literatura.

Especificamente para o sistema Li-grafeno, embora os resultados encontrados neste estudo para as propriedades estruturais e para as estruturas de bandas e densidades de estados estejam em bom acordo com aqueles encontrados em cálculos similares realizados anteriormente por Yang [34, 87], a interpretação aqui dada a estes resultados não levam à conclusão que, neste sistema, os orbitais dos átomos de carbono sofrem uma transição  $sp^2$ - $sp^3$ , como afirma a referência citada. O presente estudo indica sim a existência de algum grau de ionicidade para a ligação covalente Li-C e também a ação dos átomos de lítio como aceptores de elétrons nos seus orbitais 2p, que não são preenchidos na configuração original destes átomos. O caráter  $\pi$ -acceptor do lítio tem um papel importante na determinação do comportamento do sistema Li-grafeno, uma vez que a distorção na folha de grafeno observada para este sistema, que ocorre em um sentido oposto à apresentada pelo grafano, é resultante da interação dos orbitais  $\pi$  da folha de grafeno com os orbitais 2p dos átomos de lítio. Resultados semelhantes foram encontrados para os sistemas Na-grafeno, K-grafeno e Rb-grafeno.

A análise das energias de coesão para estes sistemas mostrou que todos eles são estáveis. A ordem decrescente de estabilidade foi encontrada como sendo grafano, Li-grafeno, Na-grafeno, K-grafeno e Rb-grafeno. As energias de adsorção indicaram que, dentre todos estes casos, apenas o Li-grafeno e o grafano poderiam ser obtidos experimentalmente de forma espontânea. Para todos os outros casos, o processo de formação dos sistemas ocorreria apenas mediante o fornecimento de alguma quantidade de energia, i.e., o processo seria ativado.

O comportamento apresentado pelos sistemas X-grafeno, onde X representa um átomo do grupo dos halogênios, foi bastante diferente daquele exibido no caso dos alcalinos. Para a adsorção de cada um dos halogênios, foram encontradas duas configurações estruturais de equilíbrio distintas, chamadas de “ligadas”(B) e “não-ligadas”(NB), com exceção do sistema F-grafeno, que apresentou apenas a estrutura do tipo B. A nomenclatura foi motivada pelo perfil apresentado pelas distribuições de carga total calculadas em ambos os tipos de sistemas.

A conformação apresentada pelas estruturas do tipo B é idêntica à do grafano, o que sugere a existência da transição  $sp^2$ - $sp^3$  dos orbitais dos átomos de carbono. O mesmo ocorre com os sistemas H,X-grafeno, embora nos sistemas H,Br-grafeno e H,I-grafeno a ligação que existiria entre os átomos de carbono e os átomos halogênios que estão em suas posições *on-top* parecem ficar pendentes, com os átomos de bromo e iodo interagindo com o restante do sistema mediante forças de van der Waals.

Os cálculos realizados para os sistemas do tipo NB indicam que, nestes casos, os átomos

de carbono do grafeno permanecem em suas hibridizações  $sp^2$ , mantendo o aspecto planar da folha, e não realizam ligações covalentes com os adsorvatos, embora o caráter iônico presente nos sistemas contendo flúor e cloro não possam ser desprezados. A interação entre a folha os átomos adsorvidos parece ocorrer unicamente mediante interações de van der Waals, com os halogênios atingindo as suas posições de equilíbrio distante da folha. Não foram encontrados registros na literatura de estudos anteriores apontando a possível existências de tais sistemas.

Além do grafano, os sistemas que não apresentaram comportamento metálico foram o F-grafeno, o Cl-grafeno (B), o H,F-grafeno e o H,Cl-grafeno. Notou-se a tendência da diminuição no valor do *band gap* calculado com o aumento do número atômico do átomo do grupo dos halogênios, comparando-se separadamente os casos X-grafeno e H,X-grafeno. Adicionalmente, verificou-se que existe uma transferência de carga dos átomos de carbono para os adsorvatos nos casos em que são previstos *band gaps* não-nulos. Baseando-se na observação de que os valores calculados para os *band gaps* utilizando-se a aproximação GGA tendem a subestimar os valores reais por uma razão da ordem de 50%, estima-se que o sistema H,Cl-grafeno, em sendo sintetizado experimentalmente, poderia apresentar um *band gap* da ordem de 1,10 eV, valor que é próximo ao encontrado para o silício, cerca de 1,16 eV, o que torna este sistema um potencial candidato para aplicações tecnológicas. Não obstante, os valores encontrados para os *band gaps* dos demais sistemas, apesar de serem pelo menos 2,8 vezes maiores, podem ainda dar origem a aplicações desta natureza.

## Referências Bibliográficas

- [1] Martienssen W and Warlimont H (eds) 2005 *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data* (New York: Springer) ISBN 978-3-540-44376-6
- [2] Ashcroft N W and Mermin N D 1976 *Solid State Physics* college ed (United States: Thomson Learning) ISBN 0-03-083993-9
- [3] Woodruff D P 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 084016 URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/22/8/084016>
- [4] Heinz K 1995 *Rep. Prog. Phys.* **58** 637 URL <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/58/6/003>
- [5] Feidenhans'l R 1989 *Surf. Sci. Rep.* **10** 105 URL [http://dx.doi.org/10.1016/0167-5729\(89\)90002-2](http://dx.doi.org/10.1016/0167-5729(89)90002-2)
- [6] Robinson I K and Tweet D J 1992 *Rep. Prog. Phys.* **55** 599 URL <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/55/5/002>
- [7] Tersoff J and Hamann D R 1985 *Phys. Rev. B* **31** 805 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.31.805>
- [8] Woodruff D P 2008 *Surf. Sci.* **602** 2963 URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2008.07.042>
- [9] de Castilho C M C 2003 *Rev. Bras. Ensino Fís.* **25** 364 URL <http://www.scielo.br/pdf/rbef/v25n4/a05v25n4.pdf>
- [10] Schulz M 1999 *Nature* **399** 729 URL <http://dx.doi.org/10.1038/21526>
- [11] Berger C, Song Z, Li T, Li X, Ogbazghi A Y, Feng R, Dai Z, Marchenkov A N, Conrad E H, First P N and de Heer W A 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 19912 URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp040650f>
- [12] Hass J, Feng R, Li T, Li X, Zong Z, de Heer W A, First P N, Conrad E H, Jeffrey C A and Berger C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 143106 URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2358299>

- [13] Gilje S, Han S, Wang M, Wang K L and Kaner R B 2007 *Nano Lett.* **7** 3394 URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl0717715>
- [14] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, Hill E W, Blake P, Katsnelson M I and Novoselov K S 2007 *Nature Materials* **6** 652 URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1967>
- [15] Geim A K and Novoselov K S 2006 *Nat. Mater.* **6** 183 URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>
- [16] Katsnelson M I 2007 *Materials Today* **10** 20 URL [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71788-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71788-6)
- [17] Katsnelson M I and Novoselov K S 2007 *Solid State Communications* **143** 3 URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2007.02.043>
- [18] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S and Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109 URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
- [19] Wallace P R 1947 *Phys. Rev.* **71** 622 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>
- [20] McClure J W 1956 *Phys. Rev.* **104** 666 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.104.666>
- [21] Slonczewski J C and Weiss P R 1958 *Phys. Rev.* **109** 272 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.109.272>
- [22] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V and Firsov A A 2004 *Science* **306** 666 URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896>
- [23] Han M Y, Özyilmaz B, Zhang Y and Kim P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.206805>
- [24] Li X, Wang X, Zhang L, Lee S and Dai H 2008 *Science* **319** 1229 URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1150878>
- [25] Mao Y, Yuan J and Zhong J 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 115209 URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/20/11/115209>
- [26] Chan K T, Neaton J B and Cohen M L 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235430 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235430>

- [27] Leenaerts O, Partoens B and Peeters F M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 125416 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.125416>
- [28] Leenaerts O, Partoens B and Peeters F M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 243125 URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2949753>
- [29] Leenaerts O, Partoens B and Peeters F M 2009 *Microelectronics Journal* **40** 860 URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.mejo.2008.11.022>
- [30] Kantha M, Cordero N A, Molina L M, Alonso J A and Girifalco L A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 125422 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.125422>
- [31] Farjam M and Rafii-Tabar H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 045417 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.045417>
- [32] Sofo J O, Chaudhari A S and Barber G D 2007 *Phys. Rev. B* **75** 153401 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.153401>
- [33] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M, Morozov S V, Blake P, Halsall M P, Ferrari A C, Boukhvalov D W, Katsnelson M I, Geim A K and Novoselov K S 2009 *Science* **323** 610 URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1167130>
- [34] Yang C K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 163115 URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3126008>
- [35] Medeiros P V C, de B Mota F, Mascarenhas A J S and de Castilho C M C 2010 *Nanotechnology* **21** 115701 URL <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/21/11/115701>
- [36] Klintonberg M, Lebègue S, Katsnelson M I and Eriksson O 2010 *Phys. Rev. B* **81** 085433 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.085433>
- [37] Boukhvalov D W and Katsnelson M I 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 344205 URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/34/344205>
- [38] Bon S B, Valentini L, Verdejo R, Fierro J L G, Peponi L, Lopez-Manchado M A and Kenny J M 2009 *Chem. Mater.* **21** 3433 URL <http://dx.doi.org/10.1021/cm901039j>
- [39] Lu N, Li Z and Yang J 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 16741 URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp904208g>
- [40] Szabo A and Ostlund N S 1996 *Modern Quantum Chemistry* (Mineola, New York: Dover Publishing)
- [41] Dreizler R M and Gross E K U 1990 *Density Functional Theory* (Berlin: Springer-Verlag)

- [42] Hohenberg P and Khon W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [43] Arfken G B and Weber H J 2005 *Mathematical Methods for Physicists - International Edition* 6th ed (San Diego: Academic Press)
- [44] Levy M 1982 *Phys. Rev. A* **26** 1200 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.26.1200>
- [45] Lieb 1983 *Int. J. Quantum Chem.* **24** 243 URL <http://dx.doi.org/10.1002/qua.560240302>
- [46] Parr R G and Yang W 1989 *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (New York: Oxford University Press)
- [47] Gilbert T L 1975 *Phys. Rev. B* **12** 2111 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.12.2111>
- [48] Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [49] Capelle K 2006 *Brazilian Journal of Physics* **36** 1318 URL <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-97332006000700035>
- [50] Jackson J D 1998 *Classical Electrodynamics* 3rd ed (New York: Wiley)
- [51] Langreth D C and Mehl M J 1983 *Phys. Rev. B* **28** 1809 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.28.1809>
- [52] Langreth D C and Mehl M J 1983 *Phys. Rev. B* **29** 2310 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.29.2310.2>
- [53] Perdew J P and Yue W 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8800 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8800>
- [54] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- [55] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J and Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>
- [56] Perdew J P, A J, Chevary, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J and Fiolhais C 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4978 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.48.4978.2>

- [57] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [58] Goldstein H, Poole C and Safko J 1980 *Classical Mechanics* 2nd ed (Reading, MA: Addison Wesley)
- [59] Lemos N A 2007 *Mecânica Analítica* 2nd ed (São Paulo: Livraria da Física)
- [60] Feynman R P 1939 *Phys. Rev.* **56** 340 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.56.340>
- [61] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A and Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045 URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>
- [62] Makov G and Payne M C 1995 *Phys. Rev. B* **51** 4014 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.51.4014>
- [63] Born M and Oppenheimer R 1927 *Ann. Phys* **84** 457 URL [http://www.worldscibooks.com/chemistry/etextbook/3201/3201\\_chap1.pdf](http://www.worldscibooks.com/chemistry/etextbook/3201/3201_chap1.pdf)
- [64] Phillips J C and Kleinman L 1959 *Phys. Rev.* **116** 287 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.116.287>
- [65] Ihm J, Zunger A and Cohen M L 1979 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12** 4409 URL <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/12/21/009>
- [66] Yin M T and Cohen M L 1982 *Phys. Rev. B* **25** 7403 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.25.7403>
- [67] Pickett W E 1989 *Comput. Phys. Rep.* **9** 115 URL [http://dx.doi.org/10.1016/0167-7977\(89\)90002-6](http://dx.doi.org/10.1016/0167-7977(89)90002-6)
- [68] Goedecker S and Maschke K 1992 *Phys. Rev. A* **45** 88 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.45.88>
- [69] Hamann D R, Schlüter M and Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>
- [70] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>
- [71] Slater J C 1937 *Phys. Rev.* **51** 846 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.51.846>

- [72] Cottenier S 2002 *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction* (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium) ISBN 90-807215-1-4 URL [http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks)
- [73] Andersen O K 1975 *Phys. Rev. B* **12** 3060 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>
- [74] Singh D J 1994 *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW-method* (Boston, MA: Kluwer Academic Publishing) ISBN 0-7923-9421-7
- [75] Blöchl P 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [76] Kresse G and Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- [77] Kresse G and Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **47** 558 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
- [78] Kresse G and Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>
- [79] Kresse G and J F 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15 URL [http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
- [80] Kresse G and J F 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- [81] Chadi D J and Cohen M L 1973 *Phys. Rev. B* **8** 5747 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.8.5747>
- [82] Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- [83] Blöchl P E, Jepsend O and Andersen O K 1994 *Phys. Rev. B* **49** 16223 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.16223>
- [84] Fu C L and Ho K M 1983 *Phys. Rev. B* **28** 5480 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.28.5480>
- [85] Charlier J C, Blase X and Roche S 2007 *Rev. Mod. Phys.* **79** 677 URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.79.677>

- [86] Lebègue S, Klintonberg M, Eriksson O and Katsnelson M I 2009 *Phys. Rev. B* **79** 245117 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.245117>
- [87] Yang C K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 049901 URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3194145>
- [88] Kresse G, Marsman M and Furthmüller J 2009 *VASP the GUIDE* Computational Physics, Faculty of Physics, Universität Wien Sensengasse 8, A-1130 Wien, Austria URL <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>
- [89] Streitwieser A, Bachrach S M, Dorigio A and Schleyer R 1995 *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview* (New York: John Wiley and Sons) chap Bonding structures and energies in organolithium compounds, p 5
- [90] Fuentealba P and Reyes O 1993 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26** 2245 URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/26/15/011>
- [91] Bader R F 1990 *Atoms in Molecules: a Quantum Theory* (Oxford: Oxford University Press)
- [92] Henkelman G, Arnaldsson A and Jónsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354 URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.04.010>
- [93] Sanville E, Kenny S D, Smith R and Henkelman G 2007 *J. Comp. Chem.* **28** 899 URL <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20575>
- [94] Tang W, Sanville E and Henkelman G 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 084204 URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/8/084204>
- [95] Hedin L 1965 *Phys. Rev.* **139** A796 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.139.A796>
- [96] Kohn W, Meir Y and Makarov D E 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4153 URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.4153>
- [97] Precker J W and da Silva M A 2002 *Am. J. Phys.* **70** 1150 URL <http://dx.doi.org/10.1119/1.1512658>
- [98] Vianna J D M, Fazzio A and Canuto S 2004 *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional* (São Paulo: Livraria da Física) ISBN 85-88325-16-0
- [99] Pauling L 1931 *J. Am. Chem. Soc.* **53** 1367 URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja01355a027>

## Halogênios sobre Grafeno: Caráter $s$ e $p$ dos Orbitais de Kohn-Sham

As Tabelas de A.1 a A.33 mostram o caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham calculados sobre orbitais atômicos dos tipos  $s$  e  $p$ , para os sistemas F-grafeno, Cl-grafeno (NB), Cl-grafeno (B), H,F-grafeno e H,Cl-grafeno, considerando-se os orbitais moleculares HOMO, LUMO e também toda a banda de valência. O papel destas tabelas é o de estabelecer uma maneira, ainda que bastante limitada, de combinar as interpretações fornecidas pela Teoria do Orbital Molecular (TOM) [98] com aquelas dadas pela Teoria da Ligação de Valência (TLV) [99]. Como a interpretação dos resultados através da utilização da TOM pode ser, em alguns casos, difícil de ser conciliada àquela fornecida pela TLV, o tipo de abordagem empregada deve ser, sempre que necessário, claramente indicado. Em particular, sempre que a discussão faz referência a tipos de hibridização, se está utilizando a TLV. Note-se, contudo, que estas duas maneiras de se tratar o problema fornecem, cada uma, aspectos potencialmente relevantes e não necessariamente excludentes ou contraditórios a respeito das propriedades estudadas. Estas abordagens são, portanto, complementares. As Figuras A.1 e A.2 mostram as densidade eletrônicas associadas aos níveis HOMO e LUMO, respectivamente, para o sistema F-grafeno, e demonstram excelente grau de concordância com os cálculos encontrados na referência [39].

**Tabela A.1:** F-grafeno, HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	0,4	9,8	6,6	0,2	17,0
C <sub>2</sub>	0,4	9,8	6,6	0,2	17,0
F <sub>1</sub>	0,0	19,8	13,2	0,0	33,0
F <sub>2</sub>	0,0	19,8	13,2	0,0	33,0
Total	0,8	59,2	39,6	0,4	100,0

**Tabela A.2:** F-grafeno, LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	7,2	4,5	7,5	11,9	31,1
C <sub>2</sub>	7,2	4,5	7,5	11,9	31,1
F <sub>1</sub>	3,3	1,2	1,3	13,1	18,9
F <sub>2</sub>	3,3	1,2	1,3	13,1	18,9
Total	21,0	11,4	17,6	50,0	100,0

**Tabela A.3:** F-grafeno, banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	3,8	3,0	2,8	2,2	11,8
C <sub>2</sub>	3,8	3,0	2,8	2,2	11,8
F <sub>1</sub>	11,0	10,0	9,7	7,5	38,2
F <sub>2</sub>	11,0	10,0	9,7	7,5	38,2
Total	29,6	26,0	25,0	19,4	100,0

**Tabela A.4:** Cl-grafeno (B), HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	0,2	3,4	2,0	0,1	5,7
C <sub>2</sub>	0,2	3,4	2,0	0,1	5,7
Cl <sub>1</sub>	0,2	25,9	18,2	0,0	44,3
Cl <sub>2</sub>	0,2	25,9	18,2	0,0	44,3
Total	0,8	58,6	40,4	0,2	100,0

**Tabela A.5:** Cl-grafeno (B), LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	19,8	3,4	9,5	8,8	41,5
C <sub>2</sub>	19,8	3,4	9,5	8,8	41,5
Cl <sub>1</sub>	2,3	0,3	0,9	5,0	8,5
Cl <sub>2</sub>	2,3	0,3	0,9	5,0	8,5
Total	44,2	7,4	20,8	27,6	100,0

**Tabela A.6:** Cl-grafeno (B), banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	4,9	3,3	2,9	2,9	14,0
C <sub>2</sub>	4,9	3,3	2,9	2,9	14,0
Cl <sub>1</sub>	12,2	9,1	8,7	6,0	36,0
Cl <sub>2</sub>	12,2	9,1	8,7	6,0	36,0
Total	34,2	24,8	23,2	17,8	100,0

**Tabela A.7:** Br-grafeno (B), HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	1,3	1,6	1,1	0,2	4,2
C <sub>2</sub>	1,3	1,6	1,1	0,2	4,2
Br <sub>1</sub>	0,2	26,1	19,4	0,1	45,8
Br <sub>2</sub>	0,2	26,1	19,4	0,1	45,8
Total	3,0	55,4	41,0	0,6	100,0

**Tabela A.8:** Br-grafeno (B), LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	20,9	4,5	9,3	1,6	36,3
C <sub>2</sub>	20,9	4,5	9,3	1,6	36,3
Br <sub>1</sub>	0,2	4,3	5,3	3,9	13,7
Br <sub>2</sub>	0,2	4,3	5,3	3,9	13,7
Total	42,2	17,6	29,2	11,0	100,0

**Tabela A.9:** Br-grafeno (B), banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	3,9	2,2	2,0	2,1	10,2
C <sub>2</sub>	3,9	2,2	2,0	2,1	10,2
Br <sub>1</sub>	13,3	10,1	9,6	6,8	39,8
Br <sub>2</sub>	13,3	10,1	9,6	6,8	39,8
Total	34,4	24,6	23,2	17,8	100,0

**Tabela A.10:** I-grafeno (B), HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	3,2	2,5	3,6	0,1	9,4
C <sub>2</sub>	3,2	2,5	3,6	0,1	9,4
I <sub>1</sub>	0,2	23,0	16,4	1,0	40,6
I <sub>2</sub>	0,2	23,0	16,4	1,0	40,6
Total	6,8	51,0	40,0	2,2	100,0

**Tabela A.11:** I-grafeno (B), LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	8,1	5,4	6,5	5,1	25,1
C <sub>2</sub>	8,1	5,4	6,5	5,1	25,1
I <sub>1</sub>	1,3	8,9	7,9	6,8	24,9
I <sub>2</sub>	1,3	8,9	7,9	6,8	24,9
Total	18,8	28,6	28,8	23,8	100,0

**Tabela A.12:** I-grafeno (B), banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	8,1	5,4	6,5	5,1	25,1
C <sub>2</sub>	8,1	5,4	6,5	5,1	25,1
I <sub>1</sub>	1,3	8,9	7,9	6,8	24,9
I <sub>2</sub>	1,3	8,9	7,9	6,8	24,9
Total	18,8	28,6	28,8	23,8	100,0

**Tabela A.13:** Cl-grafeno (NB), HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	0,0	0,0	0,0	3,4	3,4
C <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	3,4	3,4
Cl <sub>1</sub>	1,0	29,2	16,4	0,0	46,6
Cl <sub>2</sub>	1,0	29,2	16,4	0,0	46,6
Total	2,0	58,4	32,8	6,8	100,0

**Tabela A.14:** Cl-grafeno (NB), LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	0,0	0,0	0,0	4,9	4,9
C <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	4,9	4,9
Cl <sub>1</sub>	0,4	25,6	19,1	0,0	45,1
Cl <sub>2</sub>	0,4	25,6	19,1	0,0	45,1
Total	0,8	51,2	38,2	9,8	100,0

**Tabela A.15:** Cl-grafeno (NB), banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	4,9	3,9	3,6	2,9	15,3
C <sub>2</sub>	4,9	3,9	3,6	2,9	15,3
Cl <sub>1</sub>	12,5	6,6	6,8	8,8	34,7
Cl <sub>2</sub>	12,5	6,6	6,8	8,8	34,7
Total	34,8	21,0	20,8	23,4	100,0

**Tabela A.16:** Br-grafeno (NB), HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	0,0	0,0	0,0	3,8	3,8
C <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	3,8	3,8
Br <sub>1</sub>	1,3	27,2	17,4	0,3	44,6
Br <sub>2</sub>	1,3	27,2	17,4	0,3	44,6
Total	2,6	54,4	34,8	8,2	100,0

**Tabela A.17:** Br-grafeno (NB), LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	0,0	0,0	0,0	5,1	5,1
C <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	5,1	5,1
Br <sub>1</sub>	0,5	26,8	17,6	0,0	44,9
Br <sub>2</sub>	0,5	26,8	17,6	0,0	44,9
Total	1,0	53,6	35,2	10,2	100,0

**Tabela A.18:** Br-grafeno (NB), banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	3,6	2,8	2,5	2,2	11,1
C <sub>2</sub>	3,6	2,8	2,5	2,2	11,1
Br <sub>1</sub>	13,7	7,4	7,9	9,9	38,9
Br <sub>2</sub>	13,7	7,4	7,9	9,9	38,9
Total	34,6	20,4	20,8	24,2	100,0

**Tabela A.19:** I-grafeno (NB), HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	0,0	0,0	0,0	1,1	1,1
C <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	1,1	1,1
I <sub>1</sub>	1,9	29,0	17,8	0,2	48,9
I <sub>2</sub>	1,9	29,0	17,8	0,2	48,9
Total	3,8	58,0	35,6	2,6	100,0

**Tabela A.20:** I-grafeno (NB), LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	0,0	0,0	0,0	9,4	9,4
C <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	9,4	9,4
I <sub>1</sub>	0,8	25,7	14,1	0,0	40,6
I <sub>2</sub>	0,8	25,7	14,1	0,0	40,6
Total	1,6	51,4	28,2	18,8	100,0

**Tabela A.21:** I-grafeno (NB), banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>1</sub>	4,0	2,6	2,3	2,4	11,3
C <sub>2</sub>	4,0	2,6	2,3	2,4	11,3
I <sub>1</sub>	14,2	7,2	7,8	9,5	38,7
I <sub>2</sub>	14,2	7,2	7,8	9,5	38,7
Total	36,4	19,6	20,2	23,8	100,0

**Tabela A.22:** H,F-grafeno, HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>H</sub>	0,8	11,9	8,1	0,2	21,0
C <sub>F</sub>	0,2	6,7	4,6	0,1	11,6
H	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
F	0,0	40,0	27,3	0,1	67,4
Total	1,0	58,6	40,0	0,4	100,0

**Tabela A.23:** H,F-grafeno, LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>H</sub>	5,1	0,3	0,9	52,0	58,3
C <sub>F</sub>	0,0	0,0	0,0	6,3	6,3
H	0,3	0,0	0,0	4,4	4,7
F	4,3	2,1	2,3	22,0	30,7
Total	9,7	2,4	3,2	84,7	100,0

**Tabela A.24:** H,F-grafeno, banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>H</sub>	5,9	4,6	4,2	4,4	19,1
C <sub>F</sub>	5,8	4,6	4,2	3,4	18,0
H	4,7	0,0	0,0	0,0	4,7
F	16,7	15,2	14,8	11,5	58,2
Total	33,1	24,4	23,2	19,3	100,0

**Tabela A.25:** H,Cl-grafeno, HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>H</sub>	0,3	4,1	2,6	0,0	7,0
C <sub>Cl</sub>	0,0	0,3	0,2	0,1	0,6
H	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cl	0,4	52,4	39,4	0,2	92,4
Total	0,7	56,8	42,2	0,3	100,0

**Tabela A.26:** H,Cl-grafeno, LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>H</sub>	7,3	0,0	0,3	41,0	48,6
C <sub>Cl</sub>	1,8	0,3	0,8	14,8	17,7
H	0,2	0,0	0,0	3,9	4,1
Cl	5,8	0,7	1,1	22,0	29,6
Total	15,1	1,0	2,2	81,7	100,0

**Tabela A.27:** H,Cl-grafeno, banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>H</sub>	6,9	5,0	4,5	5,2	21,6
C <sub>Cl</sub>	6,9	5,0	4,5	4,3	20,7
H	5,6	0,0	0,0	0,0	5,6
Cl	17,5	13,4	12,7	8,5	52,1
Total	36,9	23,4	21,7	18,0	100,0

**Tabela A.28:** H,Br-grafeno, HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>H</sub>	0,1	0,1	0,3	1,6	2,1
C <sub>F</sub>	1,5	0,4	0,9	39,9	42,7
H	4,0	0,0	0,0	0,0	4,0
Br	1,1	30,2	18,4	1,5	51,2
Total	6,7	30,7	19,6	43,0	100,0

**Tabela A.29:** H,Br-grafeno, LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>H</sub>	0,4	0,0	0,2	1,9	2,5
C <sub>F</sub>	0,6	1,2	2,0	38,0	41,8
H	10,5	0,0	0,0	0,0	10,5
Br	0,4	28,0	16,0	0,8	45,2
Total	11,9	29,2	18,2	40,7	100,0

**Tabela A.30:** H,Br-grafeno, banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>H</sub>	5,6	4,3	3,9	4,0	17,8
C <sub>F</sub>	5,7	4,1	3,8	3,8	17,4
H	4,2	0,0	0,0	0,0	4,2
Br	21,2	11,9	12,5	15,0	60,6
Total	36,7	20,3	20,2	22,8	100,0

**Tabela A.31:** H,I-grafeno, HOMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

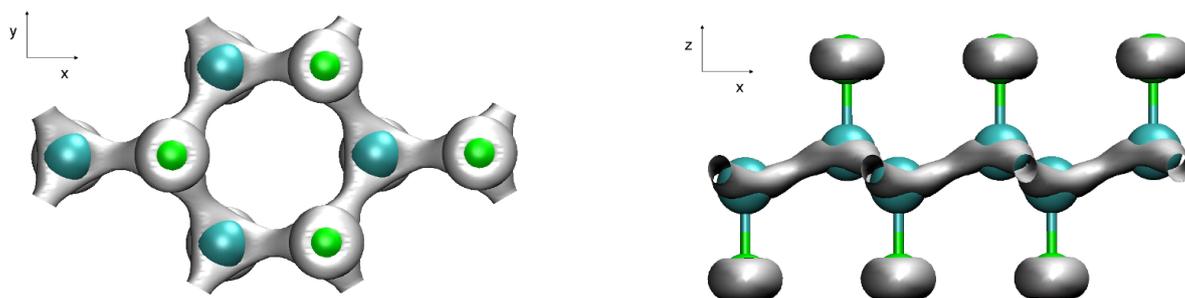
Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>H</sub>	0,1	0,2	0,4	2,2	2,9
C <sub>F</sub>	1,6	0,6	1,2	49,5	52,9
H	4,0	0,0	0,0	0,0	4,0
I	1,2	24,6	12,9	1,5	40,2
Total	6,9	25,4	14,5	53,2	100,0

**Tabela A.32:** H,I-grafeno, LUMO: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

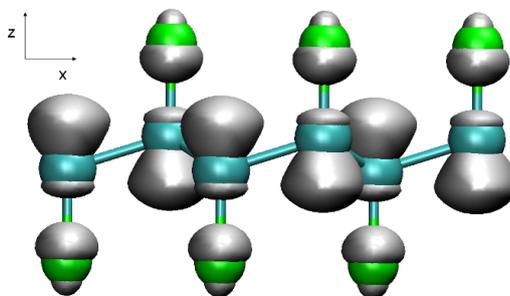
Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>H</sub>	0,2	0,1	0,2	2,3	2,8
C <sub>F</sub>	1,0	1,6	2,6	44,8	50,0
H	11,4	0,0	0,0	0,0	11,4
I	1,0	22,1	11,9	0,8	35,8
Total	13,6	23,8	14,7	47,9	100,0

**Tabela A.33:** H,I-grafeno, banda de valência: caráter da projeção dos orbitais de Kohn-Sham sobre orbitais dos tipos s e p centrados em cada átomo. Os valores foram normalizados atribuindo-se 100% à contribuição total da banda. Os índices são utilizados para marcar átomos que estão nas posições *on-top* um do outro na célula unitária.

Átomo	s(%)	p <sub>x</sub> (%)	p <sub>y</sub> (%)	p <sub>z</sub> (%)	Total(%)
C <sub>H</sub>	6,0	4,2	3,7	4,4	18,3
C <sub>F</sub>	6,1	3,9	3,6	4,2	17,8
H	4,7	0,0	0,0	0,0	4,7
I	21,7	11,2	12,0	14,3	59,2
Total	38,5	19,3	19,3	22,9	100,0



**Figura A.1:** Densidade eletrônica associada ao HOMO para o sistema F-grafeno - vistas superior e lateral. Átomos de carbono estão mostrados em cinza escuro (azul, na versão em cores) e átomos de flúor estão representados em cinza claro (verde, na versão em cores).



**Figura A.2:** Densidade eletrônica associada ao LUMO para o sistema F-grafeno. Átomos de carbono estão mostrados em cinza escuro (azul, na versão em cores) e átomos de flúor estão representados em cinza claro (verde, na versão em cores).