



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química
Laboratório de Química Computacional

Dissertação de Mestrado

Grafeno e adsorção de metais alcalinos: Uma abordagem teórica

Beatriz Costa Guedes

Orientador: prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi

Brasília, Distrito Federal

(2021)

Índice

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	xxvi
Citações	xxviii
Agradecimentos	xxix
Lista de Abreviaturas	xxx
Resumo	xxxi
Abstact	xxxi
1 Introdução	1
2 Aspectos estruturais do grafeno	3
3 Revisão Bibliográfica	9
4 Objetivos	31
5 Metodologia	32
5.1 Equação de Schrödinger	33
5.2 Método Hartree-Fock (HF)	35
5.3 Teoria do Funcional Densidade (DFT)	40
5.3.1 Primeiro teorema de Kohn e Hohenberg	40
5.3.2 Segundo teorema de Kohn e Hohenberg	41
5.4 Funcionais de troca-correlação	46
5.5 Correções aplicadas à DFT	48

5.5.1	vdw-DF	48
5.5.2	DFT-D	51
5.6	Metodologia aplicada no trabalho	54
6	Resultados	56
6.1	Uma Folha de Grafeno	56
6.2	Duas Folhas de Grafeno	60
6.3	Adsorção de lítio, sódio, potássio e rubídio na superfície de uma folha de grafeno . .	68
6.3.1	Adsorção de lítio em uma folha de grafeno	71
6.3.2	Adsorção de sódio em uma folha de grafeno	81
6.3.3	Adsorção de potássio em uma folha de grafeno	93
6.3.4	Adsorção de rubídio em uma folha de grafeno	103
6.4	Adsorção de lítio, sódio e potássio na superfície e intercalação do lítio em duas folhas de grafeno	112
7	Conclusão	127
8	Anexos	130
8	Referências Bibliográficas	177

Lista de Figuras

2.1	Estrutura cristalina do tipo favo de mel do grafeno, com os vetores primitivos a_1 e a_2 , e as sub-redes A e B. ²⁵	3
2.2	Representação das sub-redes A e B, dos vetores primitivos, a_1 e a_2 , e dos vetores relativos, δ_1 , δ_2 e δ_3 . ²⁶	4
2.3	Primeira zona de Brillouin (BZ) da rede recíproca. ²⁵	5
2.4	Projeção da estrutura cristalina do cloreto de sódio a) ao longo de um vetor de onda e o digrama da difração de raios X no espaço; b) no espaço recíproco, relacionando os dois por uma transformada de Fourier. ²⁸	7
2.5	a) Bandas de energia do grafeno mostradas na primeira zona de Brillouin (BZ), em função de k_x e k_y , obtidas a partir da equação (2.13); b) Aproximação na banda de energia próxima de uns dos pontos de Dirac. ²⁶	8
3.1	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, utilizada para confirmar o número de folhas de grafeno. (a) 3 folhas. (b) 6 folhas. (c) 9 folhas. (d) 20 folhas. (e) 29 folha. ¹⁰	10
3.2	Estruturas estudadas no artigo de Lenchuk et al. ⁶⁰ , onde <i>AM</i> representa o metal alcalino e <i>C</i> representa os átomos de carbono. ⁶⁰	13
3.3	Estruturas estudadas no artigo de Lenchuk et al. ⁶⁰ , onde <i>AM</i> representa o metal alcalino e <i>C</i> representa átomos de carbono. ⁶⁰	13
3.4	DOS Total calculado para o composto LiC_6 , em cinza na figura. O DOS foi decomposto nas contribuições: lítio (verde) e seis átomos de carbono, em vermelho e azul. A linha azul corresponde aos orbitais $p_x- + p_y-$ do carbono e a linha marrom ao orbital p_z- do carbono. ⁶⁰	15

3.5	Estruturas otimizadas da adsorção de lítio e sódio em diferentes concentrações na superfície do grafeno. A altura (h) entre o metal (Li, Na) mais próximo do plano do grafeno está representada pelas setas azuis e a distâncias entre os metais mais próximo está representada pelas setas vermelhas. As energias de coesão E_c foi obtida com o funcional PBE0 e com o PBE+D2, que é a energia entre em parênteses. As esferas cinzas são os átomos de carbono, as esferas amarelas os átomos de lítio, as esferas roxas os átomos de sódio. A linha tracejada representa as fronteiras da célula unitária. ⁶⁶	18
3.6	Estruturas otimizadas da adsorção de lítio e sódio em diferentes concentrações na superfície do grafeno defeituoso. A altura (h) entre o metal (Li, Na) mais próximo do plano do grafeno está representada pelas setas azuis e a distâncias entre os metais mais próximo está representada pelas setas vermelhas. As energias de coesão E_c foi obtida com o funcional PBE0. As esferas cinzas são os átomos de carbono, as esferas amarelas os átomos de lítio, as esferas roxas os átomos de sódio. A linha tracejada representa as fronteiras da célula unitária. ⁶⁶	19
3.7	Estruturas otimizadas da adsorção de lítio e sódio em diferentes concentrações na superfície do óxido de grafeno. A altura (h) entre o metal (Li, Na) mais próximo do plano do grafeno está representada pelas setas azuis e a distâncias entre os metais mais próximo está representada pelas setas vermelhas. As energias de coesão E_c foi obtida com o funcional PBE0 e com o PBE+D2, que é a energia entre em parênteses. As esferas cinzas são os átomos de carbono, as esferas amarelas os átomos de lítio, as esferas roxas os átomos de sódio, as esferas vermelhas são os átomos de oxigênio e as esferas brancas são os átomos de hidrogênio. A linha tracejada representa as fronteiras da célula unitária. ⁶⁶	20
3.8	Energia de adsorção (E_{ads}) para (a) Lítio e (b) Sódio em vários suportes. As linhas horizontais representam a energia do <i>bulk</i> metálico. Os cálculos incluem a correção D2. ⁶⁶	21

3.9	(a) Adsorção do lítio no grafeno <i>pristine</i> ; espectro DOS e estrutura de bandas. (b) Adsorção do sódio no grafeno <i>pristine</i> ; espectro DOS e estrutura de bandas. A linha vermelha horizontal representa a energia do nível de Fermi. ⁶⁶	22
3.10	(a) Adsorção do lítio no grafeno defeituoso com uma vacância; espectro DOS e estrutura de bandas. (b) Adsorção do lítio no grafeno defeituoso com duas vacâncias; espectro DOS e estrutura de bandas. A linha vermelha horizontal representa a energia do nível de Fermi. ⁶⁶	23
3.11	(a) Adsorção do sódio no grafeno defeituoso com uma vacância; espectro DOS e estrutura de bandas. (b) Adsorção do sódio no grafeno defeituoso com duas vacâncias; espectro DOS e estrutura de bandas. A linha vermelha horizontal representa a energia do nível de Fermi. ⁶⁶	24
3.12	Adsorção do sódio e lítio no GO. A linha vermelha horizontal representa a energia do nível de Fermi. As flechas azuis representam os <i>band gaps</i> perto do nível de Fermi. ⁶⁶	25
3.13	Uma folha de grafeno com os seguintes defeitos: (a) Defeito do tipo Stone-Wales; (b) Monovância; (c) Divacância; (d) Defeito de borada e (e) Defeito de poro. ⁵⁸	27
3.14	Modelo 3D da geometria de uma única folha de grafeno com uma única vacância, vista de cima e vista de baixo. As cores são representadas da seguinte maneira: cinza, carbono; vermelho, oxigênio; azul, hidrogênio; rosa, manganês; ¹⁸	28
5.1	Esquema do método auto-consistente (SCF) Hartree-Fock.	39
5.2	Esquema do método Kohm-Sham autoconsistente (KS-SCF).	45
5.3	Fatores de melhoramento, $F_x(s)$, para alguns dos funcionais de troca discutidos. ⁸⁵	51
6.1	Representação de uma folha de grafeno de 36 UC otimizada com o funcional PBE+D3-BJ.	58
6.2	ELF de uma folha de grafeno com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b). Os átomos de carbono estão em vermelho.	58
6.3	DOS de uma folha de grafeno obtida com o funcional PBE. O nível de Fermi está localizado em 0 eV.	59

6.4	Representação das duas folhas de grafeno: (a) deslocada (AB) e (b) sobreposta (AA). A diferença de tamanho e coloração entre os átomos é apenas para melhor visualização, sendo que todos os átomos são de carbono.	60
6.5	Energia de interação, em eV, entre as duas folhas com as duas estruturas analisadas, deslocada (AB) e sobreposta (AA).	61
6.6	Distância, em Å, entre as duas folhas com as duas estruturas analisadas, deslocada (AB) e sobreposta (AA).	62
6.7	ELF de duas folhas de grafeno na configuração sobreposta (AA) com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . Os átomos de carbono estão em vermelho.	64
6.8	ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB) com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> realizado no meio da estrutura. Os átomos de carbono estão em vermelho.	64
6.9	ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB) com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . Os átomos de carbono estão em vermelho.	65
6.10	(a) Comparação do DOS de uma folha com de duas folhas, nas duas configurações, sobreposta (AA) e deslocada (AB) e (b) Comparação entre o PDOS de duas folhas nas duas configurações, sobreposta (AA) e deslocada (AB), na região do nível de Fermi.	66
6.11	Representação dos sítios de adsorção: <i>top</i> , indicado pela letra <i>T</i> , <i>hollow</i> , indicado pela letra <i>H</i> e <i>bridge</i> , indicado pela letra <i>B</i>	68

6.12	(a) Representação do parâmetro estrutural altura (A), definida como a diferença entre a coordenada do eixo z do átomo metálico, em verde e a média das coordenadas do eixo z dos carbonos, em vermelho, na folha de grafeno; (b) Representação do parâmetro estrutural distância (d_{ist}), que é a distância no eixo z entre o metal, em verde, e o carbono mais próximo, representando pela cor azul, os outros átomos de carbono estão em vermelho e c) Representação do parâmetro estrutural distorção (D), que é a diferença entre o maior desvio na direção do eixo z dos átomos de carbono, que está representado em azul, que está ligeiramente fora do plano, e a média das suas posições no eixo z dos outros átomos de carbono, que estão em vermelho.	69
6.13	(a) Energia de interação, em eV, da adsorção do lítio nas posições <i>top</i> , <i>bridge</i> e <i>hollow</i> com spin igual a zero; (b) Energia de interação, em eV, da adsorção do lítio nas posições <i>top</i> , <i>bridge</i> e <i>hollow</i> com spin igual a $\frac{1}{2}$	72
6.14	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de lítio adsorvido na posição <i>hollow</i> com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	74
6.15	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual zero, com o átomo de lítio na posição <i>hollow</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	74
6.16	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de lítio adsorvido na posição <i>hollow</i> com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	74
6.17	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, om o átomo de lítio adsorvido na posição <i>hollow</i> com corte de volume na direção do eixo y . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	75

6.18	(a) e (b) DOS do modelo $C_{72}Li(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}Li(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	76
6.19	PDOS do sistema $C_{72}Li(B)$ próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	77
6.20	PDOS do sistema $C_{72}Li(H)$ próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	78
6.21	Numeração dos átomos da folha de grafeno com o átomo de lítio adsorvido na posição (a) <i>top</i> , (b) <i>bridge</i> e (c) <i>hollow</i> , para análise de carga, sendo que os átomos de carbono estão numerados de 1-10, na cor vermelha, e o átomo de lítio é o átomo número 11, na cor verde.	79
6.22	(a) Energia de interação, em eV, da adsorção do sódio nas posições <i>top</i> , <i>bridge</i> e <i>hollow</i> com spin igual a zero; (b) Energia de interação, em eV, da adsorção do sódio nas posições <i>top</i> , <i>bridge</i> e <i>hollow</i> com spin igual a $\frac{1}{2}$	82
6.23	Curva potencial do sódio na posição <i>bridge</i> com o funcional PBE+DFT-D3-BJ.	83
6.24	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de sódio adsorvido na posição <i>top</i> com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	84
6.25	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de sódio adsorvido na posição <i>hollow</i> com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	84

6.26	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de sódio na posição <i>top</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	85
6.27	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a 0, com o átomo de sódio na posição <i>hollow</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	85
6.28	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio adsorvido na posição <i>top</i> com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	86
6.29	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio adsorvido na posição <i>hollow</i> com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	86
6.30	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio na posição <i>top</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	87
6.31	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio na posição <i>hollow</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	87
6.32	(a) e (b) DOS do modelo $C_{72}Na(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}Na(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	88
6.33	PDOS do sistema $C_{72}Na(T)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	89

6.34	PDOS do sistema $C_{72}Na(H)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	90
6.35	Numeração dos átomos da folha de grafeno com o átomo de lítio adsorvido na posição (a) <i>top</i> , (b) <i>bridge</i> e (c) <i>hollow</i> , para análise de carga, sendo que os átomos de carbono estão numerados de 1-10, na cor vermelha, e o átomo de lítio é o átomo número 11, na cor verde.	91
6.36	(a) Energia de interação, em eV, da adsorção do potássio nas posições <i>top</i> , <i>bridge</i> e <i>hollow</i> com spin igual a zero; (b) Energia de interação, em eV, da adsorção do potássio nas posições <i>top</i> , <i>bridge</i> e <i>hollow</i> com spin igual a $\frac{1}{2}$	94
6.37	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de potássio adsorvido na posição <i>hollow</i> com corte de volume na direção do eixo y e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.	96
6.38	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de potássio na posição <i>hollow</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.	96
6.39	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de potássio adsorvido na posição <i>hollow</i> com corte de volume na direção do eixo y e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.	96
6.40	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de potássio na posição <i>hollow</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.	97

6.41	(a) e (b) DOS do modelo $C_{72}K(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}K(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	98
6.42	PDOS do sistema $C_{72}K(H)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	99
6.43	Numeração dos átomos da folha de grafeno com o átomo de lítio adsorvido na posição (a) <i>top</i> , (b) <i>bridge</i> e (c) <i>hollow</i> , para análise de carga, sendo que os átomos de carbono estão numerados de 1-10, na cor vermelha, e o átomo de lítio é o átomo número 11, na cor verde.	100
6.44	(a) Energia de interação, em eV, da adsorção do rubídio nas posições <i>top</i> , <i>bridge</i> e <i>hollow</i> com spin igual a zero; (b) Energia de interação, em eV, da adsorção do rubídio nas posições <i>top</i> , <i>bridge</i> e <i>hollow</i> com spin igual a $\frac{1}{2}$	104
6.45	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de rubídio na posição <i>hollow</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.	106
6.46	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de rubídio na posição <i>hollow</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	106
6.47	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de rubídio na posição <i>hollow</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.	107
6.48	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de rubídio na posição <i>hollow</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	107

6.49	(a) e (b) DOS do modelo $C_{72}Rb(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}Rb(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	109
6.50	PDOS do sistema $C_{72}Rb(H)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	110
6.51	Numeração dos átomos da folha de grafeno com o átomo de lítio adsorvido na posição (a) <i>top</i> , (b) <i>bridge</i> e (c) <i>hollow</i> , para análise de carga, sendo que os átomos de carbono estão numerados de 1-10, na cor vermelha, e o átomo de lítio é o átomo número 11, na cor verde.	110
6.52	Representação da adsorção do lítio na superfície formada pelas duas folhas de grafeno, na configuração deslocada, em duas perspectivas diferentes (a) e (b). Os átomos de carbono estão representados em vermelho e azul para melhor visualização, e o átomo de lítio está em verde.	113
6.53	Representação da intercalação do lítio no meio das duas folhas, na configuração deslocada, em duas perspectivas diferentes (a) e (b). Os átomos de carbono estão representados em vermelho e azul para melhor visualização, e o átomo de lítio está em verde.	113
6.54	ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de lítio na posição <i>hollow</i> adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	117
6.55	ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de lítio na posição <i>hollow</i> adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	118

6.56	ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de sódio na posição <i>hollow</i> adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	118
6.57	ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de sódio na posição <i>hollow</i> adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	119
6.58	ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de potássio na posição <i>hollow</i> adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.	119
6.59	ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de potássio na posição <i>hollow</i> adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.	120
6.60	ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de lítio intercalado no meio das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	120
6.61	ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de lítio intercalado no meio das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	121

6.62	(a) e (b) DOS do modelo $C_{144}Li(H)$, na superfície das duas folhas, na configuração deslocada, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{144}Li(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, a configuração deslocada, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	122
6.63	(a) DOS do sistema $C_{144}Li(H)$, intercalado no meio das duas folhas de grafeno, na configuração deslocada, comparado com duas folhas de grafeno (BLG) e com a adsorção do lítio na superfície das duas folhas de grafeno, na configuração deslocada e (b) DOS do sistema $C_{144}Li(H)$, intercalado no meio das duas folhas de grafeno, na configuração deslocada, comparado com duas folhas de grafeno (BLG) e com a adsorção do lítio na superfície das duas folhas de grafeno, na configuração deslocada, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi e todas os sistemas tem o spin igual a zero.	123
6.64	Comparação entre o DOS de duas folhas (BLG) ,na configuração deslocada, com a estrutura com o lítio intercalado nas duas folhas (BLG), na configuração deslocada. .	125
8.1	Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a zero. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	130
8.2	Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a $\frac{1}{2}$. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	131

8.3	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de lítio adsorvido na posição <i>bridge</i> com corte de volume na direção do eixo y e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	132
8.4	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de lítio na posição <i>bridge</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	132
8.5	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de lítio adsorvido na posição <i>bridge</i> com corte de volume na direção do eixo y e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	132
8.6	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de lítio na posição <i>bridge</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	133
8.7	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de lítio adsorvido na posição <i>top</i> com corte de volume na direção do eixo y e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	133
8.8	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de lítio na posição <i>top</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	133
8.9	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de lítio adsorvido na posição <i>top</i> com corte de volume na direção do eixo y e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	134

8.10	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de lítio na posição <i>top</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	134
8.11	(a) e (b) DOS do modelo $C_{72}Li(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}Li(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	135
8.12	(a) e (b) DOS do modelo $C_{72}Li(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}Li(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	136
8.13	PDOS do sistema $C_{72}Li(T)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	137
8.14	Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a zero. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, lítio.	139
8.15	Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a $\frac{1}{2}$. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, lítio.	140
8.16	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio na posição <i>top</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	141

8.17	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a 0, com o átomo de sódio adsorvido na posição <i>bridge</i> com corte de volume na direção do eixo y e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	141
8.18	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a 0, com o átomo de sódio na posição <i>bridge</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	141
8.19	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio adsorvido na posição <i>bridge</i> com corte de volume na direção do eixo y e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	142
8.20	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio na posição <i>bridge</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	142
8.21	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio na posição <i>top</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	142
8.22	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a 0, com o átomo de sódio adsorvido na posição <i>bridge</i> com corte de volume na direção do eixo y e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	143
8.23	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a 0, com o átomo de sódio na posição <i>bridge</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	143

8.24	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio adsorvido na posição <i>bridge</i> com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	143
8.25	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio na posição <i>bridge</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.	144
8.26	(a) e (b) DOS do modelo $C_{72}Na(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}Na(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	145
8.27	(a) e (b) DOS do modelo $C_{72}Na(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}Na(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	146
8.28	PDOS do sistema $C_{72}Na(B)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	147
8.29	Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a zero. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.	149
8.30	Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a $\frac{1}{2}$. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.	150

8.31	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de potássio adsorvido na posição <i>top</i> com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.	151
8.32	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de potássio na posição <i>top</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.	151
8.33	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de potássio adsorvido na posição <i>top</i> com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.	152
8.34	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de potássio na posição <i>top</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.	152
8.35	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de potássio adsorvido na posição <i>bridge</i> com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.	152
8.36	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de potássio na posição <i>bridge</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.	153
8.37	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de potássio adsorvido na posição <i>bridge</i> com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.	153

8.38	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de potássio na posição <i>bridge</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.	153
8.39	(a) e (b) DOS do modelo $C_{72}K(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}K(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	154
8.40	(a) e (b) DOS do modelo $C_{72}K(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}K(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	155
8.41	PDOS do sistema $C_{72}K(T)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	156
8.42	PDOS do sistema $C_{72}K(B)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	157
8.43	Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a zero. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.	159
8.44	Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a $\frac{1}{2}$. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.	160

8.45	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de rubídio adsorvido na posição <i>top</i> com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.	161
8.46	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de rubídio na posição <i>top</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.	161
8.47	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de rubídio adsorvido na posição <i>bridge</i> com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.	162
8.48	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de rubídio na posição <i>bridge</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.	162
8.49	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de rubídio adsorvido na posição <i>top</i> com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.	162
8.50	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de rubídio na posição <i>top</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.	163
8.51	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de rubídio adsorvido na posição <i>bridge</i> com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.	163

8.52	ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de rubídio na posição <i>bridge</i> adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.	163
8.53	(a) e (b) DOS do modelo $C_{72}Rb(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}Rb(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	164
8.54	(a) e (b) DOS do modelo $C_{72}Rb(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}Rb(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	165
8.55	PDOS do sistema $C_{72}Rb(T)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	166
8.56	PDOS do sistema $C_{72}Rb(B)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	166
8.57	Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a 0. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio, amarelo, sódio, roxo, potássio.	168
8.58	Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a $\frac{1}{2}$. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio, amarelo, sódio, roxo, potássio.	169

8.59	Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a $\frac{1}{2}$. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio, amarelo, sódio, roxo, potássio.	170
8.60	ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de lítio na posição <i>hollow</i> adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; lítio, verde.	171
8.61	ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de lítio na posição <i>hollow</i> adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	171
8.62	ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio na posição <i>hollow</i> adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; sódio, amarelo.	172
8.63	ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de sódio na posição <i>hollow</i> adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; sódio, amarelo.	172
8.64	ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de potássio na posição <i>hollow</i> adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; potássio, roxo.	173

8.65	ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de potássio na posição <i>hollow</i> adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; potássio, roxo.	173
8.66	ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de lítio intercalado no meio das duas folhas com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	174
8.67	ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de lítio intercalado no meio das duas folhas com corte de volume na direção do eixo <i>y</i> e realizado em duas posições diferentes (a) e (b) . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.	174
8.68	(a) e (b) DOS do modelo $C_{144}Na(H)$, na superfície das duas folhas, na configuração deslocada, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{144}Na(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, a configuração deslocada, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	175
8.69	(a) e (b) DOS do modelo $C_{144}K(H)$, na superfície das duas folhas, na configuração deslocada, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{144}K(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, a configuração deslocada, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.	176

Lista de Tabelas

6.1	Energia por átomo de carbono (eV) e diferença da célula unitária de 81UC (eV) para cada tamanho de célula unitária analisado obtidos com o funcional PBE.	56
6.2	Energia total, em eV, para célula unitária de 81 UC e 36 UC, diferença energética, em eV, por átomo de carbono da célula de 81 UC e 36 UC e diferença energética, em eV, por célula unitária da célula de 81 UC e 36UC.	57
6.3	Propriedades energéticas e estruturais dos sistemas para as posições, T , H e B , de uma folha de grafeno com lítio, com variação de spin. As propriedades listadas são a energia de adsorção (E_{ads}), altura (A), distância carbono-metal (d_{ist}) e distorção (D).	71
6.4	Carga de Bader para a estrutura $C_{72}Li(H)$, com spin igual a 0 e $\frac{1}{2}$	80
6.5	Propriedades energéticas e estruturais dos sistemas para as posições, T , H e B , de uma folha de grafeno com sódio, com variação de spin. As propriedades listadas são a energia de adsorção (E_{ads}), altura (A), distância carbono-metal (d_{ist}) e distorção (D).	81
6.6	Carga de Bader para a estrutura $C_{72}Na(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$	91
6.7	Propriedades energéticas e estruturais dos sistemas para as posições, T , H e B , de uma folha de grafeno com potássio, com variação de spin. As propriedades listadas são a energia de adsorção (E_{ads}), altura (A), distância carbono-metal (d_{ist}) e distorção (D).	93
6.8	Carga de Bader para a estrutura $C_{72}K(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$	101
6.9	Propriedades energéticas e estruturais dos sistemas para as posições top , $bridge$ e $hollow$ de uma folha de grafeno com rubídio, com variação de spin. As propriedades listadas são a energia de adsorção (E_{ads}), altura (A), distância carbono-metal (d_{ist}) e distorção (D).	103

6.10	Propriedades energéticas e estruturais dos sistemas para a posição <i>hollow</i> de uma folha de grafeno com rubídio com variação de spin e o funcional PBE+DFT-D3. As propriedades listadas são a energia de adsorção (E_{ads}), altura (A), distância carbono-metal (d_{ist}) e distorção (D).	104
6.11	Carga de Bader para a estrutura $C_{72}Rb(T)$, com spin igual a 0 e $\frac{1}{2}$	111
6.12	Propriedades energéticas e estruturais dos sistemas para as posições, T e H , de duas folhas de grafeno, na configuração deslocada, com lítio, sódio ou potássio adsorvido na superfície. As propriedades listadas são a energia de adsorção (E_{ads}), altura (A), distância média entre as folhas (d_{istmed}) e distorção (D).	114
6.13	Propriedades energéticas e estruturais dos sistemas para as posições, T e H , de duas folhas de grafeno, na configuração sobreposta, com lítio adsorvido na superfície. As propriedades listadas são a energia de adsorção (E_{ads}), altura (A), distância média entre as folhas (d_{istmed}) e distorção (D).	115
6.14	Propriedades energéticas e estruturais dos sistemas com o lítio intercalado no meio das duas folhas, na configuração deslocada. As propriedades listadas são a energia de adsorção (E_{ads}), altura (A), distância média entre as folhas (d_{istmed}) e distorção (D).	115
8.1	Carga de Bader para a estrutura $C_{72}Li(T)$, com spin igual a 0 e $\frac{1}{2}$	138
8.2	Carga de Bader para a estrutura $C_{72}Li(B)$, com spin igual a 0 e $\frac{1}{2}$	138
8.3	Carga de Bader para a estrutura $C_{72}Na(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$	148
8.4	Carga de Bader para a estrutura $C_{72}Na(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$	148
8.5	Carga de Bader para a estrutura $C_{72}K(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$	158
8.6	Carga de Bader para a estrutura $C_{72}K(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$	158
8.7	Carga de Bader para a estrutura $C_{72}Rb(T)$, com spin igual a 0 e $\frac{1}{2}$	167
8.8	Carga de Bader para a estrutura $C_{72}Rb(B)$, com spin igual a 0 e $\frac{1}{2}$	167

Citações

“Livros tem que ser pesados porque eles carregam o mundo todo dentro deles.”

Coração de tinta, Cornelia Funke

“Um leitor vive mil vidas antes de morrer. O homem que não lê vive apenas uma.”

Dança dos Dragões, George R.R. Martin

“Escute as pessoas que amam você. Acredite que vale a pena viver por elas mesmo que você não acredite nisso. Procure as memórias que a depressão tira de você e projete-as no futuro. Seja corajoso; seja forte; tome os seus remédios. Faça exercício porque é bom para você mesmo que cada passo pese mais que uma tonelada. Coma mesmo que seja repugnante. Racionalize com você mesmo quando você já perdeu a razão.”

O demônio do meio-dia, Andrew Solomon

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, ao meu orientador, professor doutor José Roberto dos Santos Politi, pelo apoio, orientação e conselhos durante todo o meu mestrado. Não seria metade da pessoa/pesquisadora que sou hoje sem o senhor.

Agradeço aos meus pais, Magda e Cláudio, pelo apoio, amor, carinho e conselhos. Devo tudo a vocês. Agradeço especialmente ao meu pai, Cláudio, por me ensinar a pensar fora da caixinha e me incentivar a não seguir padrões, sem os quais eu não teria escolhido ser cientista. Agradeço especialmente a minha mãe, Magda, por me ensinar a ter disciplinas e dedicação, sem as quais eu não teria conseguido começar a minha jornada acadêmica.

Agradeço a minha amiga, Manuela, que me incentivou a seguir essa pesquisa desde do começo, apesar de não entender nada do que eu faço, e sempre esteve ao meu lado. Agradeço a minha amiga, Natália, por entrar na minha vida durante esse percurso e me estimular a seguir os meus sonhos. Agradeço as duas pelos conselhos em relação as cores e a não me deixarem trabalhar demais.

Agradeço a Geo, por me amar durante 22 anos e fazer as minhas comidas favoritas.

Agradeço aos membros do LQC, especialmente a doutora Edna, meus companheiros de laboratório, que apesar de estarem longe fisicamente, estiveram presentes durante toda a minha pesquisa, com sugestões e ideias.

Lista de Abreviaturas

DFT	<i>Density Functional Theory</i> /Teoria do Funcional Densidade
GO	<i>Graphene Oxide</i> /Óxido de Grafeno
BZ	<i>Briollouin Zone</i> /Zona de Briollouin
HOPG	<i>Highly Oriented Pyrolytic Graphite</i> /Grafite Pirolítico Altamente Orientado
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> /Deposição Química em Fase Vapor
LbL	<i>Layer-by-Layer</i>
rGo	<i>Reduced Graphene Oxide</i> /Óxido de Grafeno Reduzido
LIBs	<i>Lithium Ion Batteries</i> /Baterias de íon-lítio
QTAIM	<i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i> /Teoria Quântica de Átomos em Moléculas
ELF	<i>Electron Localization Function</i> /Função de localização dos elétrons
KS-SCF	<i>Kohn Sham–Self Consistent Field</i> /Método Kohn-Sham Autoconsistente
XC	<i>Exchange-correlaction</i> /Troca-correlação
LDA	<i>Local Density Approximation</i> /Aproximação da Densidade Local
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i> /Aproximação do Gradiente Generalizado
VASP	<i>Vienna Ab initio Simulation Package</i>
DOS	<i>Density of States</i> /Densidade de Estados
UC	Unidade de Célula Central

Resumo

O grafeno é uma forma alotrópica do carbono, que, nos dias atuais, tem despertado atenção das mais variadas áreas de pesquisa, devido às suas propriedades físicas e químicas extraordinárias, com destaque para a alta mobilidade de carga e área superficial. Sua rede cristalina favorece o surgimento de propriedades eletrônicas de um semicondutor de gap zero entre as bandas de condução e de valência. Esses atributos físico-químicos são consequência direta da estrutura do grafeno composta por átomos de carbonos com hibridização do tipo sp^2 que integram um sistema de elétrons π -conjugado. Apesar de o cenário ser promissor, o grafeno sem funcionalização é apolar e quimicamente inerte, sendo que essas duas características atrapalham sua aplicação. Visando melhorar a reatividade do substrato, algumas das funcionalizações mais comuns são: adição de funções oxigenadas no plano basal, dopagem do sistema π conjugado com átomos de tamanho semelhante ao carbono e adsorção de metais na superfície. Nesse último caso, é necessária uma compreensão, em nível atômico, da interação do grafeno com metais para explorar todo o seu potencial. Considerando essa situação, este trabalho propõe um estudo detalhado das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas da adsorção de metais alcalinos em uma e duas folhas de grafeno por meio da teoria do funcional densidade (DFT). Inicialmente, foram analisados os diferentes funcionais e a importância da utilização de correções de dispersão. Em um segundo momento, uma análise da adsorção de metais alcalinos foi realizada para se obter o melhor sítio de adsorção do lítio e a influência que a variação de spin provoca nas propriedades. Foi observado que o sítio de adsorção hollow foi o preferencial e que a modificação de spin gerou mudanças nas propriedades eletrônicas de todas as estruturas estudadas, sendo um aspecto fundamental a ser considerado no estudo de adsorção de metais alcalinos no grafeno.

Palavras-chaves: Grafeno, DFT, adsorção, metais alcalinos, spin.

Abstract

Nowadays, graphene is considered a scaffold material in the most varied research areas, due to its extraordinary physical and chemical properties, such as high charge mobility and surface area. These physicochemical attributes are a direct consequence of the graphene structure, which is an allotropic form of carbon, formed only by carbon atoms with sp^2 hybridization. It integrates a system of conjugated π electrons and the electronic properties of a semiconductor with zero gap between the conduction and valence bands, which is a direct result of its crystalline network. Despite the promising scenario, pristine graphene is a nonpolar and chemically inert material, so that these two features avoid its application. Aiming to improve the reactivity of the substrate, some of the most common functionalization methods are the addition of oxygenated functions at the basal plane, doping of the π conjugated system with atoms similar in size to carbon, and adsorption of metals onto the surface. To explore its full potential an atomic-level understanding of its interaction with alkali metals, this work proposes a detailed study based on the density functional theory (DFT), of the structural, electronic, and energetic properties of graphene, with one or two layers, and the adsorption of alkali metals onto the surface. The obtained results demonstrate that the description of the intrinsic characteristics of graphene, in both systems considered, we performed satisfactorily by computational chemistry methods. Also, it was emphasized the importance and influence of the use of corrections and functionals, to better describe the dispersive interaction of the van der Waals type, present in these systems. In a second moment, an analysis of alkali metal adsorption was performed to obtain the best adsorption site for lithium and if the spin variation causes changes in the properties. It was observed that the most preferential adsorption site was the hollow and that the modification of spin generated changes in the electronic properties of all the structures studied, being a fundamental aspect to be considered on the study of the adsorption of alkaline metals on graphene.

Keywords: Graphene, DFT, adsorption, alkali metals, spin.

1 Introdução

O grafeno é um material bidimensional de espessura atômica, tendo sido descoberto nos anos 2000^{1,2}. É formado apenas por átomos de carbono com hibridização do tipo sp^2 , que constituem um sistema de elétrons π conjugado^{1,2}.

Em virtude das suas características estruturais e eletrônicas, o grafeno e seus derivados têm propriedades físico-químicas de interesse sob o ponto de vista científico e tecnológico, como: alta mobilidade de carga ($\mu \approx 10^5 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$)¹ e alta densidade de carga ($\eta \approx 10^{13} \text{ C}.m^{-3}$)¹. Consequentemente, várias pesquisas em diferentes áreas têm sido realizadas com estes materiais em diferentes áreas, como medicina^{3,4}, eletrônica⁵, armazenamento de energia^{6,7} e sensores eletroquímicos^{8,9}. Em muitas dessas áreas, ao invés da utilização de uma única folha, são utilizados filmes ultrafinos que são formados pela superposição de algumas folhas de grafeno e podem ser obtidos por diferentes técnicas¹⁰⁻¹². A caracterização do grafeno, seus derivados e dos filmes ultrafinos é essencial para melhor compreensão e aplicação das suas múltiplas propriedades nas diversas áreas citadas.

Por sua vez, a química computacional apresenta-se como uma metodologia de baixo custo e eficaz para se obter informações das características estruturais e eletrônicas do grafeno, dos seus derivados, dos filmes ultrafinos de grafeno e também das interações de espécies químicas com esses materiais¹³⁻¹⁷.

Este material é quimicamente inerte e apolar, sendo necessária a sua funcionalização com o objetivo de expandir o escopo de aplicações. Algumas das funcionalizações mais comuns são: *i*) adição de grupos oxigenados no plano basal, o que dá origem ao óxido de grafeno (do inglês, *Graphene Oxide* – GO)^{18,19}, *ii*) adição de elementos, como nitrogênio e boro no sistema de elétrons π -conjugado²⁰, *iii*) adição de metais na superfície^{21,22}.

A interação de espécies químicas com esses materiais, especialmente a adsorção de átomos em grafeno, tem sido largamente estudada na literatura, uma vez que a adsorção possibilita a modificação das propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno. Dentro das adsorções vistas na literatura,

destaca-se a adsorção de metais alcalinos, pois há o interesse da aplicação do grafeno e seus derivados como ânodo em baterias íon-lítio (LIBs) e em supercapacitores. Porém, considerando o alto custo e baixa disponibilidade de lítio, a abundância do lítio na Terra é de 17 ppm (partes por milhão), enquanto o sódio e o potássio são o sexto e o sétimo metais mais abundantes na Terra, com 2,6% e 2,4%, respectivamente, da massa dos elementos conhecidos do planeta²³. Portanto, o sódio e potássio surgem como possíveis candidatos a substitutos do lítio nessas duas aplicações, visto que estão no mesmo grupo da tabela periódica e, portanto, esperado que tenham respostas semelhantes ao lítio.

Este texto está organizado em cinco seções. Na primeira seção, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a estrutura eletrônica do grafeno, filmes ultrafinos e trabalhos teóricos e experimentais sobre esses materiais, seguidos dos objetivos desse trabalho. Na terceira seção, é abordada a metodologia usada, o que inclui uma breve discussão da equação de Schrödinger, uma introdução sobre Hartree-Fock (HF) e da Teoria do Funcional Densidade (do inglês, Density Functional Theory – DFT) e sua aplicação em estudos de estado sólido, uma apresentação das correções utilizadas para melhor descrever as interações de longo alcance presentes nos sistemas estudados, e por último uma descrição do programa e funcionais empregados. Na quarta seção, são apresentados os resultados obtidos e as análises dos sistemas estudados. A última seção apresenta a conclusão.

2 Aspectos estruturais do grafeno

O grafeno é formado apenas por átomos de carbono com hibridização do tipo sp^2 e foi obtido experimentalmente pela primeira vez na Universidade de Manchester, por Andre Geim e Konstantin Novoselov^{1,2}, por meio de esfoliações sucessivas de grafite com fita adesiva. Por mérito desse trabalho e dos trabalhos que se derivaram a partir deste, os dois pesquisadores receberam o prêmio Nobel em 2010^{1,2}.

A rede cristalina bidimensional do grafeno, do tipo favo de mel, encontra-se representada na Figura 2.1. A estrutura forma uma rede de Bravais com base em dois átomos, em que um deles pertence a uma sub-rede triangular A e o outro pertence a uma sub-rede triangular B, a qual é rotacionada em 180° em relação à sub-rede A²⁴⁻²⁶. Para formação da rede bidimensional do favo de mel são necessários dois vetores primitivos, a_1 e a_2 :

$$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (2.1)$$

em que $a=1,42 \text{ \AA}$, que é a distância entre os carbonos.

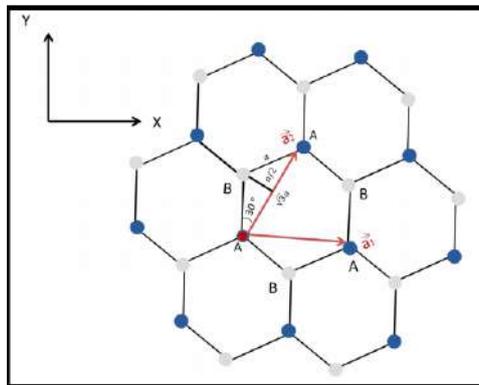


Figura 2.1: Estrutura cristalina do tipo favo de mel do grafeno, com os vetores primitivos a_1 e a_2 , e as sub-redes A e B.²⁵

Tendo em vista o conhecimento da rede cristalina no espaço real, é possível determinar a rede recíproca^{25,26}, espaço dos vetores de onda k , que é utilizada nos cálculos a seguir e na metodologia desse trabalho. Para descrição da rede recíproca, são utilizados três vetores relativos, δ_1 , δ_2 e δ_3 , retratados na Figura 2.2, que ligam os três átomos vizinhos da sub-rede A^{25,26}:

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \quad \delta_2 = (1, -\sqrt{3}) \quad \delta_3 = -a(1, 0) \quad (2.2)$$

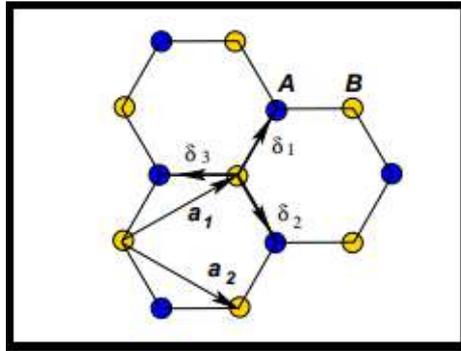


Figura 2.2: Representação das sub-redes A e B, dos vetores primitivos, a_1 e a_2 , e dos vetores relativos, δ_1 , δ_2 e δ_3 .²⁶

A determinação da rede recíproca é feita por meio de dois vetores primitivos, b_1 e b_2 , e, a partir deles, se constrói toda a rede recíproca^{25,26}. A primeira zona de Brillouin (do inglês, *Brillouin Zone* – BZ) é obtida dos planos equidistantes da rede recíproca²⁷ e está representada na Figura 2.3. Na primeira zona de Brillouin (BZ), há a presença de dois pontos, chamados de pontos de Dirac, K e K' que não podem ser conectados por nenhum vetor da rede recíproca:

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad b_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2.3)$$

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (2.4)$$

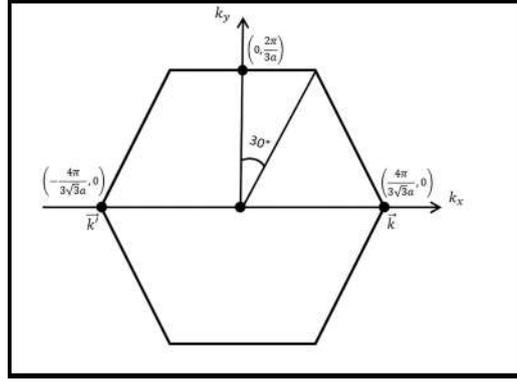


Figura 2.3: Primeira zona de Brillouin (BZ) da rede recíproca.²⁵

A partir do conhecimento da estrutura de favo de mel, tanto no espaço real quanto no espaço recíproco, aplica-se o modelo de *tight-binding* que é uma aproximação usada para descrever estruturas de bandas de sólidos que utiliza a sobreposição de funções de onda de átomos isolados^{27,28}. O operador Hamiltoniano desse modelo, considerando a probabilidade de salto de um elétron entre os primeiros vizinhos e segundos vizinhos^{25,26}, é dado por:

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (\hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{b}_{j\sigma} + \hat{b}_{j\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma}) - t' \left(\sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle \sigma} \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{j\sigma} + \hat{b}_{i\sigma}^\dagger \hat{b}_{j\sigma} \right) + U \sum_i (\hat{a}_{i\uparrow}^\dagger \hat{a}_{i\uparrow} \hat{a}_{i\downarrow}^\dagger + \hat{b}_{i\uparrow}^\dagger \hat{b}_{i\uparrow} \hat{b}_{i\downarrow}^\dagger \hat{b}_{i\downarrow}) \quad (2.5)$$

em que

$\hat{a}_{i\sigma}^\dagger$ ($\hat{a}_{i\sigma}$) é um operador fermiônico que cria um elétron com spin σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) no i -ésimo átomo da sub-rede A;

$\hat{b}_{i\sigma}^\dagger$ ($\hat{b}_{i\sigma}$) é um operador fermiônico que cria um elétron com spin σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) no i -ésimo átomo da sub-rede B;

$\langle ij \rangle$ denota a soma entre os primeiros vizinhos;

$\langle\langle ij \rangle\rangle$ denota a soma entre os segundos vizinhos;

$t \approx 2,8 \text{ eV}$ é o parâmetro de *hopping* entre os segundos vizinhos e

U é a repulsão coulombiana entre os elétrons.

Desconsiderando a repulsão coulombiana e a interação entre os segundos vizinhos, o operador Hamiltoniano pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (\hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{b}_{j\sigma} + \hat{b}_{j\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma}) \quad (2.6)$$

Para a solução desse problema utiliza-se, primeiramente, o teorema de Bloch²⁹ que pode ser expresso da seguinte maneira: dada uma função de onda $\Psi(k, r)$ que é solução da equação de Schrödinger, existirá um vetor k para o qual a translação por um vetor primitivo T seja equivalente a multiplicar por vetor de fase²⁸⁻³⁰:

$$\Psi(k, r + T) = e^{ikT} \Psi(k, r + T) \quad (2.7)$$

A matemática por trás do teorema de Bloch consiste em uma transformada de Fourier entre uma posição local, $\Psi(k, r)$, e uma posição estendida, $\Psi(k, r + T)$ ^{24-26,28-30}, transformando o espaço real em espaço recíproco, como representado na Figura 2.4. Utilizando esse conceito, decompõem-se os operadores em termos de componentes de Fourier:

$$\hat{a}_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \hat{a}_{k\sigma} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \quad (2.8)$$

$$\hat{a}_{i\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \hat{a}_{k\sigma}^\dagger e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \quad (2.9)$$

$$\hat{b}_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \hat{b}_{k\sigma} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \quad (2.10)$$

$$\hat{b}_{i\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \hat{b}_{k\sigma}^\dagger e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \quad (2.11)$$

em que k é o vetor de onda no espaço recíproco, r_i é o vetor do i -ésimo átomo no espaço real e N é o número total de átomos da rede.

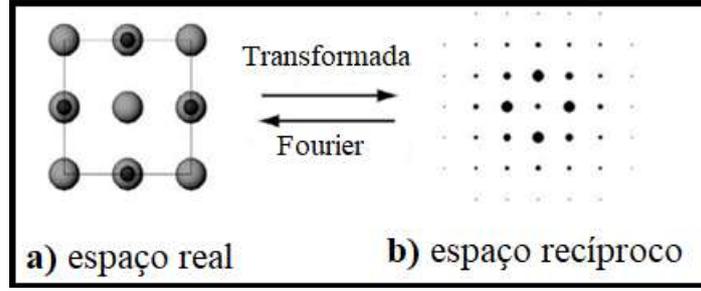


Figura 2.4: Projeção da estrutura cristalina do cloreto de sódio **a)** ao longo de um vetor de onda e o digrama da difração de raios X no espaço; **b)** no espaço recíproco, relacionando os dois por uma transformada de Fourier.²⁸

Substituindo os operadores das Equações (2.8), (2.9), (2.10) e (2.11) no operador Hamiltoniano da Equação (2.6), teremos a seguinte solução para a energia do sistema^{25,26,31}:

$$E_{\pm}(k) = \pm |f(k)| = \pm t \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)} \quad (2.12)$$

em que $E_{\pm}(k)$ é a energia do sistema, k_x é o vetor de onda no eixo x, k_y é o vetor de onda no eixo y, a é o parâmetro de rede e t é o parâmetro de *hopping* entre os primeiros vizinhos.

Cada uma dessas funções, $E_+(k)$ e $E_-(k)$, determina uma banda de energia do grafeno, sendo $E_+(k)$ é a banda de maior energia, e $E_-(k)$, a banda de menor energia. Como essas duas bandas de energia são simétricas quando a energia é zero, o nível de Fermi no grafeno se encontra no ponto zero^{25,26}. As duas bandas de energia estão representadas na Figura 2.5, sendo possível a visualização nessa figura da dispersão cônica que ocorre nos pontos de Dirac.

Diante das bandas de energia, a estrutura eletrônica do grafeno é obtida pela teoria da Combinação Linear dos Orbitais Atômicos, sendo composta por uma banda de condução e uma banda de valência, que tem a sua intersecção no ponto de Dirac. Como não há um gap entre a banda de condução e de valência, o grafeno é um semicondutor de gap zero^{1,25,26}.

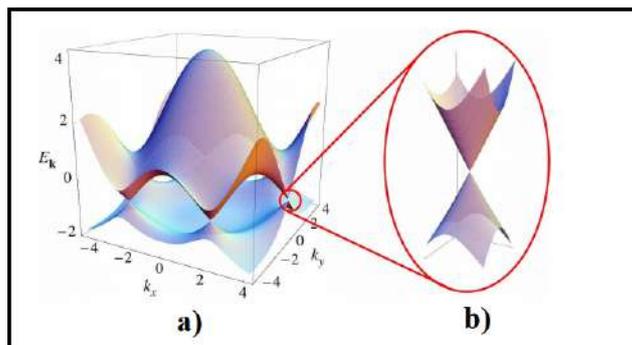


Figura 2.5: **a)** Bandas de energia do grafeno mostradas na primeira zona de Brillouin (BZ), em função de k_x e k_y , obtidas a partir da equação (2.13); **b)** Aproximação na banda de energia próxima de uns dos pontos de Dirac.²⁶

Como consequência da sua estrutura favo de mel e estrutura de bandas, os elétrons no grafeno apresentam um efeito Hall quântico anômalo, o que fundamenta a alta mobilidade de carga ($\mu \approx 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^{1,2} à temperatura ambiente. A mobilidade de carga é dependente da estrutura, sendo possível aumentar esse valor com a diminuição dos defeitos^{2,24}. Outras propriedades interessantes do grafeno que são consequências diretas das suas especificidades estruturais e eletrônicas, são: *i*) condutividade térmica ($600 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)^{24,32}, (obtida por simulações); *ii*) módulo de Young de 0,5 TP, para um empilhamento de folhas de grafeno^{24,33}; *iii*) transparência de aproximadamente 97,7%^{24,34} e *iv*) alta densidade de carga ($\eta \approx 10^{13} \text{ cm}^{-1}$)^{1,2}. Apesar dessas propriedades, o grafeno é quimicamente inerte e apolar, o que dificulta a sua aplicação em ambientes que o solvente seja a água, além disso, o fato de não haver um *gap* entre as suas bandas de condução e valência restringe o seu uso na área de eletroquímica.

3 Revisão Bibliográfica

A produção de grafeno e seus derivados ocorre por variados métodos, podendo ser estes de natureza física ou química¹¹, sendo que a escolha da metodologia de fabricação é fundamental para as características apresentadas por esse material. Dentre os métodos físicos, se destacam as seguintes técnicas: *i*) descamação de grafite pirolítico altamente orientado (do inglês, *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, HOPG), que é feita através de fita adesiva. Este foi o método usado por Andre Geim e Konstantin Novoselov^{1,2}; *ii*) crescimento epitaxial de folhas de grafeno em um substrato^{35,36}; *iii*) deposição química em fase de vapor (do inglês, *Chemical Vapor Deposition – CVD*)^{27,37}. Já os métodos químicos mais usados são a oxidação química do grafite para óxido de grafeno em ácido nítrico concentrado, seguida da decomposição térmica do GO em atmosfera inerte^{38,39}, e intercalação de pequenas moléculas entre as folhas de grafeno dentro do grafite. Nesse caso, a separação das folhas é feita por meio de ultrassom^{40,41}. Vale ressaltar que os dois métodos químicos citados produzem múltiplas folhas de grafeno^{38,39}, o que torna evidente a importância de estudar estruturas formadas por mais de uma folha de grafeno.

O estudo de várias folhas também é significativo para elucidação de como se dá a formação de filmes ultrafinos de grafeno e como transcorre interações nesse material. A formação desses filmes podem ocorrer de diversas formas^{10,37,42}, uma que se destaca é a técnica *layer-by-layer* (LbL), que produz os filmes automontados, visto que é baseada na interação eletrostática entre diferentes átomos, geralmente metais e o substrato. Esse mecanismo desperta muito interesse por apresentar alta eficiência e baixo custo. No procedimento LbL, há a transferência de sucessivas folhas moleculares, podendo ser de outros materiais bidimensionais diferentes do grafeno para um substrato sólido, por meio do mergulho do substrato em soluções catiônicas e aniônicas em sucessão¹².

Perante o conhecimento de diferentes técnicas usadas para produção de materiais à base de grafeno¹¹ ou de filmes ultrafinos¹² e pela microscopia eletrônica,¹⁰ verifica-se que não se deposita homogênea e uniforme apenas uma folha sobre todo o substrato mas diversas folhas que formarão uma superfície,

como mostrado na Figura 3.1. Esses materiais não terão as mesmas propriedades que o grafite, já que o número de folhas empilhadas é pequeno, porém podem apresentar características estruturais e eletrônicas distintas do grafeno. Logo, a quantidade de folhas empilhadas e como se dá o empilhamento é primordial para determinação das propriedades desses sistemas.

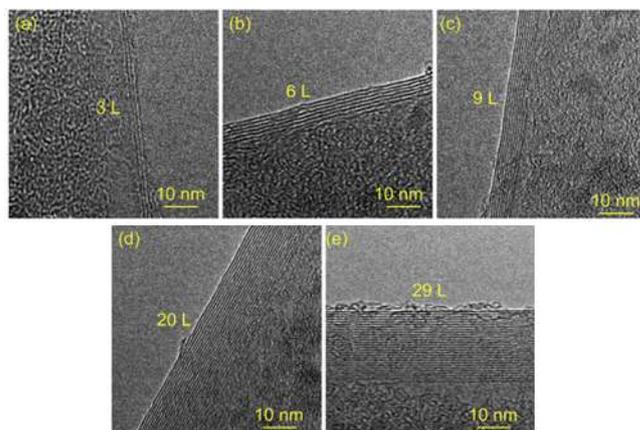


Figura 3.1: Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, utilizada para confirmar o número de folhas de grafeno. (a) 3 folhas. (b) 6 folhas. (c) 9 folhas. (d) 20 folhas. (e) 29 folha.¹⁰

A maioria dessas técnicas também se aplicam aos derivados do grafeno, inclusive o óxido de grafeno (GO). O GO é um dos materiais provenientes do grafeno mais estudado atualmente^{18,19}, sobretudo, devido ao seu baixo custo de produção e aumento de reatividade. As funções oxigenadas mais encontradas no GO são o epóxido, que é a função predominante no meio da folha, e o ácido carboxílico que prevalece nas bordas¹⁸. Um dos problemas relacionados ao GO é que a presença de grupos oxigenados modifica a estrutura planar do grafeno, uma vez que há a mudança na hibridização de sp^2 para sp^3 do carbono ligado diretamente ao oxigênio, alterando também algumas das suas propriedades eletrônicas de interesse. Para resgatar parcialmente estas características é necessária a redução química, que diminui o número de funções oxigenadas, resultando no óxido de grafeno reduzido (do inglês, *Reduced Graphene Oxide* –rGO), material que está sendo bastante empregado hoje em dia¹¹.

Outra funcionalização comum nos grafenos é o uso de dopante no meio da estrutura de elétrons π

conjugados por meio da substituição de átomos de carbono por átomos com tamanhos semelhantes⁴³⁻⁴⁶. A utilização de dopantes muda, essencialmente, a reatividade do grafeno perante a adsorção de diferentes moléculas, sendo que a utilização do dopante é relacionada com a finalidade de aplicação do material, uma vez que diferentes átomos podem doar ou retirar densidade eletrônica, modificando a reatividade em torno do sítio que o dopante se encontra. Ademais, a presença de vacâncias^{47,48} na estrutura do grafeno, também é uma modificação importante, uma vez que esses defeitos podem alterar a distribuição eletrônica e/ou servir como local de adsorção.

Diante desse panorama, o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno e seus derivados é vital para o uso desses materiais em diferentes áreas. Naturalmente, a química computacional surge como uma ferramenta adequada, de custo moderado e alta eficiência, para uma caracterização das propriedades estruturais e eletrônicas desses materiais.

Nessa direção, estudos teóricos têm sido realizados, considerando as principais aplicações do grafeno e seus derivados. Uma dessas aplicações é o uso do grafeno como ânodo em baterias de íon lítio⁴⁹⁻⁵³ (do inglês, *Lithium Ion Batteries* – LIBs). Chan et al.⁵⁴ analisaram a adsorção de diferentes metais na superfície do grafeno por meio da Teoria do Funcional da Densidade, com um modelo periódico e com uma célula central de 4x4x. Chan et al.⁵⁴ constataram que os elementos dos grupos I-III da tabela periódica fazem ligações de caráter iônico com o grafeno, enquanto metais de transição, elementos nobres e do grupo IV fazem ligações covalentes. Seus resultados mostraram que o lítio é o átomo mais estável da família dos metais alcalinos, isto é, apresenta uma energia de ligação maior que os átomos de sódio e potássio. Valencia et al.⁵² estudaram a adsorção de lítio em grafite, através da DFT, com um modelo periódico por meio do estudo de uma folha de grafeno, com 32 átomos de carbono, duas folhas, com 64 átomos de carbono, e três folhas, com 96 átomos de carbonos, sendo que não foram observadas alterações no perfil eletrônico característico do grafeno com a adição da segunda e terceira folha, mas houve um aumento energético na ordem de 0,1 eV, na adsorção do lítio no caso da segunda folha. Além disso, Valencia et al.⁵² propuseram que a ligação entre lítio, sódio e potássio e o substrato, está relacionado com interação cátion- π que descreve a interação entre o átomo ionizado e anéis aromáticos.

Estudos mais recentes, como o feito por Lee e Persson⁵⁵, usando uma metodologia computacional com funções periódicas, com uma célula central de 4x4, focaram na adsorção de lítio na superfície entre folhas. O mapeamento das fases estáveis com o empilhamento das folhas, até chegar ao grafite, mostrou que a presença de múltiplas folhas interfere na adsorção do lítio. Outro trabalho que utilizou método semelhante, é o de Gary-Tapia et al.⁵¹ que também analisou a adsorção de lítio no grafeno, variando a concentração de lítio de um átomo até uma folha metálica, e concluiu que em maiores concentrações, há a formação de ligação química, com características covalentes, entre a folha metálica e substrato, diferente do que ocorre com apenas um átomo. No âmbito experimental, Ji et al.⁵³ estudaram a intercalação do lítio entre as duas folhas e concluíram que não há diferença entre eletrodos formados por uma bicamada ou algumas folhas de grafeno e eletrodos de grafite, na maneira em que ocorre o armazenamento de lítio e no comportamento cinético.

Considerando a escassez de lítio na superfície terrestre, já que a sua abundância é de 17 ppm na Terra²³, seu papel fundamental em veículos elétricos e dispositivos eletrônicos⁵⁶⁻⁶², há diversos novos estudos, tanto computacionais quanto experimentais⁶³, focados em substituir o lítio por metais mais abundantes. As escolhas mais óbvias seriam o sódio e o potássio, por serem da mesma família da tabela periódica que o lítio e terem abundância maior, 2,6% e 2,4%, respectivamente, da massa dos elementos conhecidos da Terra²³. Entretanto, as pesquisas^{57,60-62} apontam que a interação entre o grafite, substrato mais utilizado na fabricação dessas baterias, e esses dois metais são bem mais fracas que entre a interação entre o grafite e o lítio, o que afeta na intercalação desses átomos no meio das folhas de grafeno e, conseqüentemente, resulta em uma baixa capacitância.

A baixa interação entre o sódio e o grafite, que gera instabilidade na intercalação desse metal no meio das folhas de grafeno, vem sendo estudada por diversos métodos computacionais. Lenchuk et al.⁶⁰ usaram a Teoria do Funcional Densidade (DFT) com correções dispersivas em um modelo periódico com diferentes formatos de células centrais para comparar a intercalação dos metais alcalinos (lítio, sódio e potássio) no grafite, compostos que são chamados de compostos intercalados (do inglês, *Intercalation Compounds* – GICs), sendo que as diferentes estruturas estudadas estão nas Figuras 3.2 e 3.3.⁶⁰

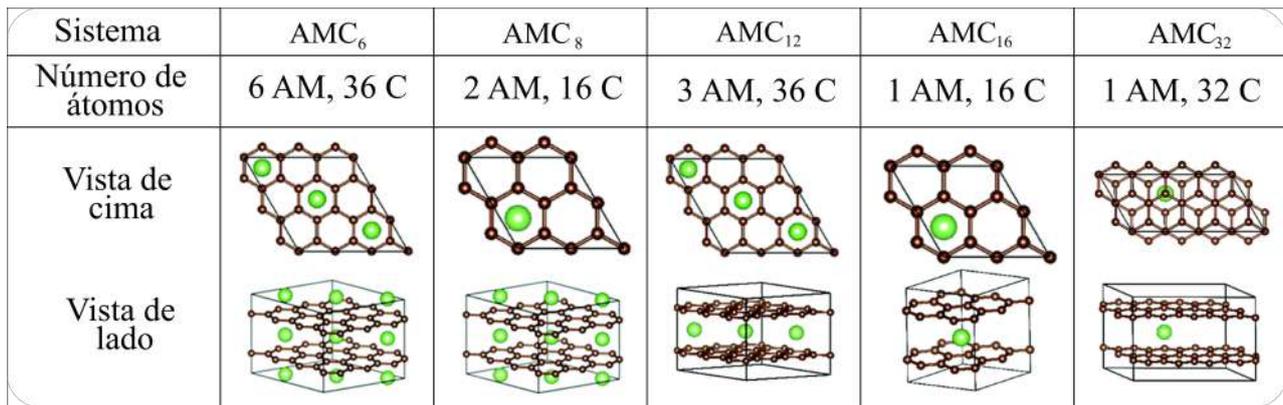


Figura 3.2: Estruturas estudadas no artigo de Lenchuk et al.⁶⁰, onde *AM* representa o metal alcalino e *C* representa os átomos de carbono.⁶⁰

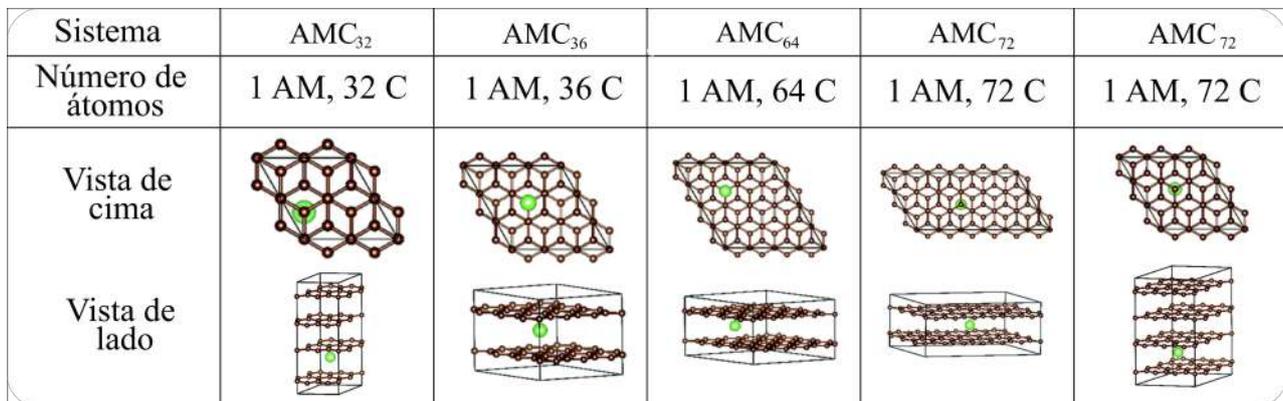


Figura 3.3: Estruturas estudadas no artigo de Lenchuk et al.⁶⁰, onde *AM* representa o metal alcalino e *C* representa átomos de carbono.⁶⁰

O que chama atenção no estudo de Lenchuk et al.⁶⁰ é a conclusão que a energia de formação dos GICs depende tanto da energia de deformação estrutural quanto da energia de ligação. A energia de deformação estrutural está ligada com a deformação da configuração deslocada (AB) do grafite devido a intercalação do metal alcalino, isso inclui as seguintes contribuições: aumento da distância entre as folhas de grafite; deformação no plano das ligações entre os átomos de carbono; e nas estruturas que contêm um maior número de metais alcalinos, entre seis e dezesseis, a mudança para a configuração

sobreposta (AA). Já a energia de ligação é contabilizada através da diferença entre a energia total do sistema e a energia da estrutura expandida após a remoção do metal alcalino, somada com a contribuição do metal alcalino isolado.⁶⁰

Observando cada uma das contribuições, Lenchuk et al.⁶⁰ conclui que a energia de deformação é sempre positiva e aumenta com o tamanho do átomo, portanto a maior energia de deformação é do potássio. Já a energia de ligação apresenta uma tendência diferente, com o potássio apresentando uma maior interação com grafite, seguido pelo lítio e por último o sódio. A estabilidade da formação dos GICs depende, portanto, de um balanço entre a energia de ligação e a de deformação, sendo que a energia de ligação tem que superar a contribuição positiva causada pela deformação. Como a deformação apresenta a tendência de aumentar com o tamanho do átomo e a distorção das ligações C-C no plano não apresentam contribuições significativas, Lenchuk et al.⁶⁰ subdividiram a energia de ligação para tentar compreender o porquê do Na-GICs ser instável em qualquer configuração ou concentração estudadas, já que a tendência esperada era que os Na-GICs fossem mais estáveis que os K-GICs.⁶⁰

A energia de ligação foi subdividida nos seguintes termos: energia de coesão, que é a energia necessária para evaporar o metal alcalino da estrutura, energia de ionização dos metais alcalinos e eletronegatividade do grafite, que juntas formarão a energia de ionização, energia de van der Waals, que representa a interação dispersiva que existe entre as folhas de grafite; e energias eletrostáticas e covalentes, que são difíceis de separar. A energia de coesão representa a maior contribuição energética, com uma tendência de diminuir no sentido do lítio para o potássio. A energia de ionização é dominada pela energia de ionização do metal alcalino, já a eletronegatividade do grafite é constante para todos os sistemas estudados, sendo que o lítio apresenta um valor próximo do sódio e o potássio tem uma contribuição negativa, o que mostra uma diferença significativa entre esses dois átomos. A energia de van der Waals é associada com a interação dispersiva existente entre as folhas de grafite, que é avaliada através da comparação da distância entre as folhas no GICs e o grafite com as folhas “infinitamente” separadas, portanto, aumenta com o aumento do metal alcalino, já que a intercalação de átomos maiores gera um maior distanciamento entre as folhas. As contribuições das energias de

coesão, energia de ionização e energia de van der Waals indicam que a tendência de estabilidade do GICs deveria ser a seguinte: Li-GICs>Na-GICs>K-GICs, portanto, nenhum dos três termos consegue explicar a instabilidade dos Na-GICs.⁶⁰

O último termo, as contribuições eletrostáticas e covalentes, foi analisado através do potencial de Coulomb⁶⁴, já que para uma ligação iônica a contribuição eletrostática é descrita por esse potencial. Contudo, as contribuições eletrostáticas e covalentes para o Li-GICs e Na-GICs foram maiores quando comparados com a estimada pelo potencial de Coulomb. Portanto, nesses dois sistemas há a presença de uma contribuição adicional covalente. No caso do lítio essa contribuição é ainda maior por conta da sobreposição de orbitais. Especificamente os orbitais p_x e p_y do carbono que são deslocados para níveis energéticos menores e se sobrepõem com o orbital s do carbono formando orbitais híbridos sp^2 com as folhas de grafite que, por sua vez, formam ligações covalentes entre as folhas, essa sobreposição de orbitais pode ser vista na Figura 3.4.⁶⁰

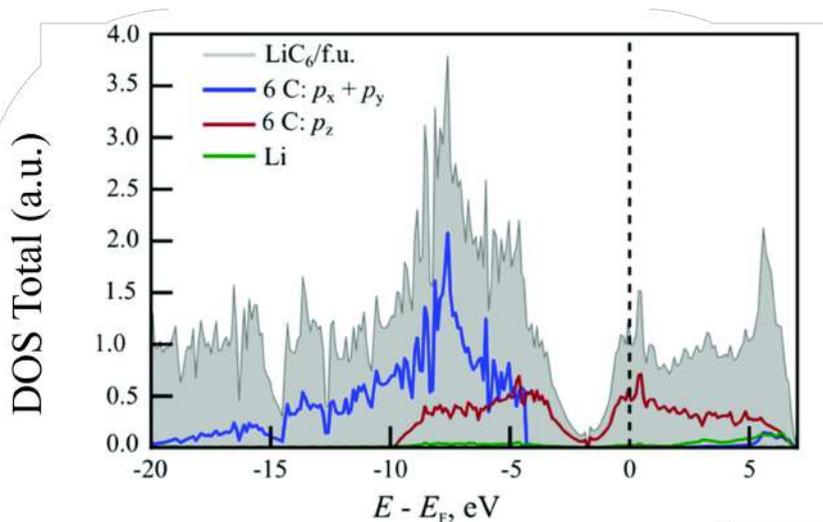


Figura 3.4: DOS Total calculado para o composto LiC_6 , em cinza na figura. O DOS foi decomposto nas contribuições: lítio (verde) e seis átomos de carbono, em vermelho e azul. A linha azul corresponde aos orbitais $p_x + p_y$ do carbono e a linha marrom ao orbital p_z do carbono.⁶⁰

A conclusão de Lenchuk et al.⁶⁰ foi que a instabilidade dos Na-GICs é esperada e o que está fora

do esperado é a estabilidade do Li-GICs, que apresentam um fator covalente maior que o sódio e o potássio, e que sem esse fator covalente seria menos instável do que os sistemas Na-GICs e K-GICs. Esse estudo é de extrema importância para as baterias de íon-lítio, já que demonstra que uma bateria similar, utilizando com o substrato o grafite, feita de sódio está descartada, o que demonstra a necessidades de pesquisas com outros materiais, como por exemplo, o grafeno com funcionalizações, que diminuam a deformação estrutural, fortaleçam a interações entre as folhas e as contribuições eletrostáticas para que seja possível a estabilização desses compostos.⁶⁰

Seguindo essa mesma linha de pesquisa, Moriwake et al.⁶⁵ realizaram cálculos utilizando o método DFT, com correções dispersivas para melhor descrever a estrutura de folhas do grafite, para comparar diferentes estruturas de GICs com os seguintes metais alcalinos: lítio, sódio, potássio, rubídio e célio. Os resultados obtidos apontam para a mesma conclusão que Lenchuk et al.⁶⁰, que a instabilidade do sódio nesses compostos é esperada, já que a eletronegatividade decresce junto com o período da tabela periódica, portanto, quanto menor for o raio atômico maior será a força da ligação iônica do metal com o substrato, contudo o lítio, que deveria ser mais instável que o sódio, é estável em diversas configurações, o que aponta para um fator covalente, que não pode ser negligenciado, na interação entre o lítio e as folhas de grafite. Dessa forma, Moriwake et al.⁶⁵ constatou que é necessário um balanço entre contribuições covalentes e iônicas para garantir a estabilidade do GICs e que sem contribuição covalente o Li-GICs seria mais instável que o Na-GICs.⁶⁵

Outra pesquisa com a mesma temática é a de Yuanyue Liu et. al⁶¹ utilizaram a DFT com uma célula central de 6x6, investigaram a interação dos metais alcalinos e alcalinos terrosos com outros substratos além do grafite, como: MoS_2 , SnS_2 , TiS_2 e V_2O_5 , para compreender o porque do o sódio e magnésio quebrarem a tendência esperada dentro das suas respectivas famílias da tabela periódica. A energia de formação, que leva em consideração a contribuição total do sistema, a energia por átomo de metal na sua formação *bulk* e a contribuição dos átomos de carbono no grafite, segue a seguinte ordem para os metais alcalinos: sódio > lítio > potássio > rubídio > célio, sendo que todos os metais têm energia de formação positiva, que indicam uma interação atrativa entre o metal e o o substrato, menos o sódio. Yuanyue Liu et. al⁶¹ associou a instabilidade do sódio com a energia de ligação,

que inclui as interações eletrostáticas e outras interações eletrônicas, aumentando do lítio até o célio, mas tem uma queda incomum no caso do sódio. Além disso, Yuanyue Liu et. al.⁶¹ descobriu que o mesmo fenômeno ocorre com o magnésio dentro da sua família periódica e concluiu que uma queda significativa na energia de ligação também é responsável nesse caso.

Ademais, há outros estudos na literatura que consideram outros locais de absorção, como as bordas do grafeno¹⁶ ou outros materiais derivados do grafeno, como óxido de grafeno⁶⁶, grafeno com defeitos^{66,67}, grafeno com duas folhas defeituosas,⁶⁸ *hard carbon*⁵⁸, carbono desordenado⁵⁹, além de estudos voltados para compreensão do papel do solvente na interação dos metais com o grafeno.⁵⁶

Junyu Juo et al.¹⁶ pesquisaram a adsorção do lítio e sódio nas bordas do grafeno através da química computacional, e, concluiu que os átomos serão adsorvidos primeiro no meio da borda e no mesmo plano que as nanofitas de grafeno (do inglês, *Graphene Nanoribbon* - GNR) podendo adsorver de 4-5 átomos de lítio e 3 átomos de sódio, portanto a presença de defeitos aumenta a capacidade de adsorção do grafeno.

Outro estudo interessante foi realizado por Nicholas Dimakis et al.⁶⁶, que comparou a adsorção de sódio e potássio no grafeno, GO e grafeno com defeitos através da DFT, Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (do inglês *Quantum Theory of Atoms in Molecule* – QTAIM) e da Função de Localização dos Elétrons (do inglês *Electron Localization Function* – ELF) com uma célula central de 4x4. Os resultados estruturais e energéticos obtidos estão presentes nas próximas figuras. Foram definidas duas energias, sendo que E_{ads} representa a energia mínima necessária para remover um único átomo de lítio ou potássio durante a adsorção no grafeno ou óxido de grafeno e a E_c mede a interação entre o cluster, formado pelos metais, e o suporte:

$$E_{ads} = (E_{n.X/suporte} - n.E_X - E_{suporte})/n \quad (3.1)$$

$$E_c = (E_{n.X/suporte} - E_{n.X} - E_{suporte})/n \quad (3.2)$$

onde

X é o metal adsorvido;

suporte é o grafeno ou óxido de grafeno;

n é o número de metais adsorvidos;

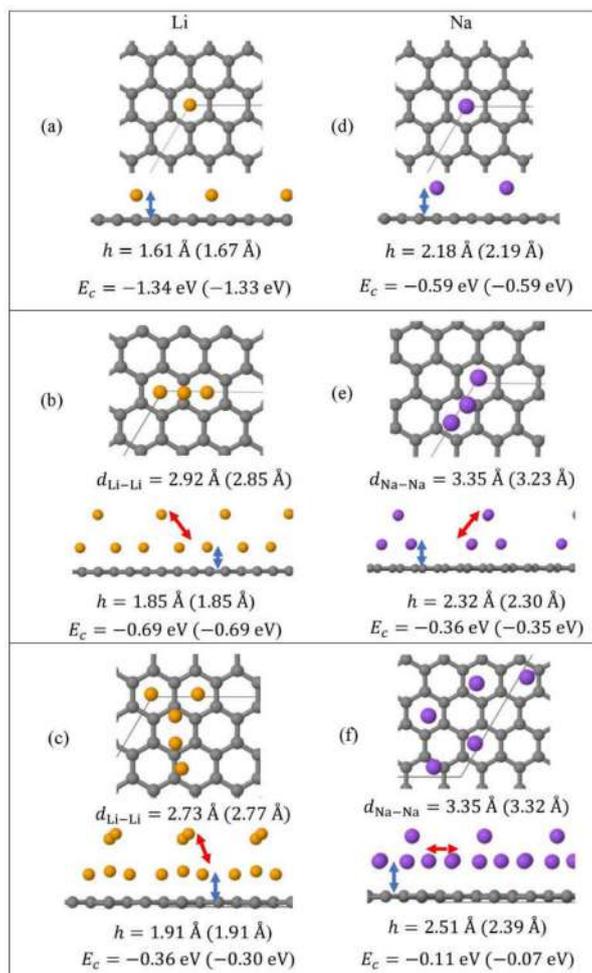


Figura 3.5: Estruturas otimizadas da adsorção de lítio e sódio em diferentes concentrações na superfície do grafeno. A altura (h) entre o metal (Li, Na) mais próximo do plano do grafeno está representada pelas setas azuis e a distâncias entre os metais mais próximo está representada pelas setas vermelhas. As energias de coesão E_c foi obtida com o funcional PBE0 e com o PBE+D2, que é a energia entre em parênteses. As esferas cinzas são os átomos de carbono, as esferas amarelas os átomos de lítio, as esferas roxas os átomos de sódio. A linha tracejada representa as fronteiras da célula unitária.⁶⁶

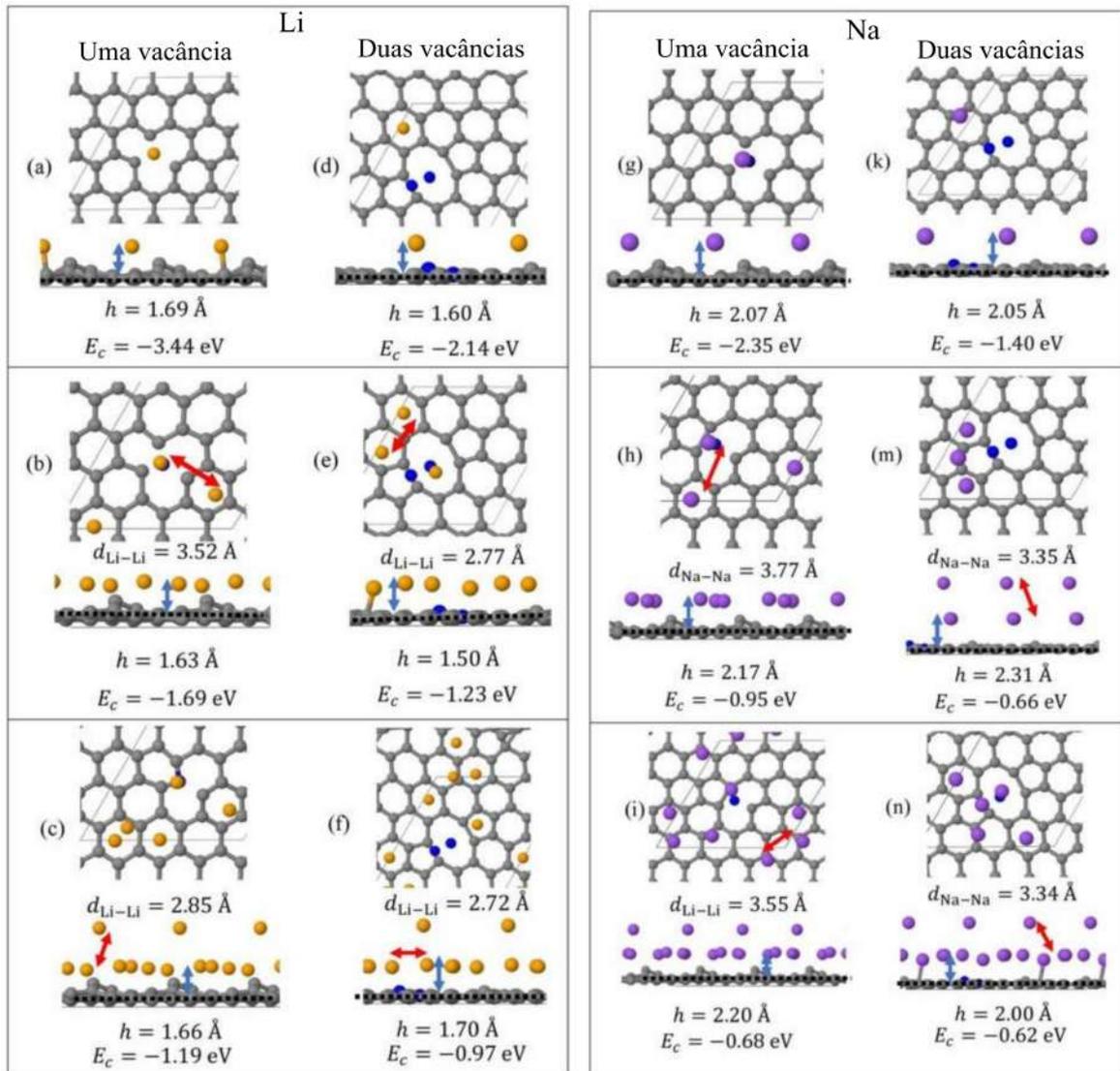


Figura 3.6: Estruturas otimizadas da adsorção de lítio e sódio em diferentes concentrações na superfície do grafeno defeituoso. A altura (h) entre o metal (Li, Na) mais próximo do plano do grafeno está representada pelas setas azuis e a distâncias entre os metais mais próximo está representada pelas setas vermelhas. As energias de coesão E_c foi obtida com o funcional PBE0. As esferas cinzas são os átomos de carbono, as esferas amarelas os átomos de lítio, as esferas roxas os átomos de sódio. A linha tracejada representa as fronteiras da célula unitária.⁶⁶

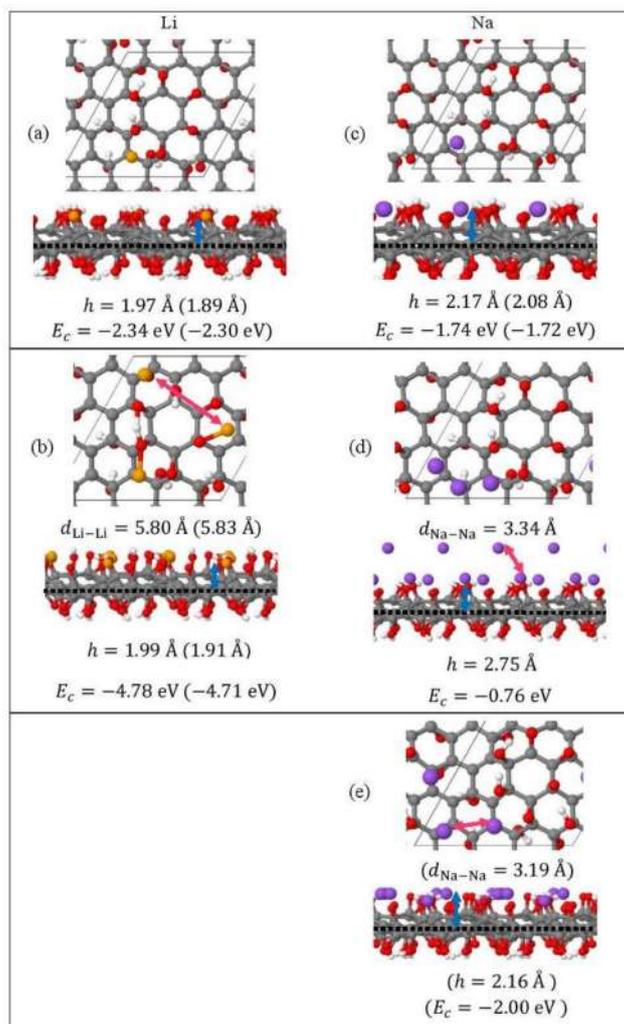


Figura 3.7: Estruturas otimizadas da adsorção de lítio e sódio em diferentes concentrações na superfície do óxido de grafeno. A altura (h) entre o metal (Li, Na) mais próximo do plano do grafeno está representada pelas setas azuis e a distâncias entre os metais mais próximo está representada pelas setas vermelhas. As energias de coesão E_c foi obtida com o funcional PBE0 e com o PBE+D2, que é a energia entre em parênteses. As esferas cinzas são os átomos de carbono, as esferas amarelas os átomos de lítio, as esferas roxas os átomos de sódio, as esferas vermelhas são os átomos de oxigênio e as esferas brancas são os átomos de hidrogênio. A linha tracejada representa as fronteiras da célula unitária.⁶⁶

Os resultados obtidos por Nicholas Dimakis et al.⁶⁶, que foram todos realizados no sítio de ad-

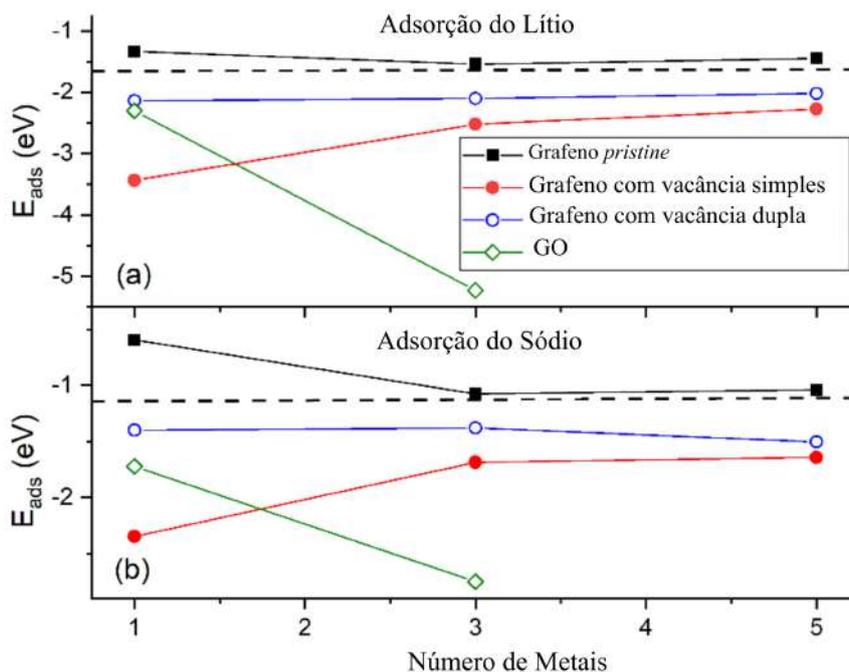


Figura 3.8: Energia de adsorção (E_{ads}) para (a) Lítio e (b) Sódio em vários suportes. As linhas horizontais representam a energia do *bulk* metálico. Os cálculos incluem a correção D2.⁶⁶

sorção hollow, que é o sítio acima do meio do hexágono formado pelos carbonos, apontam que as interações entre o grafeno *pristine*, sem modificações, e os dois metais estudados, lítio e sódio, são instáveis comparadas ao *bulk* metálico, de $-1,63$ eV para o lítio²⁷ e $-1,13$ eV para o sódio⁶⁹. Além disso a correção D2 modificou muito pouco os valores de E_c , sendo significativa para os valores da altura (h) entre o metal e o plano da folha de grafeno e a distâncias entre os metais. Ademais, com maior número de metais, os dois metais formam *clusters*, o que já era esperado, e quanto maior a cobertura metálica, E_c , se torna menos negativa, já que a interação entre o metal-suporte enfraquece. Comparando as estruturas estudadas com o mesmo número de átomos metálicos no grafeno *pristine* nota-se, através dos valores de E_{ads} , E_c e h , que a adsorção do lítio é significativamente mais forte relativa ao sódio, e essa tendência é mantida para quase todos sistemas, menos o Na_3/GO sem a correção D2.⁶⁶

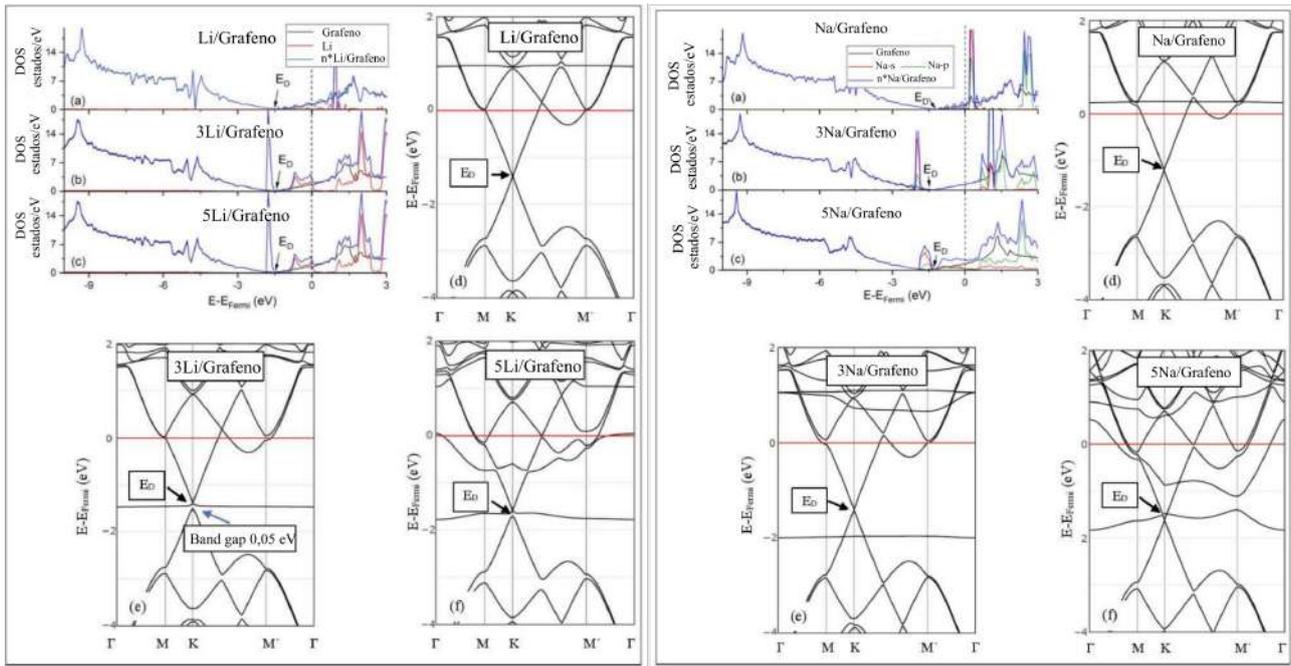


Figura 3.9: (a) Adsorção do lítio no grafeno *pristine*; espectro DOS e estrutura de bandas. (b) Adsorção do sódio no grafeno *pristine*; espectro DOS e estrutura de bandas. A linha vermelha horizontal representa a energia do nível de Fermi.⁶⁶

Analisando do DOS para o grafeno *pristine* presente na Figura 3.9, Nicholas Dimakis et al.⁶⁶ percebeu que a adsorção do lítio e do sódio provocam um deslocamento para níveis menores de energia do ponto de Dirac, ficando, portanto, em níveis de menores energias que o nível de Fermi, o que torna o grafeno *pristine* um semiconductor de gap zero, conforme discutido na seção anterior. Esse deslocamento do nível de Dirac caracteriza essas estruturas como n-dopantes por causa da transferência de carga do lítio ou sódio para o suporte. Com coberturas pequenas, o nível de Fermi está intacto, e os orbitais de valência do lítio, 2s, e do sódio, 3s. Além disso o espectro abaixo do nível de Fermi não é afetado pela adsorção dos metais, o que suporta a conclusão de uma interação de Coulomb entre os metais e o grafeno *pristine* e tanto o DOS quanto a estrutura de bandas mostram que os dois sistemas são metálicos.⁶⁶

Em maiores coberturas de lítio, 3Li/Grafeno, o nível de Dirac é quebrado, já no caso do sódio o nível de Dirac é quebrado apenas para o sistema 5Na/Grafeno, além disso para o sistema 3Li/Grafeno aparece um pequeno band gap de 0,05 eV na região do nível de Dirac, o que torna a estrutura em um semiconductor, enquanto todos os outros sistemas estudados são metálicos. Outro detalhe importante são os picos dos estados de valência Li-2s, Na-3s e Na-2p, nas estruturas com maior cobertura metálica, que em alguns casos aparecem perto ou abaixo do nível de Fermi e, portanto, estão parcialmente ocupados, essa ocupação parcial desses estados diminui a interação de Coulomb entre o metal e o grafeno *pristine*.⁶⁶

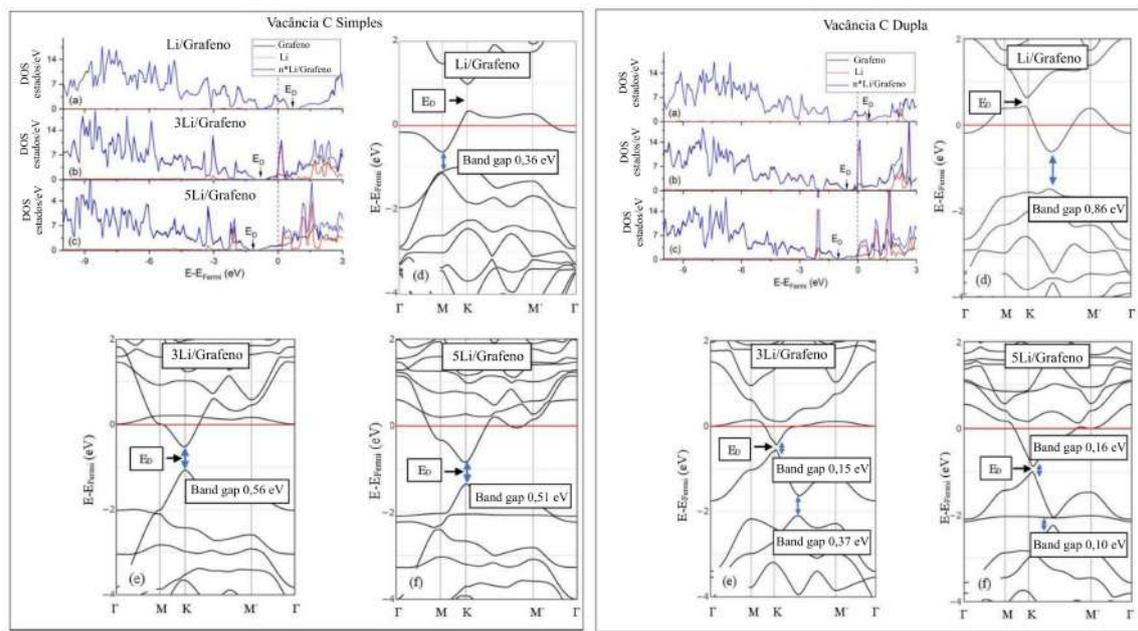


Figura 3.10: (a) Adsorção do lítio no grafeno defeituoso com uma vacância; espectro DOS e estrutura de bandas. (b) Adsorção do lítio no grafeno defeituoso com duas vacâncias; espectro DOS e estrutura de bandas. A linha vermelha horizontal representa a energia do nível de Fermi.⁶⁶

Já os resultados obtidos com o grafeno defeituoso apontam que a adsorção, tanto do lítio quanto do sódio, são estáveis nesse substrato, já que a energia de adsorção, E_{ads} , presente na Figura 3.8, são maiores que a energia de ligação do *bulk* metálico.⁶⁶ A presença de defeitos aumenta significa-

tivamente a força de adsorção dos metais no substrato comparado com o grafeno *pristine*, conforme pode ser visto na Figura 3.8. Quando há o aumento das vacâncias, há a diminuição da interação entre o metal e o substrato. No caso do Li/Grafeno o módulo da E_c decresce de 3,44 eV para 2,14 eV e quando há o aumento do número de vacâncias, como no sistema 2/32, acontece o colapso dos cluster, porém esse caso é uma exceção, já que nos outros sistemas, tanto com o lítio quanto com o sódio, não há o colapso dos clusters e a formação dos clusters aumenta a energia de interação entre os átomos metálicos.⁶⁶

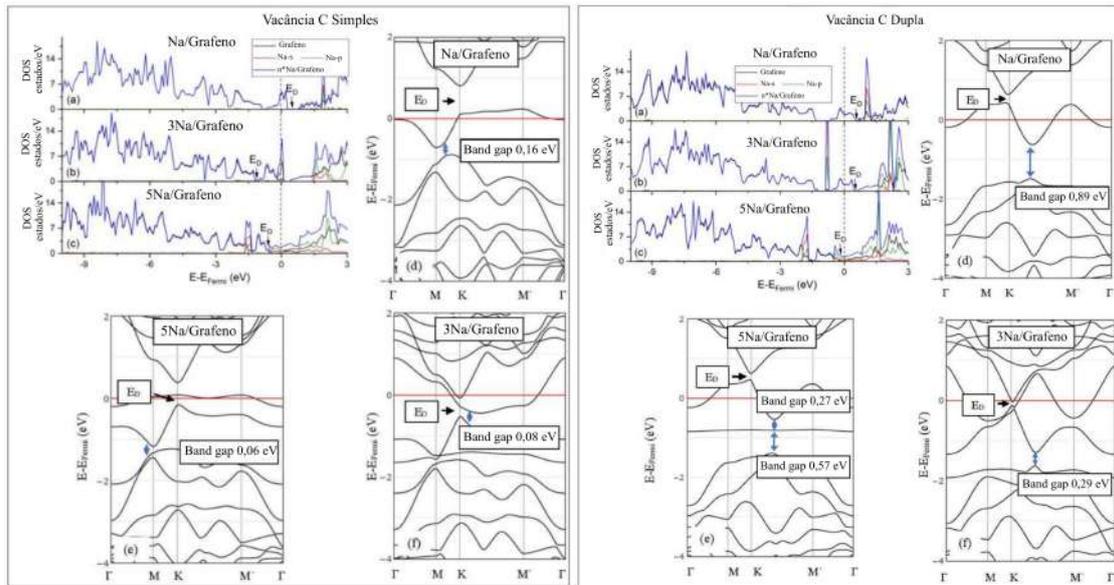


Figura 3.11: (a) Adsorção do sódio no grafeno defeituoso com uma vacância; espectro DOS e estrutura de bandas. (b) Adsorção do sódio no grafeno defeituoso com duas vacâncias; espectro DOS e estrutura de bandas. A linha vermelha horizontal representa a energia do nível de Fermi.⁶⁶

A adsorção do lítio e sódio no GO também é estável, conforme a Figura 3.8 demonstra. Além disso, quando há o aumento da cobertura metálica há o aumento da interação metal-GO, ao contrário do que acontece com o grafeno *pristine* e defeituoso. Há diferença em relação as estruturas otimizadas com ou sem a utilização da correção D2 quando há uma cobertura metálica maior. Portanto, é necessário incluir as interações de longo alcance por causa da grande polarização do sódio. A adsor-

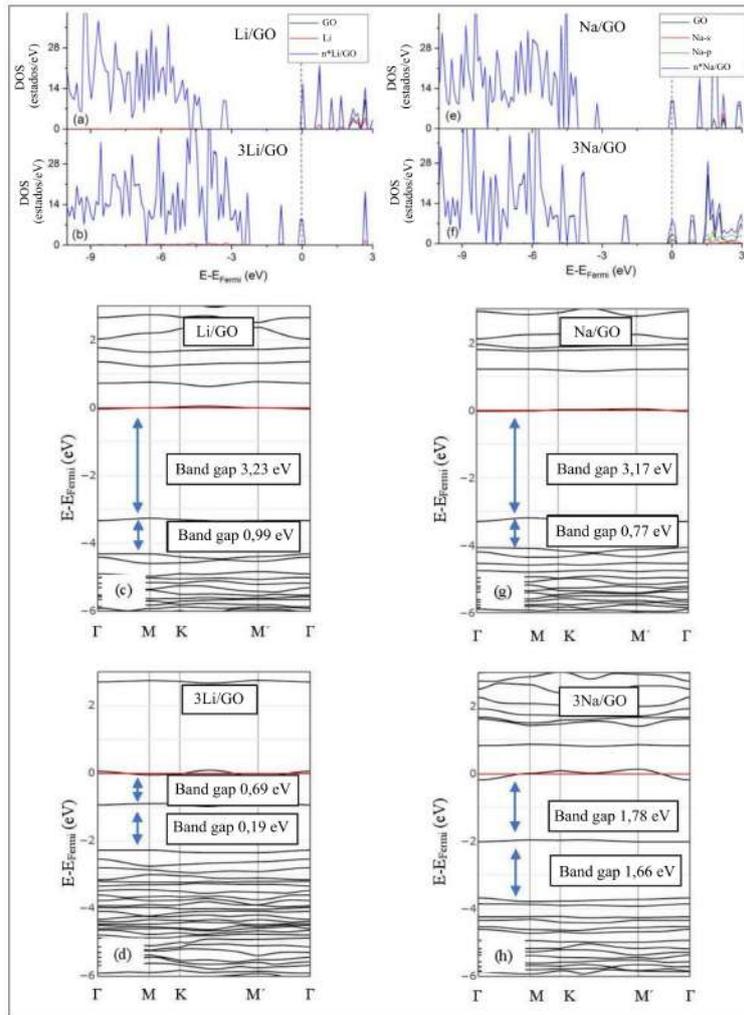


Figura 3.12: Adsorção do sódio e lítio no GO. A linha vermelha horizontal representa a energia do nível de Fermi. As flechas azuis representam os *band gaps* perto do nível de Fermi.⁶⁶

ção mais forte do sódio no grafeno defeituoso e no óxido de grafeno indica que talvez a produção de baterias de íon-sódio (do inglês, *Sodium-ion battery* - NIB) seja possível, apesar da interação do sódio com o substrato ainda seja mais fraca que a do lítio, a abundância do sódio na superfície terrestre compensa essa desvantagem.⁶⁶

A adsorção do lítio e sódio no GO também é estável, conforme a Figura 3.8 demonstra. Além

disso, quando há o aumento da cobertura metálica há o aumento da interação metal-GO, ao contrário do que acontece com o grafeno *pristine* e defeituoso. Há diferença em relação as estruturas otimizadas com ou sem a utilização da correção D2 quando há uma cobertura metálica maior, portanto, é necessário incluir as interações de longo alcance por causa da grande polarização do sódio. A adsorção mais forte do sódio no grafeno defeituoso e no óxido de grafeno indica que talvez a produção de baterias de íon-sódio (do inglês, *Sodium-ion battery* - NIB) seja possível, apesar da interação do sódio com o substrato ainda seja mais fraca que a do lítio, a abundância do sódio na superfície terrestre compensa essa desvantagem.⁶⁶

Observando agora o DOS do lítio e sódio adsorvido no GO, presentes na Figura 3.12, temos que a adsorção no GO é associado com múltiplos *band gaps* abaixo do nível de Fermi e o espectro nessa região mostra contribuição mínima dos estados de valência dos metais, porém apresentam diferenças na sua disposição geral, o que implica que houve mudanças estruturais no GO devido a adsorção do lítio/sódio. Além disso, quando há apenas grupos epóxidos(C-O-C) na estrutura e C/O = 43,75%, o material se torna isolante, com um *band gap* de 5,26 eV. Quando há epóxidos(C-O-C) e hidróxidos(C-OH) na estrutura esse *band gap* decresce para 4,40 eV e nos dois casos não há a presença do nível de Dirac.⁶⁶

Além do mais, Nicholas Dimakis et al.⁶⁶ analisaram as ligações metal-substrato através da ELF e da QTAIM, e concluíram que a maioria das estruturas apresentam resultados esperados para uma ligação iônica, exceto para adsorção em apenas uma vacância no grafeno com poucos átomos metálicos na superfície. O QTAIM aponta que apenas a ligação Li-C apresenta caráter covalente na estrutura com uma vacância, e o ELF aponta que tanto a ligação Li-C quanto a ligação Na-C apresentam caráter covalente no caso da estrutura com apenas uma vacância.⁶⁶

O estudo da adsorção do sódio em outros materiais que não o grafeno *pristine*, como o grafeno com diferentes defeitos, também vem crescendo ao longo dos anos. Bommier et. al.⁵⁸ estudou as propriedades do sódio em *hard carbon*, que consiste em uma estrutura formada de carbono desordenada com domínios porosos no meio, portanto essa estrutura possui mono vacâncias, dupla vacâncias, carbonos na borda e ligações pendentes, sendo que representações dos diferentes tipos de defeitos nas

estruturas analisadas nesse artigo estão na Figura 3.13. Primeiro, Bommier et. al⁵⁸ fizeram a adsorção do sódio no grafeno pristine, que não se mostrou mais estável do que o *bulk* do sódio em nenhuma das situações estudadas, variando a quantidade de átomos de sódio em relação a quantidade de átomos de carbono (NaC_x) através do tamanho da célula unitária, e concluíram que adsorção do sódio depende de uma interação iônica forte entre o metal e o substrato ou uma estabilização através da interação entre os átomos metálicos vizinhos.⁵⁸

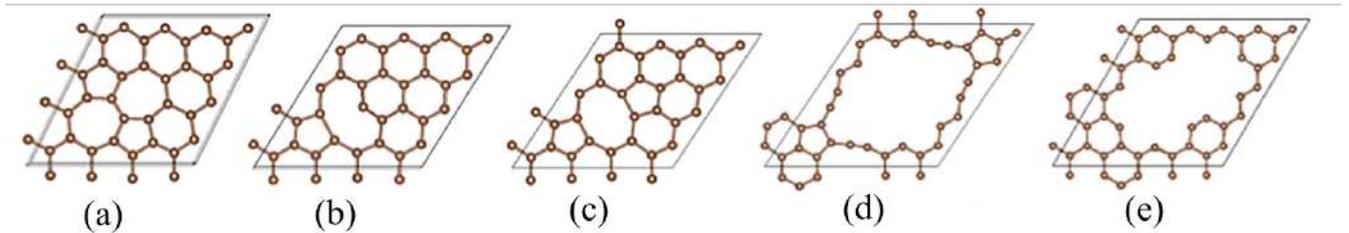


Figura 3.13: Uma folha de grafeno com os seguintes defeitos: (a) Defeito do tipo Stone-Wales; (b) Monovância; (c) Divacância; (d) Defeito de borda e (e) Defeito de poro.⁵⁸

A adsorção no grafeno defeituoso se mostrou estável, portanto houve o armazenamento de sódio na estrutura e não dependeu da concentração de NaC_x . O sítio de adsorção mais estável foi o defeito da borda e de poro, e em todos os sítios de adsorção o fator principal para o armazenamento do sódio é interação iônica entre o metal e o substrato. As conclusões principais de Bommier et al.⁵⁸ é que defeitos podem tornar um substrato desfavorável em favorável, e que a interação entre o Na e o substrato é dependente da distribuição e quantidade de defeitos presentes na estrutura.

Bommier et. al⁵⁸ também analisaram a intercalação do sódio entre duas folhas de grafeno e concluíram que a intercalação depende das seguintes contribuições energéticas positivas: Distorção das duas folhas para formar um bolsão entre as folhas e energia necessária para separar as duas folhas, sendo que essas contribuições energéticas positivas são compensadas pela interação do Na com as folhas de grafeno curvadas ao invés de retas e com o ganho energético da mudança das configurações das folhas de grafeno, de AB, que é a configuração deslocada das folhas, para AA, que

é a configuração sobreposta.⁵⁸

Cálculos de química computacional também foram realizados para a localização e distribuição dos grupos oxigenados no plano basal, como epóxido e ácido carboxílico. Essas informações são de suma importância para a determinação da reatividade e da capacidade de adsorção do rGO com o intuito de aumentar o escopo de aplicações desses materiais. Amirov et al.¹⁸ estudou a adsorção de cátions metálicos com o objetivo de compreender a quantidade e distribuição espacial dos grupos oxigenados. Concluíram que a eficiência com que um cátion metálico se liga ao GO aumenta com a carga iônica. Observaram também que a maioria dos ácidos carboxílicos estão localizados em pequenos defeitos, que formam vacâncias na folha. Na Figura 3.14, retirada do estudo de Amirov et al.¹⁸, fica clara a mudança de hibridização, sp^2 para sp^3 , dos carbonos ligados ao oxigênio da função oxigenada, hibridização esta que é importante para as propriedades eletrônicas, e também a atuação das aberturas na estrutura como sítios de adsorção estáveis.

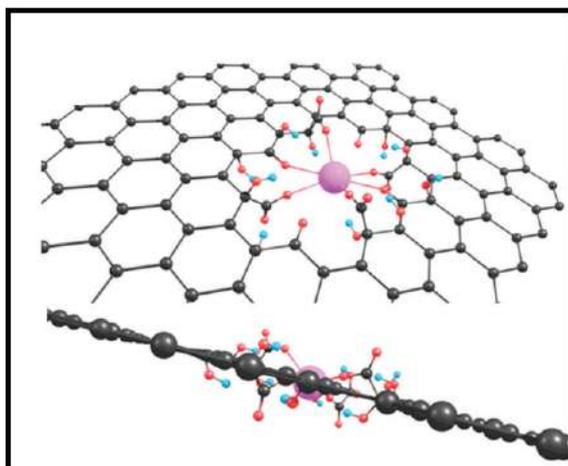


Figura 3.14: Modelo 3D da geometria de uma única folha de grafeno com uma única vacância, vista de cima e vista de baixo. As cores são representadas da seguinte maneira: cinza, carbono; vermelho, oxigênio; azul, hidrogênio; rosa, manganês;¹⁸.

O estudo de diferentes tipos de modificações ou funcionalização, é motivo de pesquisa no propósito de tornar mais estável adsorção de sódio e potássio. Estes elementos são alternativas para

substituição do lítio na aplicação em baterias, visto que são da mesma família da tabela periódica, mas são mais baratos e têm uma reserva mundial maior. Diklić et al.²⁰ observaram a influência de grupos epóxidos e de dopantes, tais como boro e nitrogênio, na estrutura, que se refere ao armazenamento de sódio. Os resultados energéticos apontaram que a utilização de dopantes tornou bem mais favorável a adsorção de sódio no substrato e não houve abertura de *gap* entre as bandas de condução e valência, o que indica que esses sistemas podem ainda ser utilizados como eletrodo nas baterias de íon-sódio. Dobrota et al.⁷⁰ analisaram outros dopantes e vacâncias. Avaliaram a interação desses dopantes com as funções oxigenadas e a adsorção do sódio. Concluíram que a interação com o sódio é extremamente dependente do nível de oxidação e que alguns níveis de oxidação podem levar a formação de água e hidróxido de sódio. Dessa forma, visando a aplicação em baterias de íon-sódio, esse nível de oxidação deve ser cuidadosamente controlado.

Há também pesquisas voltadas para melhor compreensão de como ocorre a interação de variados metais com a superfície do grafeno, considerando inclusive a face oposta à primeira adsorção como possível local de adsorção. Xinxiang et al.²¹ descreveram as características estruturais e eletrônicas de sistemas com um átomo de metal alcalino e um átomo de cloro adsorvidos simultaneamente em lados opostos da superfície. Foi verificado que há a formação de um momento dipolo entre os metais alcalinos e o grafeno, o que aumenta a transferência de carga do átomo de cloro e, conseqüentemente, aumenta a energia de adsorção de todo o sistema. No entanto, os efeitos do átomo na face oposta são fracos, já que há uma blindagem dos elétrons π do grafeno. Dimakis et al.²² estudaram a adsorção de metais de transição em uma folha de grafeno com os resultados obtidos concordando com os de Chan et al.⁵⁴ e identificaram que a ligação entre o substrato e metais de transição apresentam caráter covalente. Estas observações foram confirmadas pela hibridização entre os orbitais p do grafeno e d dos metais, o que influencia na estrutura eletrônica.

A investigação de outras moléculas, tanto orgânicas quanto inorgânicas, é interessante para aplicação do grafeno na área de sensores eletroquímicos^{8,9} e armazenamento de energia^{6,7}. Nigar et al.⁷¹ abordaram o mecanismo de adsorção de ferroceno, que é um composto organometálico muito utilizado na área de catálise, sensores, geração de energia solar e armazenamento de hidrogênio, na

superfície do grafeno *pristine* e do GO. O óxido de grafeno apresentou maior estabilidade estrutural e valores de transferências de cargas, além disso as interações não covalentes do tipo van der Waals e do tipo $\pi - \pi$ sanduíche foram fundamentais para as interações do ferroceno e o substrato, com ou sem funcionalização. Já Singla et al.⁷² investigaram a interação entre aminoácidos na superfície de grafeno e nitreto de boro. Esse trabalho ressaltou a necessidade do emprego de funções de dispersão para descrição correta do processo de adsorção, que estão presentes em muitos estudos apresentados nessa revisão. É importante ressaltar que nesse estudo não foram utilizadas funções periódicas de contorno, o que prejudica a capacidade de descrever a estrutura planar característica do grafeno.

Os estudos e pesquisas apresentados ressaltam a importância de investigar como as diferentes funcionalizações interferem na estrutura de elétrons π conjugados, e, conseqüentemente, nas propriedades eletrônicas e estruturais do grafeno.

4 Objetivos

Diante desse cenário, o presente trabalho tem como objetivo principal o estudo das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas do grafeno e do filme ultrafino de grafeno, formado por duas folhas de grafenos justapostas e a adsorção de metais alcalinos, especificamente lítio, sódio, potássio e rubídio nesses materiais por meio de métodos de química computacional.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Investigação do tamanho adequado de célula unitária central para descrição correta dos sistemas;
- Caracterização de uma folha de grafeno com diferentes funcionais e com acréscimo de correções para descrever as interações dispersivas;
- Comparação das propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas de duas folhas de grafeno em relação às duas formas de empilhamento, sobreposta ou deslocada;
- Análise do sítio de adsorção mais estável na interação entre o lítio ou sódio ou potássio com uma folha;
- Investigação da variação que ocorre no nível de Fermi quando há variação de spin na adsorção de lítio, sódio, potássio e rubídio no substrato de uma folha de grafeno;
- Comparação entre a adsorção do lítio pelo grafeno e filme ultrafino.

5 Metodologia

A química computacional refere-se a modelagem de sistemas multieletrônicos, com o objetivo de determinar características fundamentais desses sistemas, como a obtenção de diferentes propriedades estruturais, vibracionais, eletrônicas e magnéticas, além da obtenção de dados energéticos e termodinâmicos. Para adquirir estas e outras propriedades, é necessário fazer uso de diferentes métodos computacionais, que incluem desde os métodos da mecânica molecular aos métodos semiempíricos e *ab initio*. A escolha do método adequado depende do tipo de problema que se pretende estudar, das características desejadas e dos recursos computacionais disponíveis.

Sendo assim, nesta seção será apresentada uma breve discussão sobre os principais métodos teóricos da Química Quântica, apresentando as ideias básicas do Método Hartree-Fock (HF) e da Teoria do Funcional da Densidade, sendo este último a base para realização dos cálculos deste trabalho.

5.1 Equação de Schrödinger

O desenvolvimento da mecânica quântica se deu no início do século XX e foi marcado por grandes feitos, tais como: *i*) a quantização da energia por Max Planck no estudo da radiação do corpo negro; *ii*) a explicação do efeito fotoelétrico por Albert Einstein em 1905; *iii*) descrição do espectro do átomo de hidrogênio feita por Johannes Rydberg; *iv*) propriedades ondulatórias da matéria por Louis de Broglie; *iv*) a teoria do átomo de hidrogênio de Niels Bohr em 1911; *vi*) o princípio de incerteza de Heisenberg etc. A fundamentação da mecânica quântica moderna ocorreu em 1925 quando Erwin Schrödinger e Werner Heisenberg desenvolveram de forma simultânea e independente a teoria geral da mecânica quântica. A teoria de Schrödinger está na forma de equações diferenciais parciais enquanto o modelo de Heisenberg está na forma matricial. Schrödinger comprovou que ambas as metodologias eram matematicamente equivalentes em 1926^{28,30,73}.

A equação de Schrödinger é o postulado fundamental da mecânica quântica e, como tal, não pode ser deduzida por meio de qualquer método matemático, a partir de pressupostos da física ou química.⁷³ Ela surgiu da noção de que a matéria pode se comportar como onda. Inspirado na equação de onda em uma dimensão, Schrödinger propôs sua equação para descrever o comportamento de átomos de moléculas. A equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo e em unidades atômicas é apresentada a seguir:⁷³

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (5.1)$$

em que $\psi(\vec{r})$ é a função de onda da partícula de massa m que se move sujeita à um potencial $V(\vec{r})$, o qual representa o potencial da partícula, e o símbolo \hbar significa $h/2\pi$, em que h é a constante de Planck. As funções de onda dessa equação são funções de onda estacionárias.^{30,73}

Uma forma mais prática de se escrever essa equação de onda é como um problema de autovalores:³⁰

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (5.2)$$

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano, a função de onda é a autofunção e o autovalor do operador Hamiltoniano é a energia, o que sugere correspondência entre o operador e a energia.

A definição do operador Hamiltoniano depende do sistema físico descrito pela equação de Schrödinger e alguns sistemas mais simples, tais como: partícula em uma caixa e o oscilador harmônico, tem operadores Hamiltonianos que permitem a solução exata da equação de Schrödinger.⁷³ O Hamiltoniano de sistemas multieletrônicos de N elétrons e M núcleos é descrito da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_N^i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_i^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \\ & + \sum_{i < j}^N \sum_i^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{B < A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}, \end{aligned} \quad (5.3)$$

em que

- $\sum_N^i \frac{1}{2} \nabla_i^2$ é o termo de energia cinética dos elétrons;
- $\sum_i^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$ é o termo de energia cinética dos núcleos;
- $\sum_i^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|}$ é o termo de energia potencial da atração elétron-núcleo;
- $\sum_{i < j}^N \sum_i^N \frac{1}{|r_i - r_j|}$ é o termo de energia potencial da repulsão elétron-elétron;
- $\sum_{B < A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}$ é o termo referente de energia potencial da repulsão núcleo-núcleo;

Na Equação (5.3), i e j representam os elétrons, A e B são os núcleos atômicos, M_A a massa do núcleo A , M_B representa a massa do núcleo B , Z_A e Z_B são os números atômicos de A e B , r_i representa as coordenadas do elétron i e R_A a coordenada do núcleo A . ∇_i^2 e ∇_A^2 representam os operadores Laplacianos das coordenadas do i -ésimo elétron e do núcleo A , respectivamente.

5.2 Método Hartree-Fock (HF)

O método Hartree-Fock(HF) foi desenvolvido para resolver a equação de Schrödinger eletrônica, obtida após a aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer na equação de Schrödinger(e.q. 5.3). Essa aproximação consiste em observar que a diferença entre as massas dos elétrons e do núcleo é muito grande, e portanto, considera o núcleo fixo com relação ao movimento dos elétrons, possibilitando desacoplar o movimentos dos núcleos e dos elétrons referentes à energia cinética do núcleo.^{30,73} O Hamiltoniano eletrônico de um sistema multieletrônico com a aproximação de Born-Oppenheimer desconsiderando os efeitos relativísticos, é dado, em unidades atômicas, por:

$$\hat{H}_{BO} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{i < j}^N \sum_i^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{B < A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}. \quad (5.4)$$

A energia total eletrônica do sistema é dada por:^{30,74}

$$E = \int \psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \hat{H}_{BO} \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N. \quad (5.5)$$

Utilizando a notação de Dirac, que será utilizada doravante, a Equação (5.5) pode ser escrita^{30,74}:

$$E = \langle \psi | \hat{H}_{BO} | \psi \rangle. \quad (5.6)$$

Utiliza-se o determinante de Slater⁷⁵ para descrever sistemas multieletrônicos, pois garante que o princípio de indistinguibilidade e a antissimetria sejam respeitados. Além disso, a utilização do

determinante de Slater⁷⁵ promove a simplificação da solução do problema, uma vez que o problema passa de encontrar uma função de onda que dependa das coordenadas de N elétrons para encontrar N funções de onda de um elétron apenas:^{30,73-75}

$$\Psi_o = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix}, \quad (5.7)$$

em que $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ corresponde ao fator de normalização, χ 's são funções das coordenadas espaciais e spin de um único elétron, chamadas spin-orbitais moleculares.

No método Hartree-Fock, é possível separar o operador Hamiltoniano em duas partes, uma parte onde só aparece operadores de 1 elétron e outra onde aparecem operadores de 2 elétrons:

$$\hat{H} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2, \quad (5.8)$$

em que

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{r_{iA}}, \quad (5.9)$$

$$\hat{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (5.10)$$

Considerando que os elétrons são indistinguíveis e somam-se todas as permutações possíveis, com o elétron 1 ocupando os spins-orbitais a, ($a = 1, 2, \dots, N$)($N-1$)!, e com as integrais sobre os outros elétrons iguais a 1, temos que:⁷⁴

$$\langle \Phi_o | O_1 | \Phi_o \rangle = (N-1)! \times \frac{1}{(N-1)!} \sum_{a=1}^N \langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle \quad (5.11)$$

Aplicando o mesmo princípio para o operador de dois elétrons, obtemos:⁷⁴

$$\langle \Phi_o | O_2 | \Phi_o \rangle = (N-2)! \times \frac{N(N-1)}{2} \times \frac{1}{N!} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \times \left\langle \chi_a(1)\chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_b(1)\chi_a(2) \right\rangle \quad (5.12)$$

Utilizando a descrição dos spins-orbitais acima, no método Hartree-Fock o efeito dos elétrons é descrito de uma maneira média, já que não há contribuição individual de cada um dos elétrons e é como eles estivessem em um campo médio.

Para obtenção de uma equação de autovalor para os spin-orbitais moleculares utiliza-se, o teorema variacional que afirma que o valor esperado do operador Hamiltoniano é menor que a energia do estado fundamental. Portanto, para uma função de onda normalizada e que obedeça as condições de contorno, é um limite superior para energia do estado fundamental.^{73,74}

$$E_\phi \geq E_o, \text{ quando } E_o = \frac{\int \psi_o^* \hat{H} \psi_o dT}{\int \psi_o^* \psi_o dT} \text{ e } E_\phi = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi dT}{\int \phi^* \phi dT}. \quad (5.13)$$

A ideia por trás do método Hartree-Fock é utilizar o princípio variacional com a suposição que a função de onda que descreve o sistema molecular é um determinante de Slater⁷⁵. Utilizando diversos métodos matemáticos chega-se à equação canônica de Hartree-Fock, onde $\chi_a(1)$ representam os spins-orbitais:

$$F(1)\chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1), \quad (5.14)$$

em que $F(1)$ é o operador de Fock atribuído aos spin-orbitais $\chi_a(1)$, ε_a é a energia total.

A energia eletrônica total é dada pela seguinte expressão:

$$E = \sum_{a=1}^n \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \langle \chi_a(1) | [J_b(1) - K_b(1)] | \chi_a(1) \rangle, \quad (5.15)$$

em que os termos $J_b(1)$ e $K_b(1)$ são os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente⁷⁴:

$$J_b \chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle \chi_a(1), \quad (5.16)$$

e

$$K_b \chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(2) \right\rangle \chi_b(1). \quad (5.17)$$

A resolução do método Hartree-Fock utiliza o método autoconsistente (do inglês, *Self-consistent field theory* - SCF), presente no esquema da próxima página, Figura 5.1.

O método Hartree-Fock trata cada elétron individualmente, mas sujeito ao campo médio dos demais elétrons do sistema, foi colocado um grande esforço para obter a contribuição dinâmica da interação entre os elétrons para problemas de muitos corpos por meio de métodos pós-Hartree-Fock, como a teoria do funcional densidade (DFT).

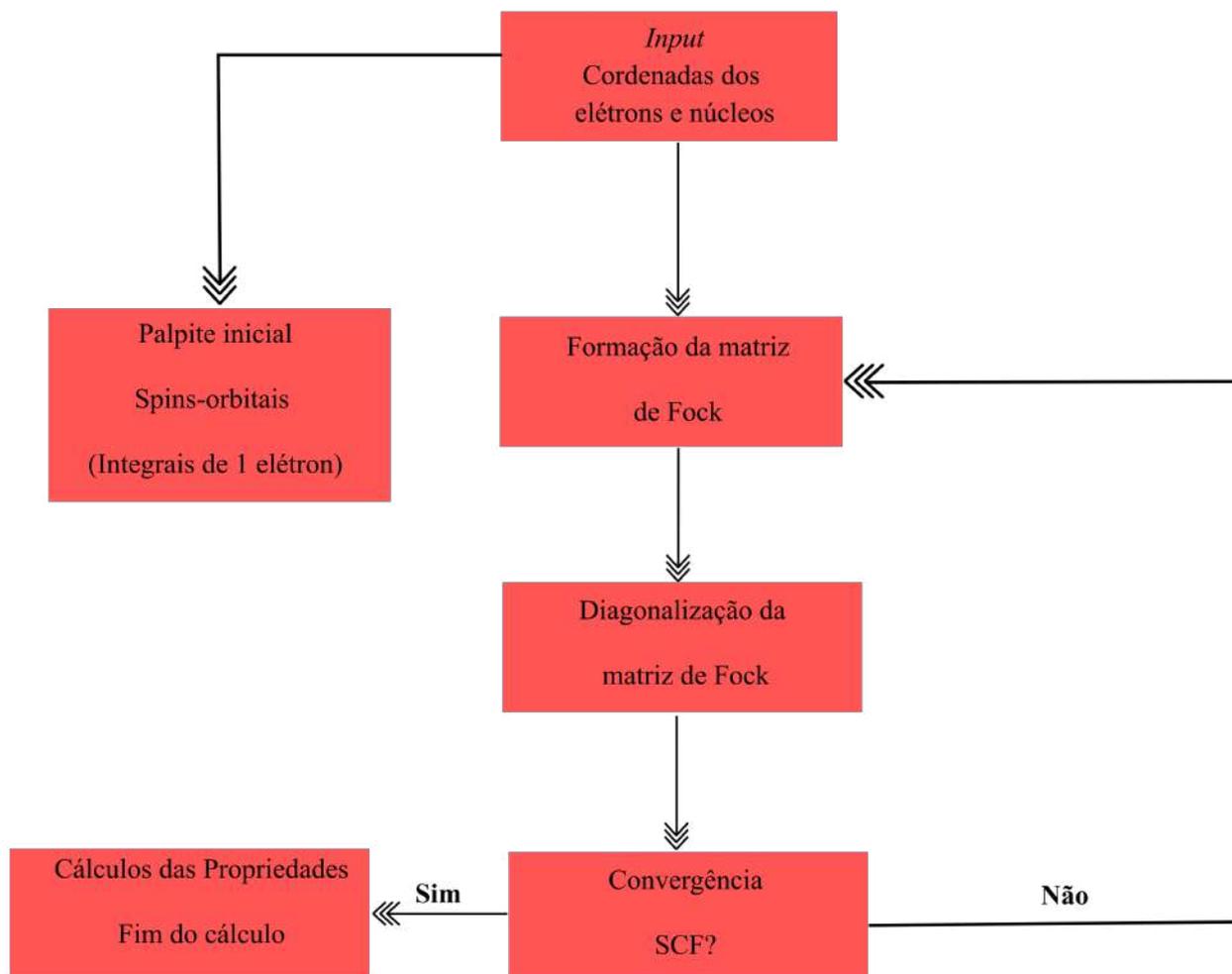


Figura 5.1: Esquema do método auto-consistente (SCF) Hartree-Fock.

5.3 Teoria do Funcional Densidade (DFT)

O uso da densidade eletrônica como uma variável básica da mecânica quântica foi fundamentada pelos dois teoremas de Kohn e Hohenberg, que foram publicados em 1964.⁷⁶ A partir dessa teoria, os cálculos de sistemas com um número grande de átomos se tornaram possíveis com uma precisão química aceitável e com um custo computacional que é apenas uma fração de outras técnicas, como por exemplo, a metodologia de interação de configuração (do inglês, *configuration interaction*, *CI*).⁷⁴

A densidade eletrônica é definida da seguinte maneira:

$$\rho(r) = \int \dots \times \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \times \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N. \quad (5.18)$$

A energia do sistema pode ser determinada por meio da densidade eletrônica e do potencial externo:^{30,74}

$$E_o = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r)v(r)dr. \quad (5.19)$$

Kohn e Hohenberg propuseram dois teoremas^{76,77} que relacionaram a densidade eletrônica do sistema com a energia que estão apresentados nas próximas subsecções.

5.3.1 Primeiro teorema de Kohn e Hohenberg

O primeiro teorema estabelece que o potencial externo, $v(r)$, é um funcional único de $\rho(r)$ a menos de uma constante aditiva.⁷⁸

Através da densidade eletrônica, $\rho(r)$, é determinado o número de elétrons N do sistema e o potencial externo, $v(r)$, esses dois fatores determinam o Hamiltoniano do sistema, e, conseqüentemente, a energia do sistema^{30,76}.

A energia do sistema é dependente da densidade eletrônica, $\rho(r)$, e do potencial externo, $v(r)$ ^{30,74,76}:

$$E_o = E_v[\rho]. \quad (5.20)$$

Outra forma de escrever o segundo teorema é que a energia do estado fundamental obtida pela equação de Schrödinger é um funcional da densidade eletrônica.³⁰

5.3.2 Segundo teorema de Kohn e Hohenberg

De acordo com o segundo teorema, se uma aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(r)$, de modo que $\rho(r) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, com um raciocínio análogo ao teorema variacional, usado no método Hartree-Fock (HF)^{30,74,76}:

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_o. \quad (5.21)$$

Como os operadores, \hat{V}_e , operador de repulsão elétron-elétron, e \hat{T} , operador energia cinética, se aplicam a todos sistemas eletrônicos, pode-se estabelecer um funcional universal $F[\rho]$ ^{30,74,76}:

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle. \quad (5.22)$$

Uma forma de parafrasear o segundo teorema é a seguinte: a densidade eletrônica que minimiza a energia de um funcional universal é a densidade eletrônica verdadeira que corresponde à solução completa da equação de Schrödinger³¹. Como esse funcional não é conhecido, utiliza-se uma aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(r)$ que determina o seu próprio potencial externo, $\tilde{v}(r)$, e conseqüentemente, seu próprio Hamiltoniano e função de onda, $\tilde{\Psi}$ ^{30,74,76}.

Usando o princípio variacional, apresentando no método Hartree-Fock (HF), no problema em questão teremos que:

$$E_o = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r) + v(r)dr \leq E_v[\tilde{\rho}]F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)dr. \quad (5.23)$$

A Equação (5.21) foi reescrita por Kohn e Sham definindo uma nova função universal $B[\rho]$ ^{30,74,76}:

$$E_v[\rho] = B[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} + \int \rho(r)v(r)dr, \quad (5.24)$$

em que

$$B[\rho] = T_s[\rho] + E_{exc}[\rho]. \quad (5.25)$$

O $T_s[\rho]$ na Equação (5.23) é o funcional da energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem e tem a mesma densidade eletrônica de elétrons que interagem. O termo $E_{exc}[\rho]$ na Equação (3.15) inclui a interação elétron-elétron não-clássica (troca e correlação), que seriam os efeitos mecânico-quântico, e parte residual da energia cinética, que seria a diferença entre a energia cinética exata de um sistema formado por elétrons que interagem, $T[\rho]$, e a energia cinética de um sistema formado por elétrons que não interagem, $T_s[\rho]$ ^{30,74,76,77}.

Kohn e Sham^{77,79} propuseram a utilização de um sistema de referência de elétrons que não interagem com um Hamiltoniano que tenha um potencial local efetivo, $v_{ef}(r)$ ^{30,74}:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(r). \quad (5.26)$$

A função de onda, Ψ^{KS} , que descreve o estado fundamental desse sistema de referência de elétrons que não interagem é obtida utilizando a mesma aproximação usada no método Hartree-Fock^{30,73-75}. A função de onda, Ψ^{KS} , será aproximada por um determinante de Slater:

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \Psi_1^{KS}(r_1) & \Psi_2^{KS}(r_1) & \dots & \Psi_N^{KS}(r_1) \\ \Psi_1^{KS}(r_2) & \Psi_2^{KS}(r_2) & \dots & \Psi_N^{KS}(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1^{KS}(r_N) & \Psi_2^{KS}(r_N) & \dots & \Psi_N^{KS}(r_N) \end{vmatrix}. \quad (5.27)$$

Para se obter os orbitais Kohn-Sham (KS)^{30,74,78}, Ψ_1^{KS} , resolve-se a equação de Kohn-Sham de um elétron:

$$H^{KS} \Psi_1^{KS} = \varepsilon_1 \Psi_1^{KS}, \quad (5.28)$$

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(r) \Psi_1^{KS} = \varepsilon_1 \Psi_1^{KS}. \quad (5.29)$$

O potencial local efetivo, $v_{ef}(r)$, deve ser escolhido de forma que a densidade eletrônica resultante seja igual à densidade eletrônica fundamental^{30,74,79}:

$$\rho_s(r) = \sum_N^i n_i |\Psi_1^{KS}|^2 = \rho_o(r). \quad (5.30)$$

Pela densidade eletrônica, é calculada a energia cinética em um processo autoconsistente^{74,77,79}:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \Psi_1^{KS} \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \Psi_1^{KS} \right\rangle. \quad (5.31)$$

O potencial efetivo é obtido determinado por meio da minimização da Equação (5.29)^{30,74,77,79}:

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 + v_{exc}(r), \quad (5.32)$$

$$v_{exc}(r) = \frac{\delta E_{exc}[\rho]}{\delta \rho[r]}. \quad (5.33)$$

A relação entre as Equações (5.29), (5.30) e (5.31) compõem o método Kohn-Sham autoconsistente (do inglês, *Kohn Sham–Self Consistent Field* – KS-SCF), que está exemplificado na Figura 5.2.

A energia total do sistema é calculada da seguinte maneira:^{30,74,77,79}

$$E = \sum \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{exc}[\rho] - \int \rho[r] v_{xc}(r) dr. \quad (5.34)$$

O método autoconsistente de Kohn-Sham (KS-SCF) define uma densidade eletrônica teste para resolver as equações de Kohn-Sham, que são as Equações (5.27), (5.28) e (5.30), e determinar as funções de onda de um elétron. Em seguida, calcula a densidade eletrônica pela Equação (5.28) e compara a densidade eletrônica teste com a densidade eletrônica calculada. Se as duas são iguais ou estão próximas o suficiente, dentro de uma margem de erro definida, a densidade eletrônica teste é

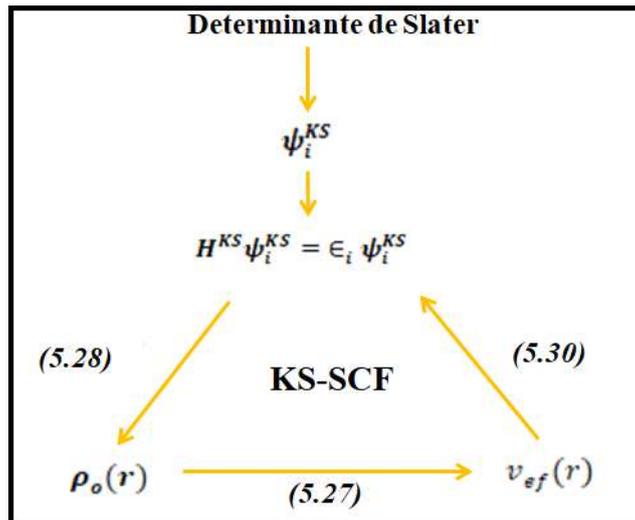


Figura 5.2: Esquema do método Kohm-Sham autoconsistente (KS-SCF).

usada para calcular a energia total do sistema. Se as densidades são diferentes, a densidade teste deve ser atualizada e o processo volta para o começo.^{30,76}

5.4 Funcionais de troca-correlação

O funcional de troca-correlação eletrônica (do inglês, *exchange-correlation* - XC), depende da densidade eletrônica e inclui o termo de interação elétron-elétron não clássica, o termo de troca e correlação ($E_{xc}[\rho]$), e a diferença entre a energia cinética exata de um sistema que os elétrons interagem e energia cinética de um sistema que os elétrons não interagem, $T[\rho] - T_s[\rho]$.⁷⁶ O funcional de troca-correlação (XC) que não é especificado nos teoremas de Hohenberg e Kohn. Atualmente, muitos grupos de pesquisa se dedicam a desenvolver funcionais de XC que se aplicam a sistemas específicos com o objetivo de calcular propriedades particulares desses sistemas.^{31,76}

Uma das aproximações mais simples que é usada atualmente para desenvolver funcionais é a aproximação da densidade local (do inglês *Local Density Approximation* – LDA), a qual usa a densidade eletrônica de um gás de elétrons homogêneo. Nesse caso, a densidade é constante em todos os pontos do espaço, $\rho[r]=\text{constante}$.^{30,76}

Existem estratégias para melhorar a LDA. Uma das maneiras que merece destaque e empregada nesse trabalho é o acréscimo do gradiente da densidade eletrônica no funcional XC, que gerou um conjunto de funcionais chamados de aproximação do gradiente generalizado (do inglês, *Generalized Gradient Approximation*– GGA)^{30,76}. Dessa maneira, leva-se em conta que a densidade eletrônica não é homogênea como definida pela aproximação LDA.

O gradiente de densidade reduzidos, utilizado na definição do gradiente generalizado (GGA), é definido pela seguinte expressão:^{30,76}

$$s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{(2k_F\rho)}, \quad (5.35)$$

em que

$$k_F = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}. \quad (5.36)$$

Um dos funcionais de troca-correlação (XC) mais populares no estudo do estado sólido foi desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE):⁸⁰

$$E_x^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{3}{4}}(r) F(s) dr. \quad (5.37)$$

Esse funcional não tem parâmetros empíricos. O funcional de troca e correlação (PBE-GGA)⁸⁰ utiliza o seguinte $F(s)$ na Equação (5.36):

$$F_x(s) = 1 + k + \frac{k}{1 + \mu \frac{s^2}{k}}, \quad (5.38)$$

em que

$$k = 0,084 e \mu \approx 0,21951. \quad (5.39)$$

O funcional PBE, apresenta resultados melhores, no geral, que o funcional LDA, por não ter parâmetros empíricos e por considerar a densidade eletrônica não homogênea. Contudo, em determinados sistemas, como por exemplo, os que apresentam interações dispersivas de longo alcance, o funcional PBE não fornece resultados coerentes com os experimentais, sendo necessário adicionar correções para esse tipo de interação ou a utilizar de outros funcionais que já incluem esse tipo de correção.

5.5 Correções aplicadas à DFT

Nesse trabalho foram utilizadas correções aplicadas à DFT por conta da predominância das interações intermoleculares do tipo van der Waals de longo alcance nas interações entre folhas de grafeno na formação de filmes ultrafinos⁸¹. O fracasso dos funcionais padrões em descrever interações dispersivas de longo alcance já conhecido há mais de 20 anos⁸², sendo que os funcionais falham em representar o fator de dependência ($-C_6/R^6$) na energia de interação dispersiva na distância intermolecular (R). Foram utilizadas duas formas de correções nesse trabalho, não-locais vdW-DF e correções semiclássicas (DFT-D).⁸²

5.5.1 vdW-DF

O método vdW-DF é uma forma não empírica de compatibilizar energias de dispersão baseada na densidade eletrônica, e utiliza a seguinte formulação para energia de troca e correlação (E_{xc}):

$$E_{xc} = E_x^{LDA/GGA} + E_c^{LDA/GGA} + E_c^{NL}, \quad (5.40)$$

onde os funcionais de troca e correlação que compõe LDA ou GGA são usados para representar as interações de curto alcance e o E_c^{NL} representa o termo não local que descreve as interações dispersivas.⁸²

O termo que descreve as interações dispersivas, E_c^{NL} , é computado através de um método não consistente, portanto, é apenas adicionado ao final do cálculo, de maneira semelhante à DFT-D, porque causaria entrave no cálculo quando são feitas otimizações de geometrias, o que gera um aumento considerável do tempo computacional.⁸²

A formulação geral vdW-DF tem o seguinte formato:⁸²

$$E_c^{NL} = \frac{1}{2} \int \int \rho(r) \phi(r, r') \rho(r') dr dr', \quad (5.41)$$

onde ρ é a densidade eletrônica, r e r' são as coordenadas dos elétrons.⁸²

A diferença entre as diferentes formulações vdW-DF disponíveis atualmente diferem na escolha do núcleo não-local de correlação, $\phi(r, r')$.⁸²

O primeiro funcional utilizado dessa família foi vdW-DF proposto por Dion et. al⁸³, sendo que nesse trabalho utiliza o algoritmo implementado por Roman-Perez e Soler⁸⁴, que transforma a integral da Equação (5.41) para o espaço recíproco, diminuindo, assim, o tempo computacional, onde o termo do núcleo não-local de correlação tem a seguinte formulação:

$$\phi(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{2me^4}{\pi^2} \int_0^\infty a^2 da \int_0^\infty b^2 db W(a, b) \times T(\nu(a), \nu(b), \nu'(a), \nu'(b)), \quad (5.42)$$

onde

$$T(w, x, y, z) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{w+x} + \frac{1}{y+z} \right] \left[\frac{1}{(w+y)(x+z)} + \frac{1}{(w+z)(y+x)} \right] \quad (5.43)$$

e

$$W(a, b) = 2.[(3-a^2).b. \cos b. \sin a + (3-b^2).a. \cos a. \sin b + (a^2+b^2-3). \sin a. \sin b - 3.a.b. \cos a \cos b] / a^3.b^3. \quad (5.44)$$

Como o funcional proposto por Dion et. al⁸³ é dependente do funcional de troca e correlação usando em conjunto, Klimes et al.⁸⁵ visaram melhorar os resultados obtidos através da criação de funcionais de troca e correlação alternativos.

O funcional GGA de troca e correlação, como visto anteriormente, tem a seguinte formulação:

$$E_x^{GGA}(\rho, s) = E_x^{LDA}(\rho).F_x(s), \quad (5.45)$$

onde $E_x^{LDA}(\rho)$ é energia de correlação LDA e $F_x(s)$ é o fator de melhoramento que depende do gradiente da densidade reduzido.

No caso do funcional PBE o fator de melhoramento tem a seguinte fórmula:

$$F_s^{PBE} = 1 + \kappa - \kappa(1 + \mu s^2/\kappa). \quad (5.46)$$

Através de uma otimização dos parâmetros κ e μ obtém-se um funcional optPBE-vdW⁸⁵, que apresenta resultados melhores para a base de dados S22, que é uma base de dados composta por vinte e dois dímeros de importância biológica que tem interações fracas, no caso do optPBE-vdW, Klimes et al.⁸⁵ obtiveram um desvio absoluto médio de 15 meV.

No estudo feito por Klimes et al.,⁸⁵ o funcional optPBE-vdW ainda superestimava a ligação presente no dímero metano, portanto utilizou-se o fator de melhoramento do funcional B88 para criar um outro funcional:

$$F_s^{B88} = 1 + \mu s^2 / (1 + \beta \arcsin(cs)), \quad (5.47)$$

onde $c = 2^{\frac{4}{3}}(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}$, $\mu \cong 0,2743$ e $\beta = 9\mu(6/\pi)^{\frac{1}{3}}/(2c)$.

Como o funcional B88 subestima a energia de ligação dos dímeros, modificou-se o raio $\frac{\mu}{\beta}$ para aumentar a energia, resultando em um raio de 1,2, obtendo $\frac{\mu}{\beta}$ 1,2 and a μ de 0,22, e o novo funcional, optB88-vdW, obteve um desvio absoluto médio de 10 meV e conseguiu descrever a energia de ligação para o dímero de metano.⁸⁵

Através do mesmo raciocínio, Klimes et al.⁸⁵ modifico o funcional B86b e criou o funcional optB86b-vdW, que também foi utilizado nesse trabalho. Na Figura 5.3, retirada do artigo de Klimes et al.⁸⁵ é possível ver como a variação do valor de κ afeta alguns dos funcionais utilizados neste trabalho e outros funcionais desenvolvidos no artigo de Klimes et al.⁸⁵

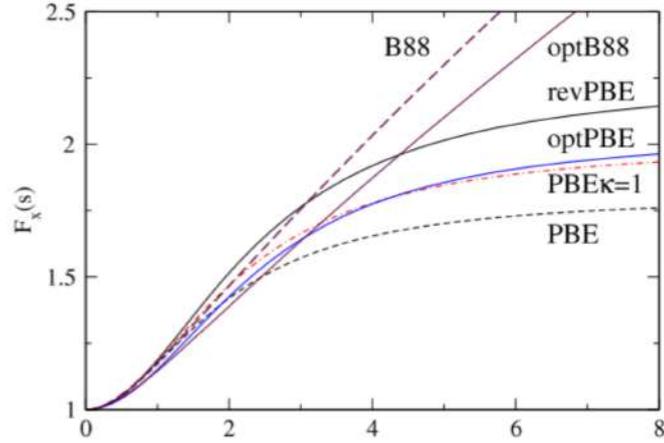


Figura 5.3: Fatores de melhoria, $F_x(s)$, para alguns dos funcionais de troca discutidos.⁸⁵

5.5.2 DFT-D

O outro tipo de correção utilizada nesse trabalho foram as correções semiclássicas (DFT-D), nesta correção a ideia é de adicionar um termo, no caso uma aproximação, ao potencial resultante obtido através do cálculo KS-DFT.⁸² A forma geral para energia de dispersão (DFT-D) é:

$$E_{disp}^{DFT-D} = - \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{damp}(R_{AB}), \quad (5.48)$$

onde, a soma é feita sobre todos os pares atômicos do sistema, C_n^{AB} denota o coeficiente de dispersão médio (isótropico) de ordem n , (ordem $n = 6, 8, 10 \dots$) para o par atômico AB , e R_{AB} é a distância intranuclear.

A função de amortecimento é utilizada para evitar contar os efeitos de correlação duas vezes às distâncias intermediárias e evitar problemas de singularidade para distâncias pequenas. Neste trabalho foram usadas as correções DFT-D2⁸⁶ e DFT-D3⁸⁷, com o amortecimento de Becke-Jonson⁸⁸, as duas aplicadas com o funcional PBE. A correção DFT-D2 não utiliza os termos de dispersões de alta

ordem, como C_8 e C_{10} , portanto, a função de amortecimento dessa correção tem a seguinte formulação matemática:

$$f_{damp}(R_{AB}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{AB}/R_{AB}-1)}}. \quad (5.49)$$

Essa correção utiliza de uma regra combinatória para diminuir o peso dado para os coeficientes menores, que acabam gerando problemas quando há elementos mais pesados na estrutura, sendo que esta regra combinatória tem o seguinte formato:⁸⁶

$$C_6^{AB} = \sqrt{C_6^A C_6^B}. \quad (5.50)$$

Para o cálculo do coeficiente C_{AB}^6 , Grimme et. al⁸⁶ utilizaram a fórmula de London para dispersão e basearam-se no cálculo dos potenciais atômicos DFT/PBE0⁸⁹, I_p , e na polarização dipolo estática, α :⁸⁶

$$C_6^a = 0,05 \cdot N \cdot I_p^a \cdot \alpha^a, \quad (5.51)$$

onde N tem valores de 2, 10, 18, 36 e 54 para átomos das colunas 1-5 da tabela periódica.

Para a correção DFT-D3, Grimme et. al⁸⁷ utiliza a mesma formulação matemática que a DFT-D2, só que no caso da correção DFT-D3 utilizam-se coeficientes de ordem maior e o coeficiente C_6^a é depende da geometria, já que é computado de forma *ab initio* através da DFT dependente do tempo (do inglês, *time dependent DFT* – (TD)DFT), além disso há a utilização de termos de ordem maior.

No caso desse trabalho foi utilizada a correção DFT-D3-BJ, que utiliza o amortecimento de de Becke-Jonson⁸⁸:

$$f_{d,n}(r_{AB}) = \frac{1}{1 + 6(r_{AB}/(s_{r,n}R_0^{AB}))^{-\alpha_n}}. \quad (5.52)$$

Além dessas duas correções, há outras correções que podem ser utilizadas, porém as correções vdW-DF e DFT-D foram escolhidas por já estarem implementadas no programa VASP⁹⁰(do inglês, *Vienna Ab initio Simulation Package*) e por já terem sido verificadas na literatura para sistemas similares aos estudados nesse trabalho.

5.6 Metodologia aplicada no trabalho

O método de cálculo aplicado nesse trabalho foi o Teoria DFT adotada em um material sólido, o que envolve o uso do teorema de Bloch²⁹ no intuito de utilizar o espaço recíproco para realização dos cálculos. Foi usado o modelo periódico aplicado do VASP.⁹⁰ Os parâmetros para a realização dos cálculos foram uma energia de corte de 415 eV, utilizada em conjunto com esquema de Monkhorst-Pack⁹¹ de 5x5x1 pontos k em cada direção no espaço recíproco e aplicado na integração da primeira zona de Brillouin (BZ)²⁸. O critério de convergência adotado nas forças agindo nos átomos isolados foi de 0.01 eV.Å⁻¹ e para relaxação eletrônica foi de 0.1x10⁻⁵ eV.Å⁻¹. O tamanho da célula unitária foi de 36 UC, 6x6, com um total de 72 átomos de carbono em cada folha de grafeno. Foram usados os potenciais PAW⁹⁰ (do inglês, *Projector-augmented wave*). O carbono foi representado por quatro elétrons de valência ($2s^2 2p^2$), o lítio por um elétron de valência ($2s^1$), o sódio por um elétron de valência ($3s^1$), o potássio por nove elétrons de valência ($3s^2 3p^6 4s^1$) e o rubídio por sete elétrons de valência ($4p^6 5s^1$).

O funcional PBE⁸⁰ com a aproximação GGA^{28,80} foi empregado como funcional de referência para comparação. Porém, como há predominância de interações intermoleculares do tipo de van der Waals de longo alcance⁸¹ nas interações entre grafenos na formação do filme ultrafino, foram analisados diversos funcionais para analisar e selecionar aqueles que melhor descrevem as propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas estudados conforme discutido na subsecção anterior. Os seguintes funcionais foram testados: *i*) PBE⁸⁰; *ii*) PBE⁸⁰ com a correção D2⁸⁶; *iii*) PBE⁸⁰ com a correção D3, com o amortecimento de Beck-Jonson (BJ), D3-BJ^{87,88}; *iv*) optPBE-vdW^{83-85,92}; *v*) optB86b-vdW⁸³⁻⁸⁵; *vi*) optB88-vdW^{83-85,92}; *vii*) vdW-DF⁸³⁻⁸⁵; *viii*) vdW-DF2^{83-85,92-94}.

Na análise dos funcionais, foram considerados os aspectos conformacionais e eletrônico dos sistemas estudados. A estrutura eletrônica foi analisada por meio de duas metodologias: a função de localização dos elétrons^{95,96}(ELF), que indica as regiões de mais alta densidade eletrônica e serve para classificação das ligações químicas baseada em uma análise topológica da localização da densi-

dade eletrônica⁹⁷. A densidade de estados (DOS), que indica a proporção dos estados ocupados em cada nível de energia, nesse estudo o nível de Fermi está em 0 eV, portanto o grafeno é semicondutor de *gap* zero, porém a adsorção de metais pode mudar essa configuração. Além disso foram utilizadas as cargas de Bader para ver a transferência de carga quando há adsorção dos metais alcalinos.

6 Resultados

6.1 Uma Folha de Grafeno

Inicialmente foi feito um estudo para determinação do tamanho adequado da célula unitária, já que a proporção entre a área da célula unitária central e o número de vetores de onda k influenciam nos resultados. As células unitárias analisadas foram: 1 unidade de célula central (UC), com dois átomos de carbono, 9 UC, com dezoito átomos de carbonos, 36 UC, com setenta e dois átomos de carbono e 81 UC, com cento e sessenta dois átomos de carbonos, sendo que todos os cálculos foram realizados com o funcional PBE. A energia por átomo de carbono e a diferença para as células unitárias centrais de 9 UC, 36 UC para a 81 UC, em eV, estão presentes na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Energia por átomo de carbono (eV) e diferença da célula unitária de 81UC (eV) para cada tamanho de célula unitária analisado obtidos com o funcional PBE.

Tamanho da célula unitária (número de células centrais - UC)	Energia por átomo de carbono (eV)	Diferença para 81 UC (eV)
1 UC	-18,423	$2,6 \times 10^{-2}$
9 UC	-18,449	$2,9 \times 10^{-3}$
36 UC	-18,452	2×10^{-4}
81 UC	-18,452	0,000

Considerando a diferença energética na quarta decimal da célula de 81 UC e 36 UC, que foram as maiores células analisadas, foi feito um estudo mais detalhado com os outros funcionais apresentados na metodologia para analisar a diferença entre a energia total, a diferença entre essas duas células unitárias por átomo de carbono e por célula unitária, resultados presentes na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Energia total, em eV, para célula unitária de 81 UC e 36 UC, diferença energética, em eV, por átomo de carbono da célula de 81 UC e 36 UC e diferença energética, em eV, por célula unitária da célula de 81 UC e 36UC.

Funcionais	Energia Total - 81UC (eV)	Energia Total 36UC (eV)	$\Delta(81UC - 36 UC)$ Energia por átomo de carbono (eV)	$\Delta(81UC -36 UC)$ Energia por célula unitária (eV)
PBE	$-1,49 \times 10^3$	$-6,64 \times 10^2$	-0,00006	-0,00012
PBE+D2	$-1,50 \times 10^3$	$-6,68 \times 10^2$	0,00065	0,00129
PBE+D3-BJ	$-1,51 \times 10^3$	$-6,70 \times 10^2$	0,00070	0,00140
optPBE	$-1,49 \times 10^3$	$-6,61 \times 10^2$	0,00053	0,00106
optB88	$-1,50 \times 10^3$	$-6,66 \times 10^2$	0,00051	0,00102
optB86b	$-1,46 \times 10^3$	$-6,48 \times 10^2$	0,00052	0,00104
vdW-DF	$-1,51 \times 10^3$	$-6,71 \times 10^2$	0,00053	0,00105
vdW-DF2	$-1,56 \times 10^3$	$-6,91 \times 10^2$	0,00031	0,00062

Diante dos resultados obtidos, a célula unitária escolhida para a realização desse trabalho foi a de 36 unidades de células centrais (UC), já que a diferença energética entre essa e a célula de 81 UC, a maior célula calculada, está na ordem de 10^{-4} eV. Para todos os funcionais estudados a diferença foi suficientemente pequena para analisar as energias de interação e adsorção previstas para os sistemas estudados. Além disso, também apresenta menor custo computacional quando comparada com a célula unitária de 81 UC. Estruturalmente, todos os funcionais analisados mantiveram a estrutura planar característica do grafeno e a estrutura obtida com o funcional PBE, com a célula unitária de 36 UC é apresentada na Figura 6.1.

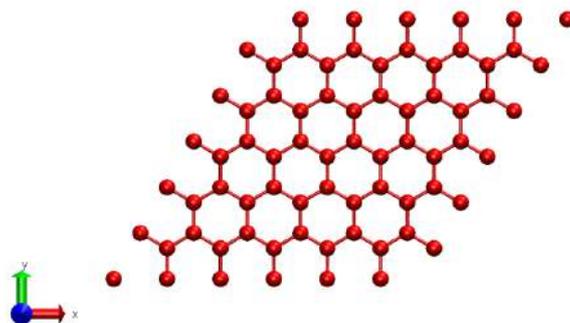


Figura 6.1: Representação de uma folha de grafeno de 36 UC otimizada com o funcional PBE+D3-BJ.

A natureza da ligação química entre os átomos de carbono foi analisada por meio da ELF, presente na Figura 6.2. Foi feito um corte de volume na ELF em relação ao eixo y , com o objetivo de analisar o que ocorre no meio das ligações entre os átomos de carbono e comparar com os outros sistemas que serão estudados nas próximas seções. Em uma folha de grafeno os elétrons se encontram localizados entre as ligações carbono-carbono, conforme pode ser visto na Figura 6.2, indicando a existência de ligação covalente entre os átomos de carbono, o que está de acordo com a ligação sp^2 esperada.

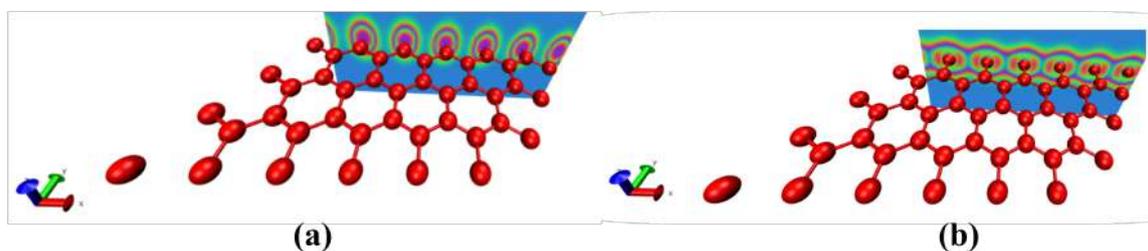


Figura 6.2: ELF de uma folha de grafeno com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b). Os átomos de carbono estão em vermelho.

A Figura 6.2 (a) e (b) indicam que há dois tipos de padrões quando é feita o corte de volume na direção do eixo y, o padrão da Figura 6.2 (a) representa que os elétrons estão localizados sobre os átomos de carbono e o padrão da Figura 6.2 (b) representa a conjugação eletrônica que existe no meio do hexágono formado pelos átomos de carbonos.

A estrutura eletrônica também foi estudada pela densidade de estados (DOS), calculado com o funcional PBE e presente na Figura 6.3. Esse resultado indica que o grafeno é um semicondutor com *gap* zero entre a banda de condução e de valência, em concordância com os dados experimentais^{1,2} e com o cálculo teórico das bandas^{25,26,31}. Nessa figura é possível visualizar que a banda de valência há a maior contribuição do orbital s do carbono, enquanto na banda de condução, a maior contribuição é do orbital p, que também contribuem significativamente para as regiões de menores energias da banda de valência e para a região do nível de Fermi.

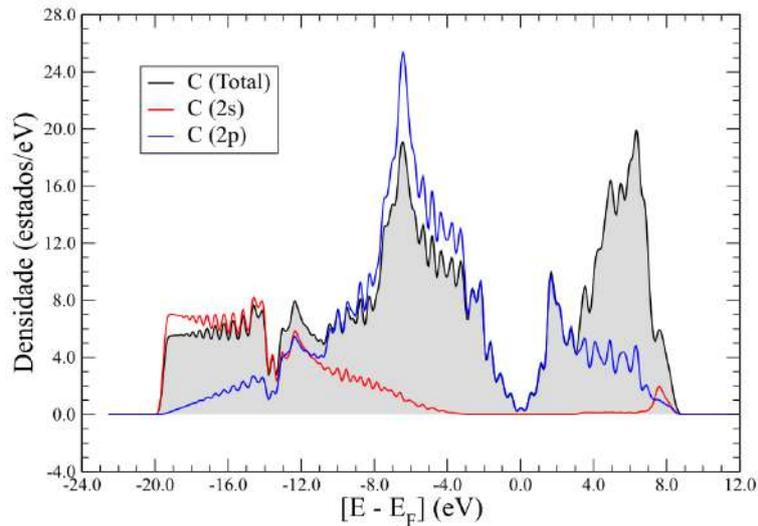


Figura 6.3: DOS de uma folha de grafeno obtida com o funcional PBE. O nível de Fermi está localizado em 0 eV.

6.2 Duas Folhas de Grafeno

O sistema formado por duas folhas de grafeno foi analisado utilizando a célula unitária de 36 UC em cada uma das folhas, totalizando 144 átomos de carbono nas duas folhas, com 72 átomos de carbono em cada uma das folhas, e foram estudadas duas estruturas distintas, deslocadas (AB), com o empilhamento de Bernal⁹⁸, e sobrepostas (AA), retratadas na Figura 6.4.

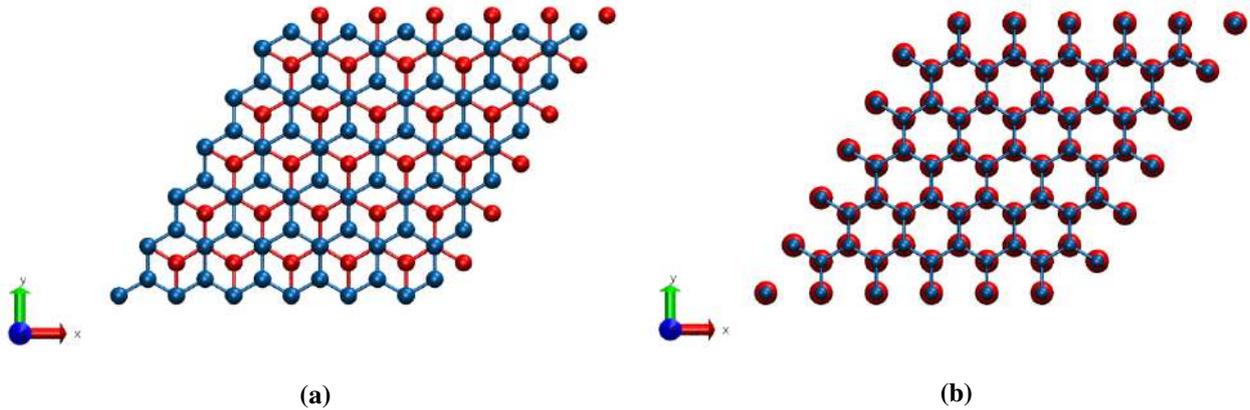


Figura 6.4: Representação das duas folhas de grafeno: (a) deslocada (AB) e (b) sobreposta (AA). A diferença de tamanho e coloração entre os átomos é apenas para melhor visualização, sendo que todos os átomos são de carbono.

Para o cálculo da energia de interação entre as duas folhas, a energia de interação foi calculada segundo a seguinte equação:

$$E_{int} = E_{DuasFolhas} - 2 \cdot E_{UmaFolha} \quad (6.1)$$

em que

E_{int} é a energia de interação entre as duas folhas, em eV.

$E_{DuasFolhas}$ é a energia obtida com a estrutura das duas folhas, em eV.

$E_{UmaFolha}$ é a energia obtida com a estrutura de uma folha, em eV.

As análises energéticas e estruturais foram feitas com todos os funcionais utilizados no estudo anterior, uma vez que todos mantiveram a estrutura planar e todos apresentaram energias negativas para uma folha de grafeno, o que indica que a estrutura é estável. Os resultados se encontram apresentados nas Figuras 6.5 e 6.6.

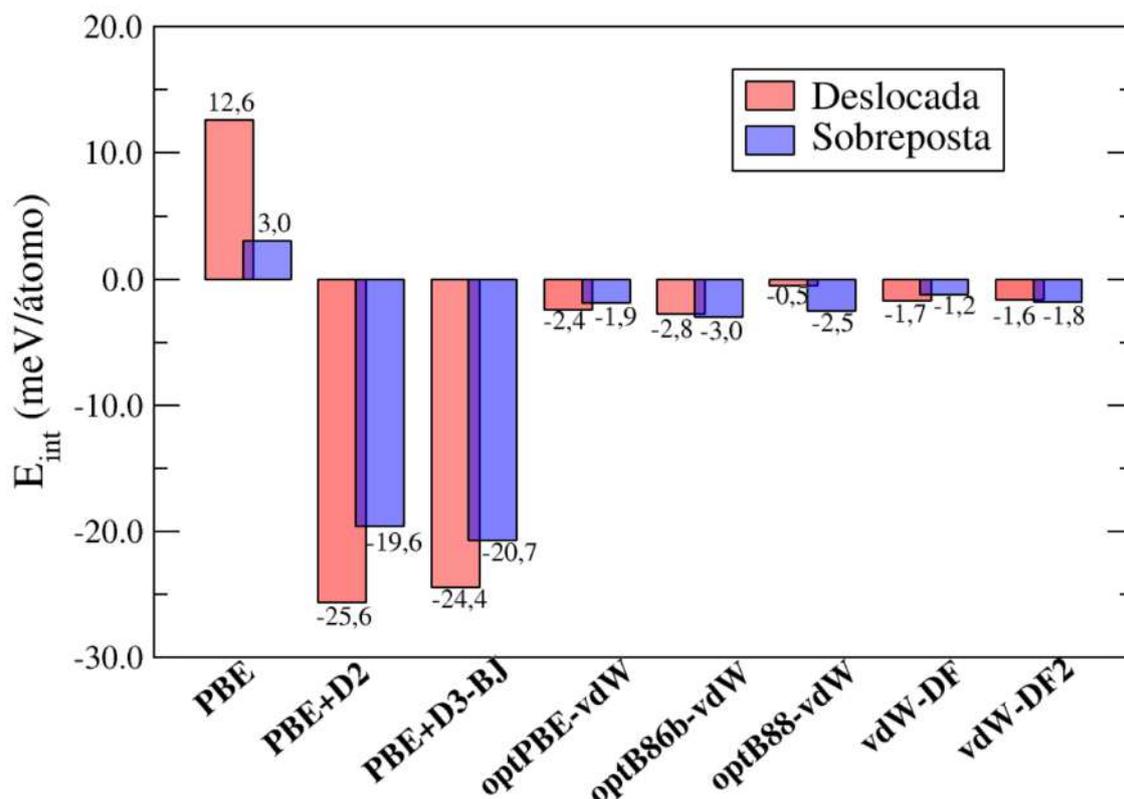


Figura 6.5: Energia de interação, em eV, entre as duas folhas com as duas estruturas analisadas, deslocada (AB) e sobreposta (AA).

Todos os funcionais, exceto o funcional PBE, indicaram uma interação atrativa entre as duas folhas. A repulsão entre as duas folhas de grafeno com o funcional PBE já era esperado, dado que a interação predominante na formação do filme ultrafino é a interação do tipo de van der Waals^{81,99}, uma interação dispersiva e fraca que não é bem representada por esse funcional, como já descrito na literatura e mencionado anteriormente^{81,99,100}. As correções D2 e D3-BJ inseridas nesse funcional

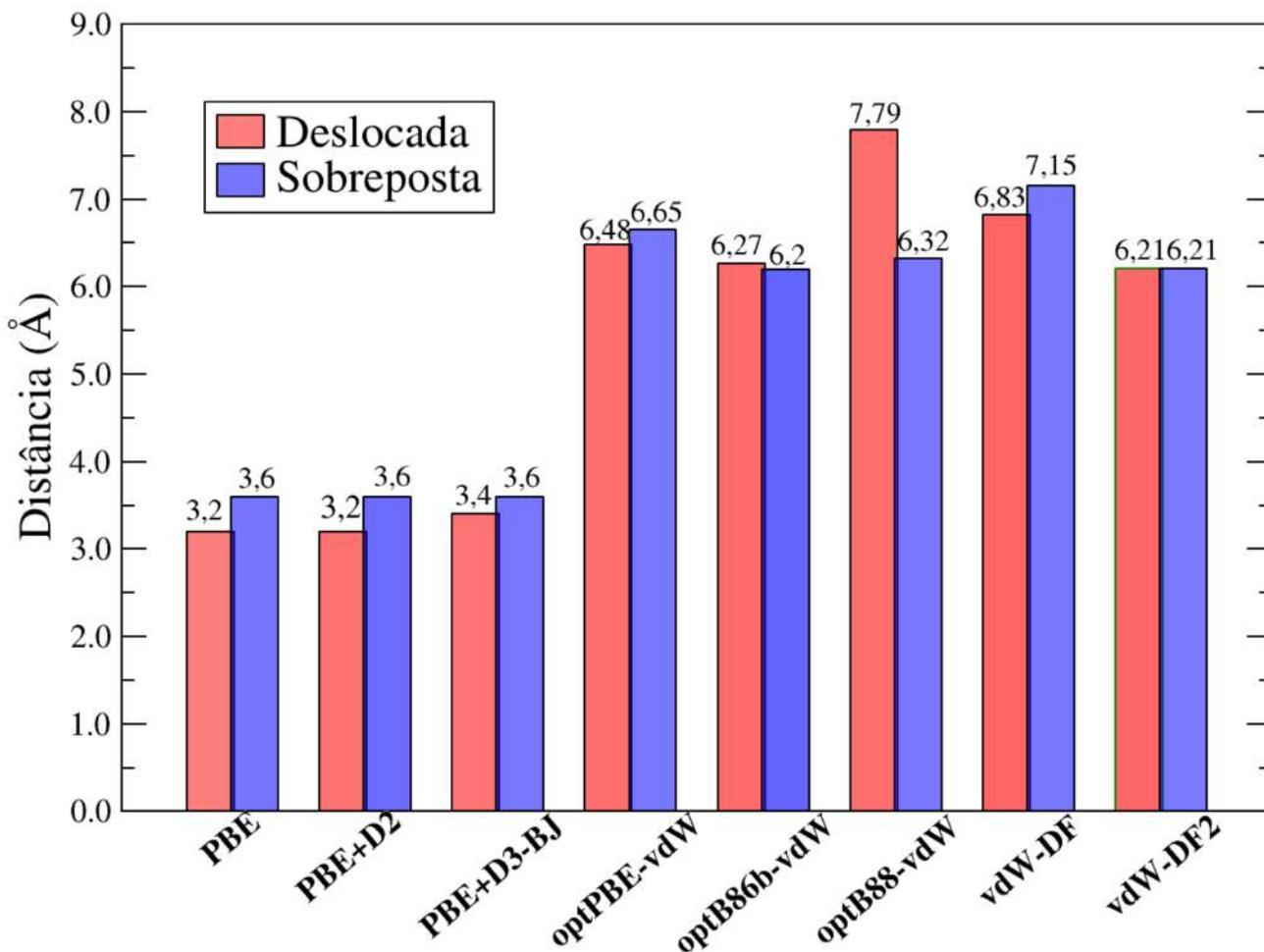


Figura 6.6: Distância, em Å, entre as duas folhas com as duas estruturas analisadas, deslocada (AB) e sobreposta (AA).

reverteram os resultados energéticos do funcional PBE sem correção, de forma que ficaram alinhados com os resultados dos demais funcionais não locais que já possuem correção para dispersão, os quais indicaram uma interação atrativa entre as folhas.

Todos os funcionais mantiveram a estrutura planar, com pequenas variações em relação ao eixo z, característica do grafeno^{1,2}. Contudo, os resultados estruturais obtidos com os funcionais que possuem correção de dispersão implícita ficaram muito distantes dos resultados experimentais e teóricos.

Dados teóricos da literatura mostram uma distância média de $3,4 \text{ \AA}^{99}$ para a configuração sobreposta (AA) e $3,35 \text{ \AA}^{99}$ para a configuração deslocada (AB). O resultado experimental para essa distância é $3,35 \text{ \AA}^{101}$. Os resultados obtidos com o funcional PBE e o funcional PBE com as correções de Grimme foram o que mais se aproximaram dos dados experimentais e teóricos da literatura.

Com relação à energia de interação experimental Girifalco e Lad¹⁰² obtiveram $43 \pm 5 \text{ meV}$ por átomo de superfície, Benedit et al.¹⁰¹ obtiveram 35 meV/átomo , enquanto Zacharia et al.¹⁰³ obteve $61 \pm 5 \text{ meV/átomo}$, derivada da média da contribuição de cada átomo para a energia de ligação dos hidrocarbonetos poliaromáticos (do inglês, *Polyaromatic Hydrocarbons* - PAHs). Estudos teóricos obtiveram valores diversos para a energia de interação. Birowska et al.⁹⁹ -54 meV/átomo para a configuração sobreposta (AA) e -47 meV/átomo para a configuração deslocada (AB), com o funcional vdW-DF^{83-85,92-94}. Lebedeva et al.¹⁰⁰ obteve $-50,41 \text{ meV/átomo}$ com o funcional PBE e correção D2, $-48,55 \text{ meV/átomo}$ com o funcional PBE com a correção D3-BJ, $-59,97 \text{ meV/átomo}$ com o funcional optPBE-vdW e $-49,11 \text{ meV/átomo}$ com o funcional vdW-DF2, todos os resultados obtidos foram para a configuração deslocada (AB) e com distâncias de equilíbrio entre as duas folhas próximo do $3,4 \text{ \AA}$.

Tanto energeticamente quanto estruturalmente, os melhores resultados foram obtidos com os funcionais PBE com a correção D2 e com a correção D3-BJ e, portanto, estes funcionais foram selecionados para a continuidade do trabalho. O funcional PBE puro continuou sendo apenas como referência para o restante desse trabalho.

A investigação do caráter eletrônico das duas estruturas foi feita por meio da função de localização dos elétrons (ELF), presentes nas Figuras 6.7-6.9, e DOS, Figura 6.10. Para a ELF e o DOS foi utilizado o funcional PBE puro.

Todas as imagens da ELF, nas Figuras 6.7 e 6.8, indicam que não há densidade eletrônica entre as duas folhas de grafeno e que os elétrons se encontram localizados nas ligações carbono-carbono, o que também aconteceu na estrutura de uma folha. Comparando os ELF de uma e das duas folhas, tanto na configuração deslocada quanto sobreposta, é verificado que a adição de uma segunda folha de grafeno não muda o perfil eletrônico encontrado na estrutura de uma folha.

Nas Figuras 6.7 (a) e (b) é possível visualizar o corte feito na direção do eixo y na estrutura com

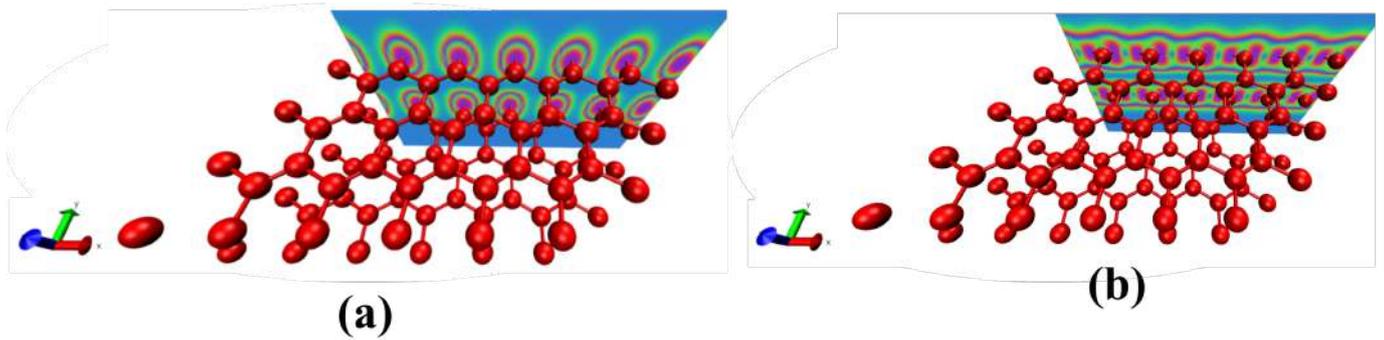


Figura 6.7: ELF de duas folhas de grafeno na configuração sobreposta (AA) com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b). Os átomos de carbono estão em vermelho.

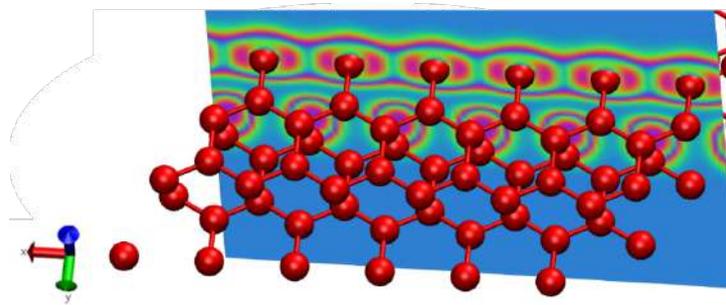


Figura 6.8: ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB) com corte de volume na direção do eixo y realizado no meio da estrutura. Os átomos de carbono estão em vermelho.

as duas folhas sobrepostas (AA). Na Figura 6.7 (a) é percebido o padrão que indica que os elétrons estão localizados sobre os átomos em carbono, sendo um padrão idêntico ao encontrado na Figura 6.2 (a). Já na Figura 6.7 (b) o padrão que representa a concentração de elétrons no meio do hexágono formado pelos átomos de carbono, que é idêntico ao padrão da Figura 6.2 (b). Por fim, não houve mudanças no padrão eletrônico com a adição de uma segunda folha de grafeno e foram encontrados os mesmos padrões que uma folha de grafeno isolada.

O caso das duas folhas de grafeno com as duas folhas deslocadas (AB) é diferente do das duas folhas sobrepostas (AA), como pode ser visto nas Figuras 6.8 e 6.9 (a) e (b). Para o padrão ser idêntico

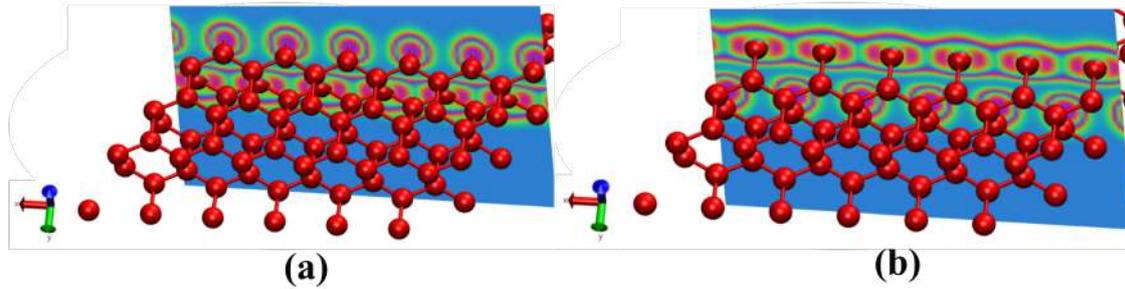


Figura 6.9: ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB) com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b). Os átomos de carbono estão em vermelho.

nas duas folhas o corte na direção do eixo y tem que ser realizado no meio da estrutura, como pode ser visto na Figura 6.8, e o padrão obtido é um meio termo entre os elétrons localizados nos átomos de carbono e no meio do hexágono formado pelos carbonos. Quando é obtido o padrão dos elétrons localizados nos átomos de carbono na folha de grafeno de cima, como obtido para uma folha de grafeno isolado e para duas folhas na estrutura sobreposta, o padrão da folha de baixo é o contrário, que seria os elétrons localizados no meio do hexágono, como pode ser visualizado nas Figuras 6.9 (a) e (b). Portanto, como as folhas são deslocadas, obtêm-se padrões contrários nas duas folhas que só são iguais quando o corte de volume é feito no meio da estrutura.

Analisando o DOS total das duas folhas, na Figura 6.10 (a), tanto na configuração deslocada (AB) quanto sobreposta (AA), se observa que a maioria das características são iguais à de uma folha, então, as duas folhas também são semicondutores de *gap* zero, havendo apenas um pico proeminentemente na região entre 8-10 eV, que não está presente em uma folha de grafeno.

No entanto, quanto ao DOS parcial, Figura 6.10 (b), as duas configurações para os filmes ultra-finos apresentam diferenças para uma folha. Um pico proeminente entre 7 e 9 eV no DOS total das duas folhas foi observado, o que tem contribuição dos estados s e p . A análise dessa diferença foi feita com base nas integrais dos orbitais s e p na banda de condução das duas configurações do filme, que pode ser visualizada na Figura 6.10 (b). A razão s/p na configuração sobreposta (AA) e na configuração deslocada (AB) foi de 0,61 e 0,66, respectivamente. Considerando um orbital sp^2 , hibridização

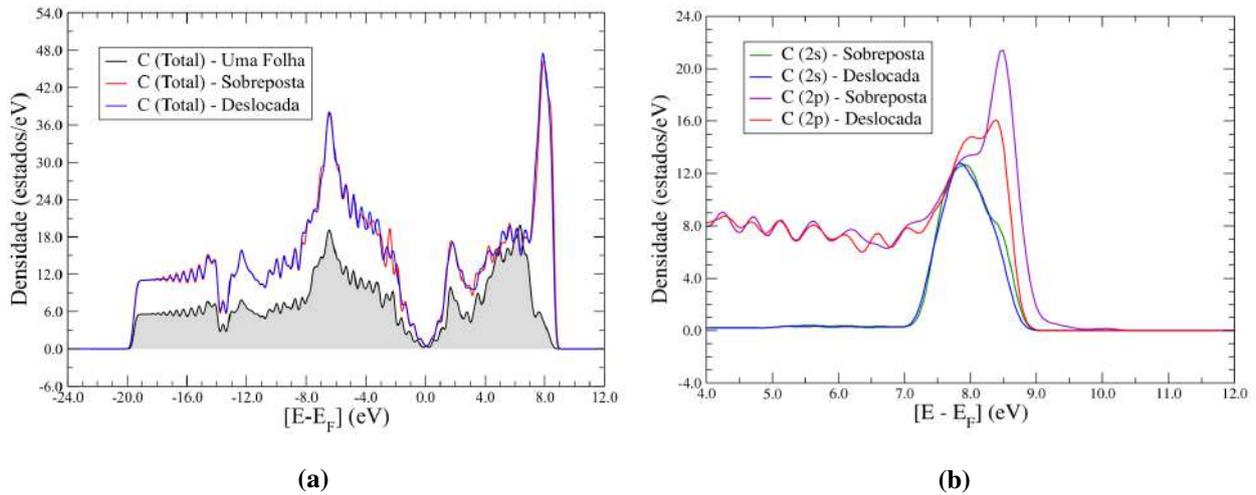


Figura 6.10: (a) Comparação do DOS de uma folha com de duas folhas, nas duas configurações, sobreposta (AA) e deslocada (AB) e (b) Comparação entre o PDOS de duas folhas nas duas configurações, sobreposta (AA) e deslocada (AB), na região do nível de Fermi.

presente em todos os átomos de carbono do grafeno, como formado por um orbital s e dois orbitais p, tem-se que a razão entre esses orbitais é igual a 1/2 (0,5). Um orbital sp^3 formado por um orbital s e três orbitais p, tem-se que a razão entre esses orbitais é igual a 1/3 (0,33). A mudança de hibridização do carbono sp^2 para sp^3 implica um aumento da razão s/p de 66% (0,33/0,5) ou de 0,66. Aliado a isto, observou-se uma ligeira distorção na planaridade das folhas de grafeno que formam o filme ultrafino na configuração deslocada (AB) de 0,00024 Å causado por um pequeno deslocamento dos carbonos das duas folhas para fora do plano do grafeno (eixo z), o que não ocorreu na estrutura sobreposta (AA). Estas observações sugerem que na interação entre duas folhas há uma hibridização parcial dos orbitais de sp^2 para sp^3 que ocorre de maneira mais predominante na configuração deslocada (AB).

Assim, o pico que surge no DOS dos filmes ultrafinos pode indicar a mudança de hibridização de alguns dos átomos de carbono quando da formação do filme, e, conseqüentemente, a presença de um pequeno caráter covalente entre as folhas de grafeno. Diklić et al.²⁰ reportaram, no estudo de armazenamento de sódio em óxido de grafeno dopado, que a perda da planaridade do grafeno

ocorre devido à hibridização do carbono, de sp^2 para sp^3 , ligado diretamente ao oxigênio. A pequena distorção que ocorre na estrutura planar das duas folhas de grafeno também está presente quando há ligação entre diversos metais^{51,54} e o grafeno. Essa distorção ocorre porque há uma ligação covalente entre o metal e o plano basal, devido a hibridização, de sp^2 para sp^3 , do átomo de carbono ligado diretamente ao átomo de metal.

6.3 Adsorção de lítio, sódio, potássio e rubídio na superfície de uma folha de grafeno

No estudo da adsorção do lítio, sódio, potássio e rubídio em uma folha foram analisados três sítios diferentes de adsorção: *i) hollow (H)*, *ii) top (T)*, e *iii) bridge (B)*, representados na Figura 6.11. A conformação estrutural do sistema metal-grafeno foi analisada de três maneiras: *i) Altura (A)*, definida como a diferença entre a coordenada do eixo z do átomo metálico e a média das coordenadas do eixo z dos carbonos na folha de grafeno; *ii) Distância ($d_{i,s}$)* entre o metal e o átomo de carbono mais próximo; *iii) Distorção (D)*, que é a diferença entre o maior desvio na direção do eixo z dos átomos de carbono do grafeno e a média das suas posições, indicadas na Figura 6.12.

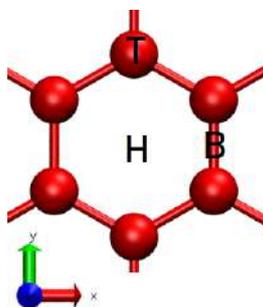


Figura 6.11: Representação dos sítios de adsorção: *top*, indicado pela letra *T*, *hollow*, indicado pela letra *H* e *bridge*, indicado pela letra *B*.

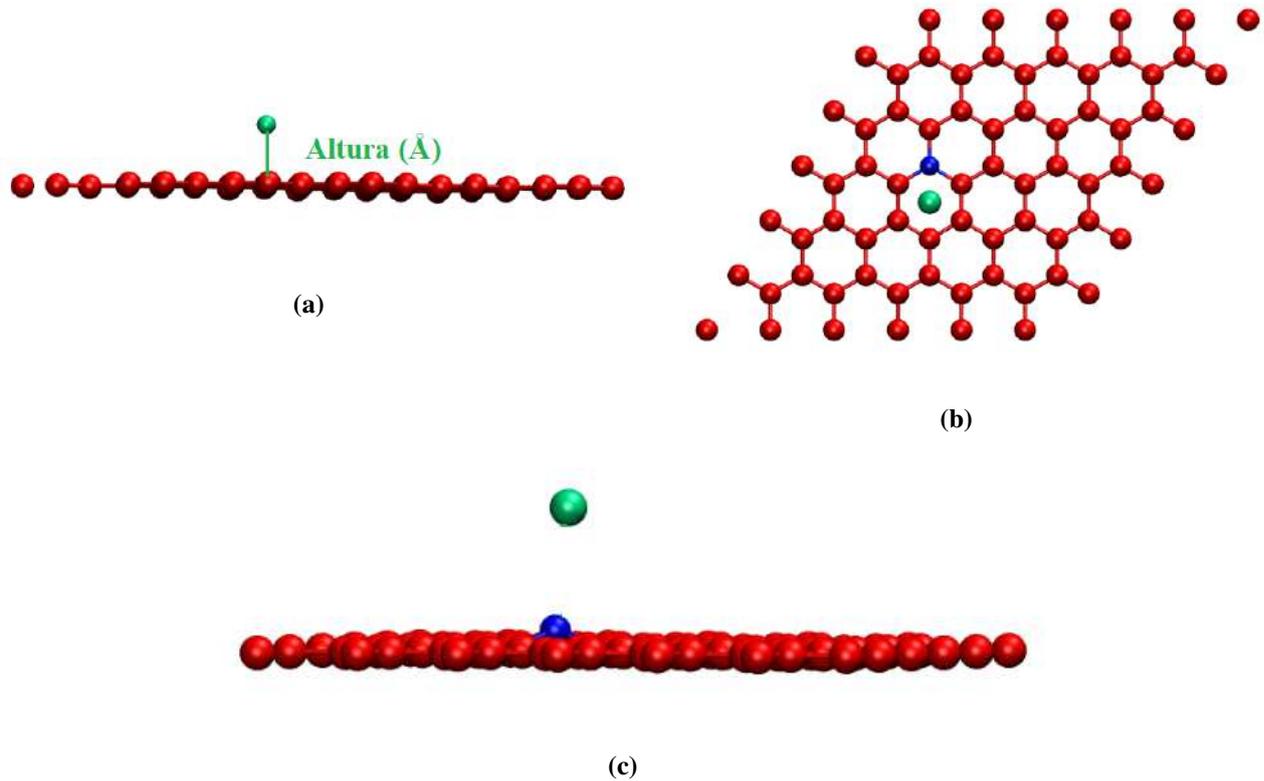


Figura 6.12: (a) Representação do parâmetro estrutural altura (A), definida como a diferença entre a coordenada do eixo z do átomo metálico, em verde e a média das coordenadas do eixo z dos carbonos, em vermelho, na folha de grafeno; (b) Representação do parâmetro estrutural distância (d_{ist}), que é a distância no eixo z entre o metal, em verde, e o carbono mais próximo, representando pela cor azul, os outros átomos de carbono estão em vermelho e c) Representação do parâmetro estrutural distorção (D), que é a diferença entre o maior desvio na direção do eixo z dos átomos de carbono, que está representado em azul, que está ligeiramente fora do plano, e a média das suas posições no eixo z dos outros átomos de carbono, que estão em vermelho.

A energia de adsorção para esses sistemas foi definida da seguinte forma:

$$E_{ads} = E_{M+F} - E_M - E_{UmaFolha}, \quad (6.2)$$

em que

E_{ads} é a energia de adsorção do metal na superfície;

E_{M+F} é a energia do sistema composto pelo átomo metálico adsorvido no grafeno;

E_M é a energia do metal isolado;

$E_{UmaFolha}$ é a energia de uma folha de grafeno isolada.

6.3.1 Adsorção de lítio em uma folha de grafeno

Inicialmente foi estudado a adsorção de lítio no plano basal de uma folha de grafeno ($C_{72}Li$), nos sítios T , H e B com spin total (S) igual a 0 e $\frac{1}{2}$. A variação de spin foi considerada para avaliar a possibilidade de mudança de estado de spin que podem ocorrer durante o processo de adsorção.

Os cálculos foram realizados com o funcional PBE puro e com as correções DFT-D2 e DFT-D3-BJ, dado que o sistema de filmes ultrafinos (duas folhas) foi bem representado por esta estratégia, como apresentado anteriormente.

As energias de interação (E_{ads}), altura (A), distância carbono-metal (d_{ist}) e distorção (D) dos diversos sistemas estudados estão presentes na Tabela 6.3 e Figura 6.13.

Tabela 6.3: Propriedades energéticas e estruturais dos sistemas para as posições, T , H e B , de uma folha de grafeno com lítio, com variação de spin. As propriedades listadas são a energia de adsorção (E_{ads}), altura (A), distância carbono-metal (d_{ist}) e distorção (D).

$C_{72}Li$		Esquema Computacional											
Spin	Local da adsorção	PBE				PBE+DFT-D2				PBE+D3-DFT-BJ			
		E_{ads}	A	d_{ist}	D	E_{ads}	A	d_{ist}	D	E_{ads}	A	d_{ist}	D
S=0	T	-0,42	1,88	2,01	$1,0 \cdot 10^{-2}$	-0,74	1,88	2,01	$1,0 \cdot 10^{-2}$	-1,19	1,93	2,02	$1,0 \cdot 10^{-2}$
$S=\frac{1}{2}$	T	-0,61	1,92	2,01	$1,0 \cdot 10^{-2}$	-0,92	1,92	2,01	$1,0 \cdot 10^{-2}$	-0,88	1,92	2,01	$1,0 \cdot 10^{-2}$
S=0	B	-1,23	1,90	2,10	$1,1 \cdot 10^{-2}$	-1,52	1,87	2,08	$1,2 \cdot 10^{-2}$	-1,19	1,97	2,13	$0,6 \cdot 10^{-2}$
$S=\frac{1}{2}$	B	-0,82	1,90	2,10	$1,1 \cdot 10^{-2}$	-1,29	1,86	2,09	$1,2 \cdot 10^{-2}$	-0,88	1,93	2,13	$1,2 \cdot 10^{-2}$
S=0	H	-1,51	1,73	2,24	$1,2 \cdot 10^{-2}$	-1,88	1,73	2,24	$1,2 \cdot 10^{-2}$	-1,46	1,72	2,23	$1,1 \cdot 10^{-2}$
$S=\frac{1}{2}$	H	-1,10	1,73	2,24	$1,2 \cdot 10^{-2}$	-1,48	1,79	2,29	$0,9 \cdot 10^{-2}$	-1,45	1,72	2,23	$1,2 \cdot 10^{-2}$

A inclusão das correções de Grimme (DFT-D2 e DFT-D3-BJ) ao funcional PBE não impactaram significativamente na distância (d_{ist}) entre o metal e o carbono, nem a altura (A) ou na distorção (D). A altura do átomo com relação à folha apresentou uma variação um pouco maior que d_{ist} , mas

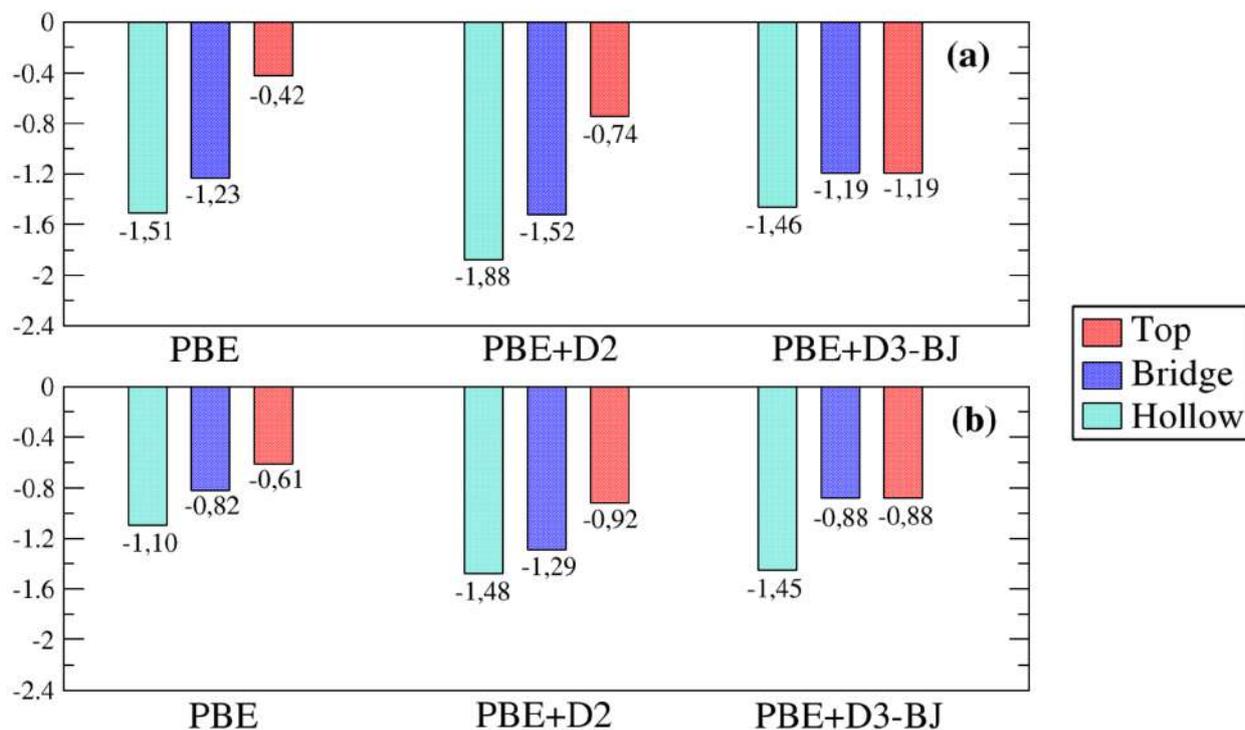


Figura 6.13: (a) Energia de interação, em eV, da adsorção do lítio nas posições *top*, *bridge* e *hollow* com spin igual a zero; (b) Energia de interação, em eV, da adsorção do lítio nas posições *top*, *bridge* e *hollow* com spin igual a $\frac{1}{2}$.

ainda sem grande relevância. Contudo, diferente dessas duas primeiras propriedades, essas correções aumentaram a energia de interação do lítio com o grafeno em relação aos valores calculados com o funcional PBE puro, para todas as posições e estados de spin.

As energias de interação, presente na Figura 6.13 e na Tabela 6.3, foram comparadas com diversos resultados da literatura. Garay-Tapia et al.⁵¹ apresentaram os seguintes valores de energia de interação e altura para o sistema $C_{72}Li$ obtidos com o funcional PBE. Para adsorção em *H*, a energia de interação foi de, aproximadamente, -1,55 eV, e uma altura de 2,237 Å. Para adsorção em *T*, esses valores foram 1,19 eV e 2,012 Å. Chan et al.⁵⁴ reportaram propriedades estruturais e energéticas também calculadas com o funcional PBE, semelhantes às obtidas por Garay-Tapia. A energia

de adsorção e a distorção para a posição *H* foram 1,096 eV e 0,0 Å, -0,773 eV e 0,2 Å (posição *B*) e finalmente, para posição *top*, -0,754 eV e 0,3 Å, respectivamente. Portanto, os resultados obtidos para a energia de interação utilizando o funcional PBE, estão alinhados com os dados de Garay-Tapia para as posições *H* e *T*. Os resultados de Chan, et. al⁵⁴ apresentam valores calculados diferentes dos apresentados nesse trabalho, mas apresentam a mesma tendência, ou seja, a posição *hollow* é a mais estável, seguida da *bridge* e por último a posição *top*. As diferenças quantitativas observadas nos diferentes trabalhos e nos resultados encontrados se devem ao tamanho da célula unitária, ao número de pontos *k* em direção do espaço recíproco e ao método que foi empregado.

Em relação à variação de spin, para a posição *T*, o funcional PBE e PBE+DFT-D2 encontraram que o estado $S = \frac{1}{2}$ foi mais estável, enquanto o funcional PBE+DFT-D3-BJ apresentou a maior energia de interação para $S=0$ que $S = \frac{1}{2}$. Para a posição *hollow*, o estado de $S=0$ foi mais estável em todas as situações. Para posição *bridge*, o estado $S=0$ também foi mais estável, com a maior energia de interação obtida com o funcional PBE+DFT-D2 para $S=0$. A tendência observada foi que a posição mais estável é a *hollow*, seguida pela *bridge* e por último a *top*, o que está de acordo com cálculos realizados por Garay-Tapia et al.⁵¹ e Chan et al.⁵⁴.

O estudo das propriedades eletrônicas, para adsorção do lítio em uma folha, foi feita novamente por meio da função de localização (ELF), presente nas Figuras 6.14-6.17, densidade de estado (DOS), presente nas Figuras 6.18-6.20, para todas as posições e estados de spin, cargas de Bader, presente na Tabela 6.4 e Figura 6.21. Todos os cálculos foram realizados com o funcional PBE com a geometria otimizada obtida com esse funcional.

Novamente, os elétrons permaneceram localizados entre as ligações carbono-carbono, conforme pode ser visto nas Figuras 6.14-6.17, em todos os sistemas considerados, inclusive quando há à variação de spin nas estruturas $C_{72}Li$. A probabilidade de encontrar elétrons no espaço entre o átomo de lítio e o plano basal é baixa, tanto para spin igual a zero quanto igual $\frac{1}{2}$, o que indica que a ligação entre o grafeno e o lítio é, predominantemente, de natureza iônica.

Os cortes na direção do eixo *y* na ELF presentes na Figura 6.14, (a) e (b), e na Figura 6.19, (a) e (b), apresentam os mesmos padrões observado em uma folha de grafeno, Figura 6.2, os elétrons

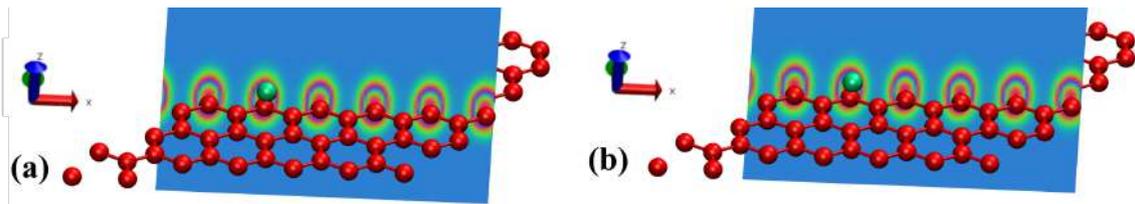


Figura 6.14: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de lítio adsorvido na posição *hollow* com corte de volume na direção do eixo y e realizado em duas posições diferentes **(a)** e **(b)**. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

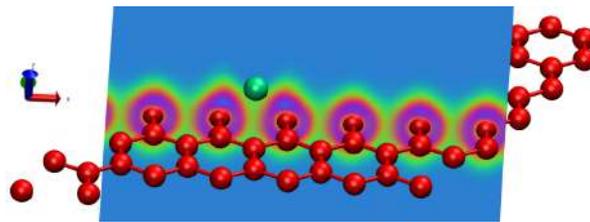


Figura 6.15: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual zero, com o átomo de lítio na posição *hollow* adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

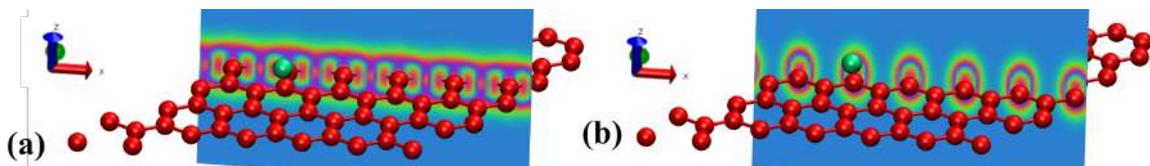


Figura 6.16: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de lítio adsorvido na posição *hollow* com corte de volume na direção do eixo y e realizado em duas posições diferentes **(a)** e **(b)**. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

localizados nos átomos de carbono ou localizados no meio do hexágono, portanto, a adsorção do lítio nessa posição não provocou mudanças, o que indica uma interação de natureza iônica entre o metal e o substrato, já que não há densidade eletrônica no espaço entre o sódio e o grafeno. Já nas Figuras 6.15 e 6.17 mostram um corte feito na direção do eixo y próximo ao átomo de lítio, neste

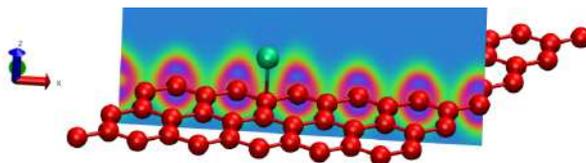


Figura 6.17: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, om o átomo de lítio adsorvido na posição *hollow* com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio. .

caso percebe-se um pequeno deslocamento dos elétrons da folha de grafeno na direção do átomo, porém não é suficiente para alterar o padrão observado, mesmo localmente. Os resultados obtidos com nas posições *top* e *bridge* seguem a mesma tendência que o da posição *hollow* e estão presente nos anexos.

A análise eletrônica é feita, também, por meio do DOS que permite descrever a proporção entre os estados ocupados no sistema em cada estado energético. No caso específico do grafeno, não há um *gap* entre as bandas de condução e de valência.

Os gráficos do DOS calculado para os sistemas com lítio adsorvido no grafeno são apresentados nas Figuras 6.18-6.20.

O DOS geral do sistema $C_{72}Li(H)$ (Figura 6.18), percebe-se que ocorre mudanças na área da banda de condução, na região entre 4 eV e 8 eV. O DOS de uma folha indica a presença dos orbitais 2s e 2p do carbono que desaparecem com adsorção do lítio. O DOS geral das posições *bridge* e *top* foram iguais ao DOS da posição *hollow*, e, portanto, se encontram nos anexos.

Observando agora próximo do nível de Fermi, nas Figuras 6.19 e 6.20, nota-se que não há alteração no caráter geral, já que nessa região ainda é dominada pelos orbitais do carbono. Além disso, nessa região, não há evidência de que houve hibridização entre o orbital 1s do lítio e qualquer um dos orbitais do grafeno, já que não houve alargamento do pico Li(s) ou dos picos referentes ao carbono próximo do pico Li(s)^{51,54} em nenhuma das estruturas analisadas, o que indica que a ligação entre o metal e o substrato é de natureza iônica.

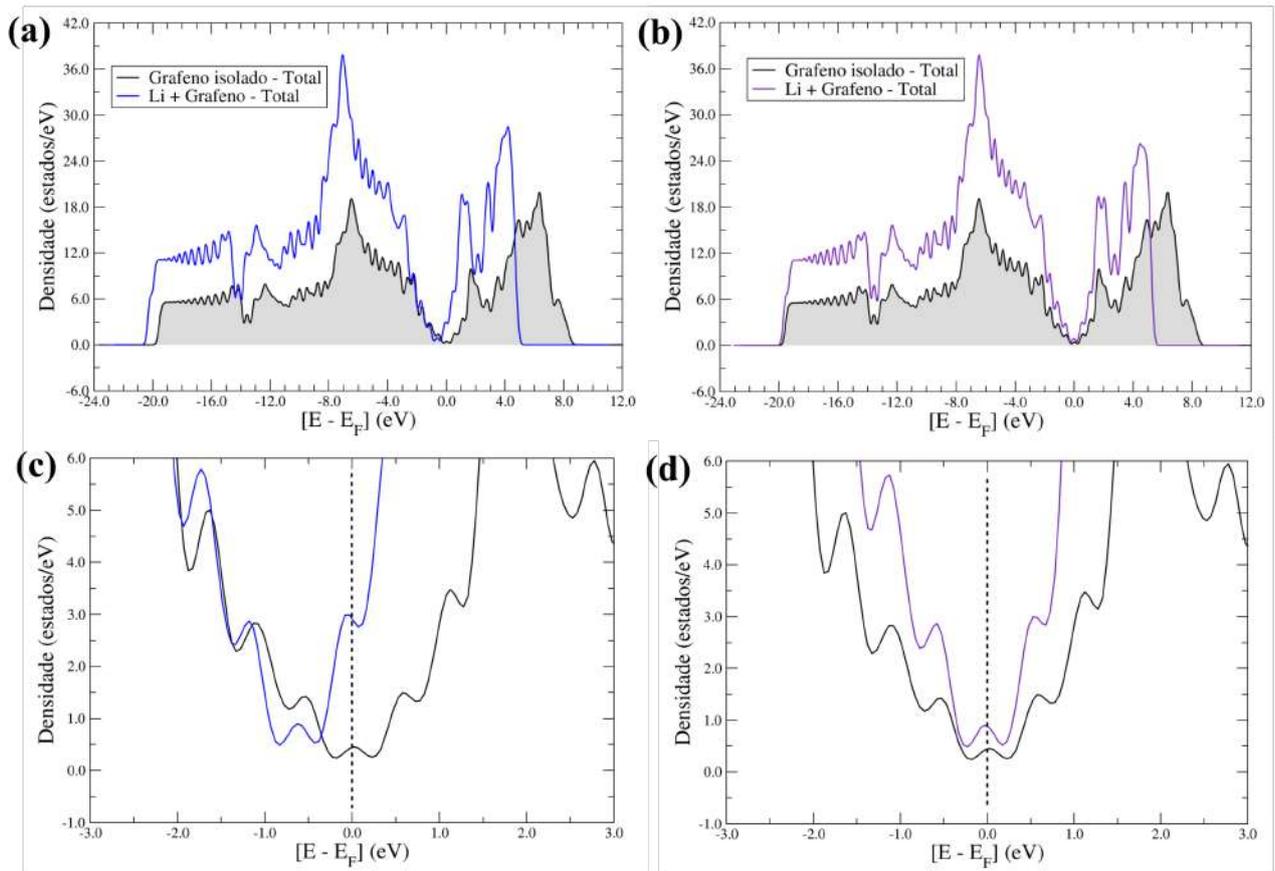


Figura 6.18: (a) e (b) DOS do modelo $C_{72}Li(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}Li(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

Ademais, a transferência de carga entre o átomo de lítio e o substrato provoca uma mudança no nível de Fermi, nas estruturas com spin igual a zero, e, portanto, o encontro entre as bandas de condução e de valência não ocorre mais no ponto zero, o que confere características metálicas a essas estruturas^{52,55}. Chan et al.⁵⁴ calculou essa transferência de carga utilizando como base a mudança no nível de Fermi em relação ao grafeno isolado e supôs que os estados do grafeno permanecem inalterados devido à adsorção do átomo, sendo que a transferência de carga do lítio para o substrato é

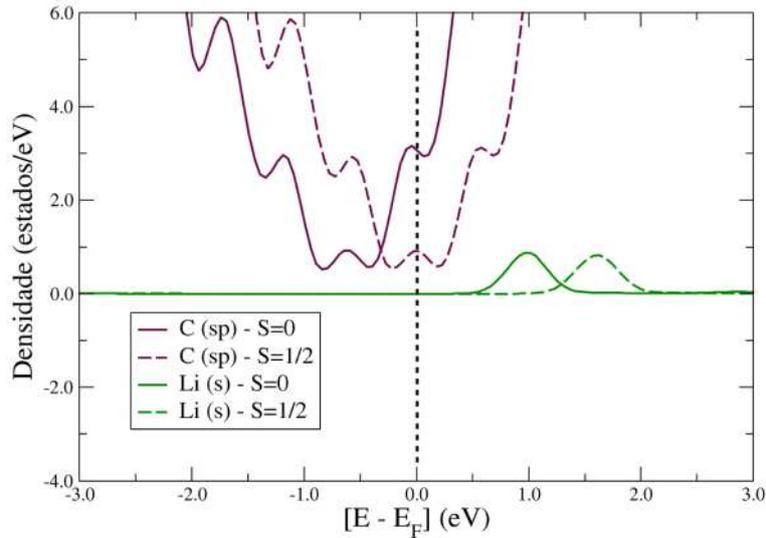


Figura 6.19: PDOS do sistema $C_{72}Li(B)$ próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

de 0,95 eV, que é o deslocamento que ocorreu no nível de Fermi, em todas as estruturas consideradas, calculada dessa maneira, o que está de acordo com a mudança observada nas Figuras 6.22 e 6.23.

Essa mudança no nível de Fermi não acontece nos sistemas com spin igual a $\frac{1}{2}$. Nesse estado de spin, o nível de Fermi permanece em 0 eV, portanto, assume-se que não há transferência de carga entre o lítio e substrato. Dessa maneira, como não há *gap* entre a banda de condução e de valência, o sistema permanece sendo semicondutor de *gap* zero. Este tipo de comportamento é observado quando há a presença de caráter covalente na ligação⁵⁴. Diante disso, a interação entre Li e o grafeno, em qualquer uma das estruturas estudadas, com $S = \frac{1}{2}$ não será de natureza puramente iônica.

Em resumo, analisando apenas a variação de sítio de adsorção, nota-se que o perfil geral do DOS permanece o mesmo em todas posições consideradas nesse trabalho. Há mudança no nível de Fermi, apenas quando o spin é igual a zero, o que indica que nesse caso ocorre a transferência de carga do metal para o substrato, e que a natureza da ligação entre o lítio e o substrato é puramente iônica. Por sua vez, quando o spin é igual a $\frac{1}{2}$, não acontece a transferência de carga, o que indica uma interação

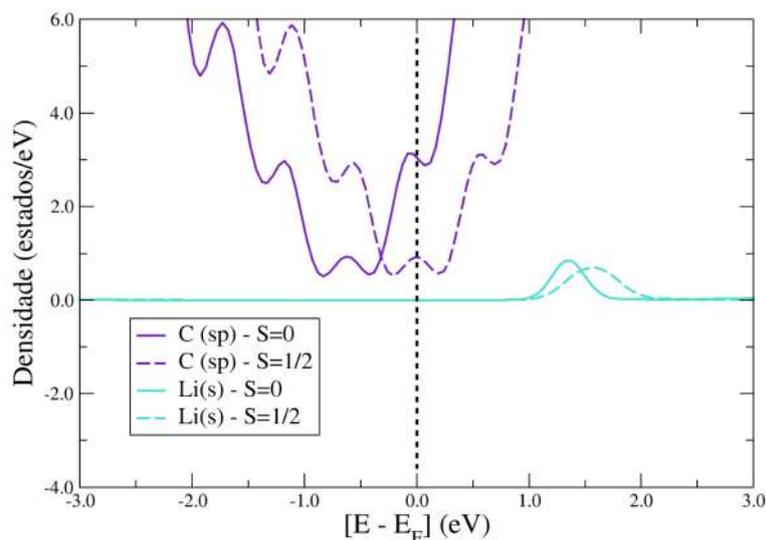


Figura 6.20: PDOS do sistema $C_{72}Li(H)$ próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

que não é puramente iônica O PDOS do sistema $C_{72}Li(T)$ é igual ao do sistema $C_{72}Li(B)$, portanto, se encontra nos anexos.

Para mais informações sobre a transferência de carga foi feita a análise de cargas da estrutura, conforme a formulação de Bader, para o sistema com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, e comparado com os valores de uma folha de grafeno, esses resultados se encontra na Tabela 6.4, onde estão presentes as cargas de uma folha de grafeno, da adsorção do lítio em uma folha de grafeno e a diferença entre esses dois sistemas, com spin zero e spin meio. Na Figura 6.21 se encontra a numeração dos átomos de carbono da folha de grafeno e do lítio, dos quais foram apresentados as cargas de Bader.

A análise das cargas de Bader apontam que em todas as estruturas analisadas, com spin igual a zero e spin igual $\frac{1}{2}$, há transferência de carga para a estrutura, porém quando o spin é igual a zero, essa mudança gera uma alteração no DOS, mudando o material de um semiconductor de gap zero para um material metálico, enquanto quando o spin é igual a $\frac{1}{2}$, a estrutura consegue acomodar esse elétron sem mudança do DOS, permanecendo, então, um semiconductor de gap zero. Além disso, a carga se

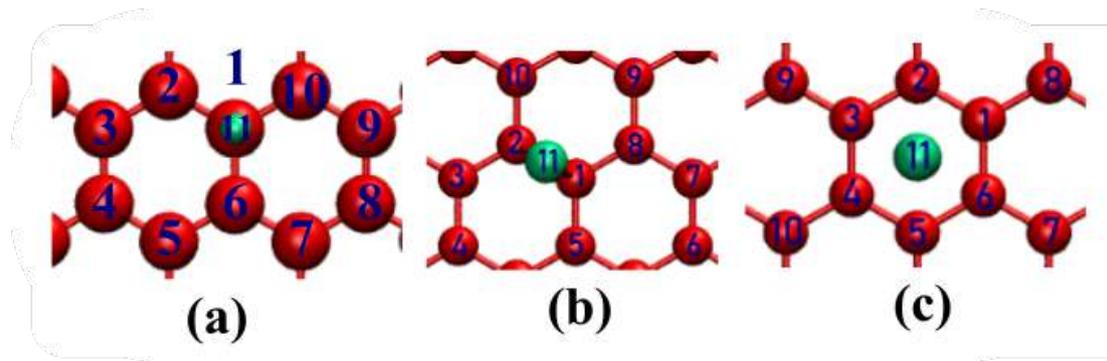


Figura 6.21: Numeração dos átomos da folha de grafeno com o átomo de lítio adsorvido na posição **(a)** *top*, **(b)** *bridge* e **(c)** *hollow*, para análise de carga, sendo que os átomos de carbono estão numerados de 1-10, na cor vermelha, e o átomo de lítio é o átomo número 11, na cor verde.

distribui de forma local, ficando mais próxima do átomo de lítio em todos os sistemas analisados, portanto, não modifica significativamente a estrutura de elétrons π , que é uma característica fundamental do grafeno, que lhe garante alta condutividade e outras propriedades de interesse.

Tabela 6.4: Carga de Bader para a estrutura $C_{72}Li(H)$, com spin igual a 0 e $\frac{1}{2}$.

Átomo	Uma Folha	Li (S=0)	Li (S=0)- Uma Folha	Li (S= $\frac{1}{2}$)	Li (S= $\frac{1}{2}$)- Uma Folha
1	-0,0943	-0,2137	-0,1194	-0,179	-0,0847
2	0,0612	-0,157	-0,2182	-0,0702	-0,1314
3	0,0135	-0,0106	-0,0241	-0,1193	-0,1328
4	-0,1036	-0,0586	0,045	-0,1744	-0,0708
5	0,0135	-0,0106	-0,0241	-0,1193	-0,1328
6	0,0612	-0,157	-0,2182	-0,0702	-0,1314
7	-0,1047	-0,0818	0,0229	-0,0693	0,0354
8	0,0552	-0,1244	-0,1796	0,027	-0,0282
9	-0,0399	-0,0645	-0,0246	-0,0551	-0,0152
10	0,0374	0,0054	-0,032	0,0052	-0,0322
11	-	0,9849	0,9849	0,9895	0,9895

Essa mudança no DOS chama muito atenção, já que indica que apenas uma mudança de spin pode modificar a estrutura eletrônica do grafeno ou manter a sua estrutura, portanto, a mudança de spin é significativa para as propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno e seus materiais derivados, sendo de primordial estudo para a aplicação desse material e seus derivados em baterias de íon-lítio ou similares.

6.3.2 Adsorção de sódio em uma folha de grafeno

A adsorção de sódio foi analisada nos sítios *top* (*T*), *bridge* (*B*) e *hollow* (*H*), sendo que com todas as estruturas foi avaliada a variação de spin. Os cálculos foram realizados com o funcional PBE, incluindo também as correções de Grimme, DFT-D2 e DFT-D3-BJ, empregando as mesmas metodologias utilizadas na análise da adsorção do lítio, estão presentes na Tabela 6.5 e na Figura 6.22.

Tabela 6.5: Propriedades energéticas e estruturais dos sistemas para as posições, *T*, *H* e *B*, de uma folha de grafeno com sódio, com variação de spin. As propriedades listadas são a energia de adsorção (E_{ads}), altura (*A*), distância carbono-metal (d_{ist}) e distorção (*D*).

$C_{72}Na$		Esquema Computacional											
Spin	Local da adsorção	PBE				PBE+DFT-D2				PBE+D3-DFT-BJ			
		E_{ads}	<i>A</i>	d_{ist}	<i>D</i>	E_{ads}	<i>A</i>	d_{ist}	<i>D</i>	E_{ads}	<i>A</i>	d_{ist}	<i>D</i>
S=0	<i>T</i>	-0,66	2,24	2,34	$1,1 \cdot 10^{-2}$	-1,00	2,24	2,34	$1,1 \cdot 10^{-2}$	-0,59	2,30	2,38	$1,2 \cdot 10^{-2}$
S= $\frac{1}{2}$	<i>T</i>	-0,46	2,34	2,44	$1,1 \cdot 10^{-2}$	-0,79	2,34	2,44	$1,1 \cdot 10^{-2}$	-0,57	2,50	2,56	$2,2 \cdot 10^{-2}$
S=0	<i>B</i>	-0,66	2,32	2,46	$6,7 \cdot 10^{-3}$	-1,00	2,25	2,44	$1,3 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-
S= $\frac{1}{2}$	<i>B</i>	-0,47	2,44	2,58	$7,1 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-	-	-	-	-
S=0	<i>H</i>	-0,79	2,19	2,62	$3,8 \cdot 10^{-3}$	-1,18	2,19	2,62	$3,8 \cdot 10^{-3}$	-0,86	2,18	2,62	$3,9 \cdot 10^{-3}$
S= $\frac{1}{2}$	<i>H</i>	-0,55	2,19	2,62	$3,8 \cdot 10^{-3}$	-0,94	2,19	2,62	$3,8 \cdot 10^{-3}$	-0,61	2,18	2,62	$3,9 \cdot 10^{-3}$

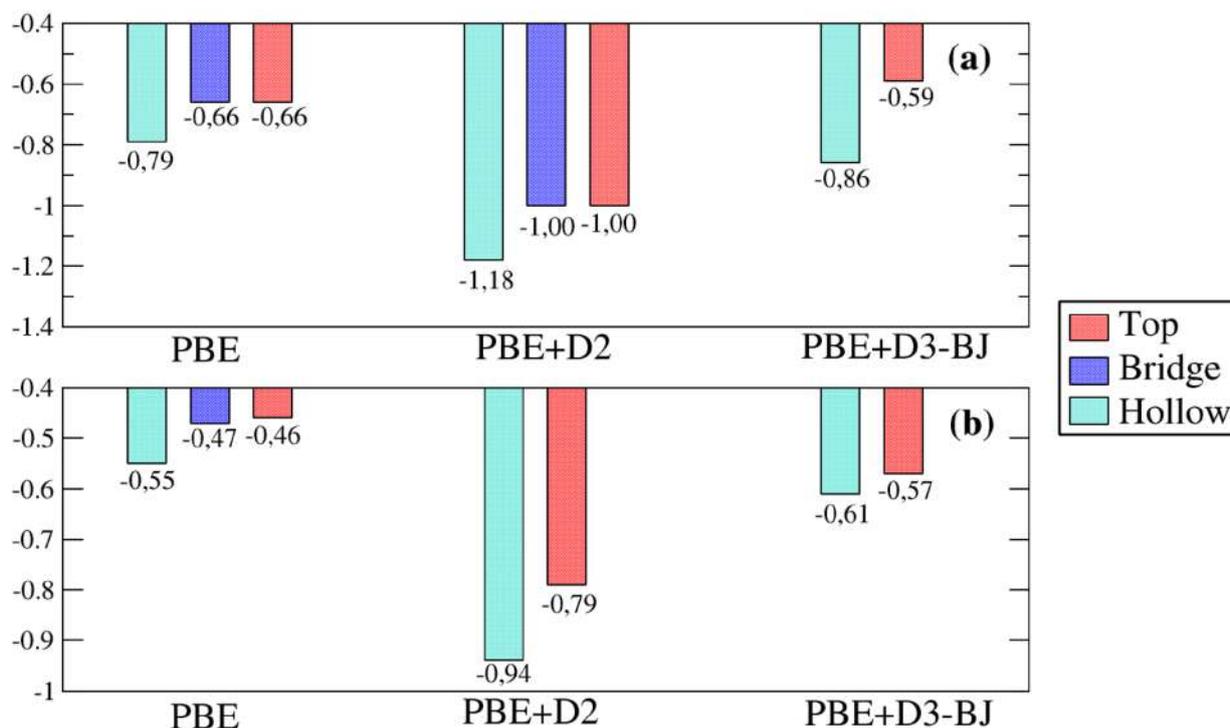


Figura 6.22: (a) Energia de interação, em eV, da adsorção do sódio nas posições *top*, *bridge* e *hollow* com spin igual a zero; (b) Energia de interação, em eV, da adsorção do sódio nas posições *top*, *bridge* e *hollow* com spin igual a $\frac{1}{2}$.

A interação do sódio é bem mais fraca com o grafeno do que a interação do lítio com grafeno, em todas as posições analisadas, conforme pode ser visto na Tabela 6.5 e na Figura 6.22. Chan et al.⁵⁴ fizeram um estudo similar, com o funcional PBE e obtiveram os seguintes resultados: -0,802 eV para posição *hollow* e uma altura de 2,60 Å, -0,389 eV para posição *top* e uma altura de 2,49 Å e -0,393 eV para posição *bridge* e uma altura de 2,44 Å, resultados próximos aos obtidos neste trabalho. A ordem energética entre as posições foi a mesma que para o lítio, novamente a posição *hollow* foi a mais estável, porém a proximidade energética da posição *top* e *bridge* é significativamente mais próxima do que no caso do lítio, indicando que pode haver uma migração do metal entre essas duas posições. A adsorção do sódio se mostrou instável na posição *bridge* com as duas correções aplicadas,

PBE+DFT-D2 e PBE+DFT-D3-BJ, com os dois spins estudados, para entender melhor o porquê disso foi feita uma curva potencial com o funcional PBE+DFT-D3-BJ, com spin igual a zero, presente na Figura 6.23.

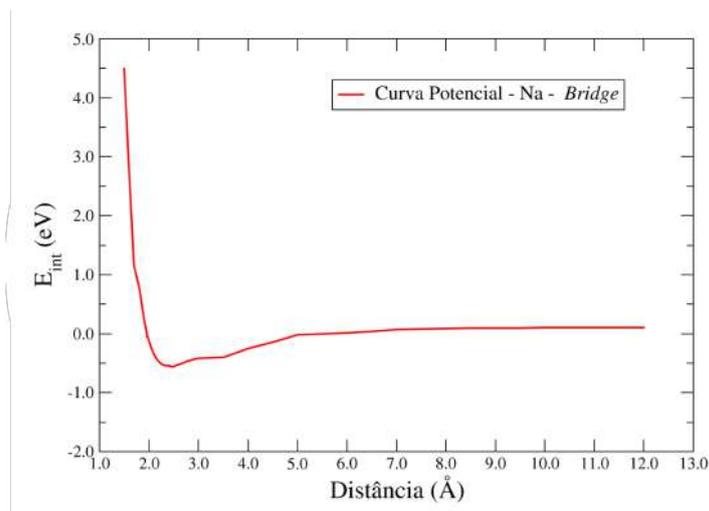


Figura 6.23: Curva potencial do sódio na posição *bridge* com o funcional PBE+DFT-D3-BJ.

A curva potencial demonstra que o motivo da instabilidade dessa posição é um poço potencial muito pequeno, sendo que à distância de equilíbrio 2,45 Å, com uma energia de -0,557317 eV, contudo a diferença energética entre à distância de equilíbrio e as distâncias próximas está apenas na quarta casa decimal, e no caso da 2,46 Å, na quinta casa decimal, tornando difícil a otimização das estruturas. Outro fator importante é a fraca interação, -0,557 eV, entre o metal e o substrato, que torna difícil a otimização da estrutura.

O estudo da adsorção do sódio em uma folha de grafeno, apenas na posição *hollow*, também foi feito Dimakis et al.⁶⁶ e obteve uma energia de adsorção de -0,59 eV, com ou sem correção DFT-D, e uma altura de 2,18 Å, e 2,19 Å, com correção DFT-D, sendo que uma interação maior foi obtida com o óxido de grafeno ou grafeno defeituoso.

O sódio mostrou-se mais estável na posição *hollow*, seguido pela posição *top* e por último a posição *bridge*, uma inversão das últimas posições em relação aos resultados obtidos com o lítio. A

adição de correções, tanto DFT-D2 e DFT-D3-BJ, apresentaram resultados melhores para as posições *hollow* e *top*, porém não impactaram os parâmetros estruturais analisados, tanto a distância, altura ou distorção. Em relação à variação de spin, todas as estruturas analisadas foram mais estáveis com o spin igual a zero. A instabilidade do sódio em uma folha de grafeno pode ser um dos motivos possíveis da alta instabilidade da formação de Na-GICs, já que a interação entre as folhas de grafeno, bloco formador do grafite, não é suficiente para superar a fraca interação entre o Na e o grafeno.

A investigação do caráter eletrônico foi feita através da ELF, presentes nas Figuras 6.24-6.31, DOS, nas Figuras 6.32-6.34 e cargas de Bader, presente nas Tabela 6.6 e Figura 6.35, sendo que foi usado o funcional PBE em todos os casos, para realização dos cálculos ou na otimização das estruturas usadas na análise dessas propriedades.

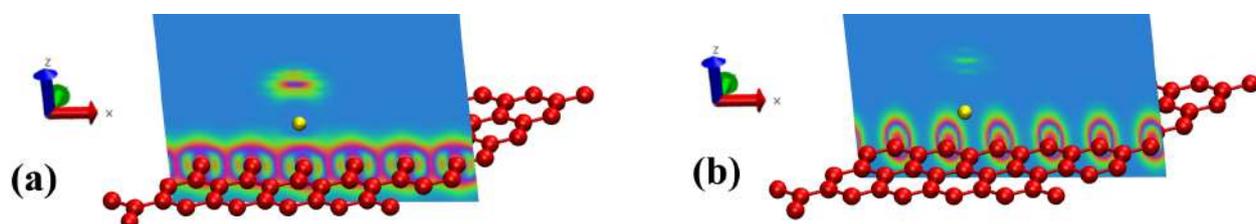


Figura 6.24: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de sódio adsorvido na posição *top* com corte de volume na direção do eixo *y* e realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

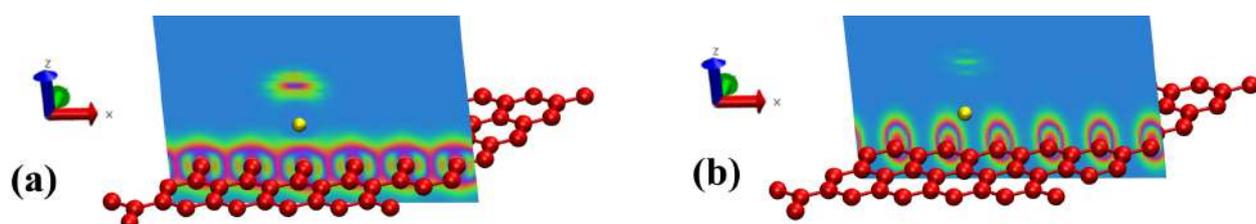


Figura 6.25: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de sódio adsorvido na posição *hollow* com corte de volume na direção do eixo *y* e realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

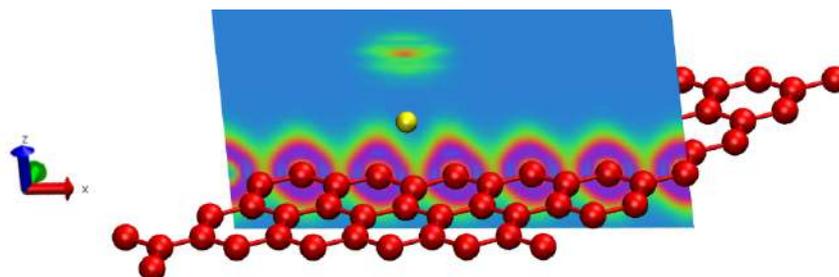


Figura 6.26: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de sódio na posição *top* adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

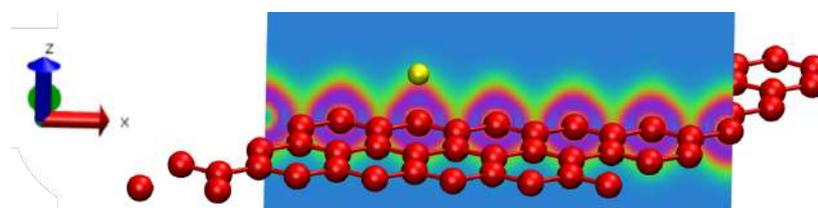


Figura 6.27: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a 0, com o átomo de sódio na posição *hollow* adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

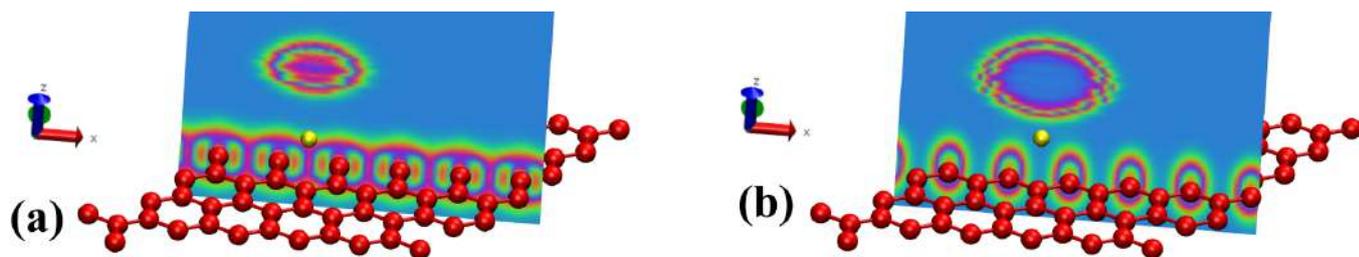


Figura 6.28: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio adsorvido na posição *top* com corte de volume na direção do eixo *y* e realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

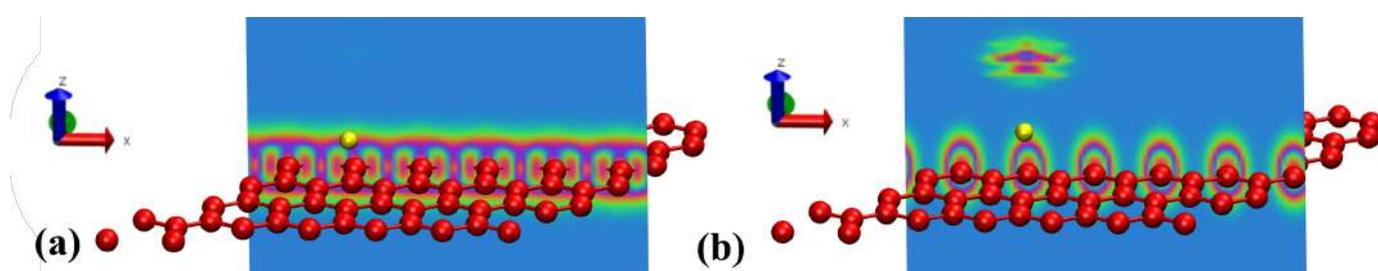


Figura 6.29: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio adsorvido na posição *hollow* com corte de volume na direção do eixo *y* e realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

A análise da função de localização dos elétrons (ELF) para as posições *top* e *hollow*, presente nas figuras acima, sendo que o ELF para a posição *bridge* apresentou os mesmos resultados e estão presentes nos anexos, mostraram que os elétrons permaneceram localizados nas ligações carbono-carbono e que, novamente, a probabilidade de encontrar os elétrons entre o substrato e o metal é baixa, porém nas duas estruturas teve uma diferença significativa, que é a presença de uma nuvem eletrônica acima do átomo de sódio, havendo diferença no formato e tamanho dessa nuvem nos sistemas.

Todas as imagens da ELF, obtidas através de um corte de volume na direção do eixo *y*, apontam que os padrões obtidos são parecidos com os apresentados na adsorção do lítio. Há o padrão em que os elétrons ficam localizados no meio do hexágono, Figuras 6.24 (a), 6.25 (a), 6.28 (a) e 6.29 (a), o

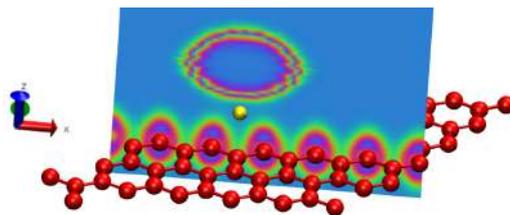


Figura 6.30: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio na posição *top* adsorvido com corte de volume na direção do eixo *y*. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

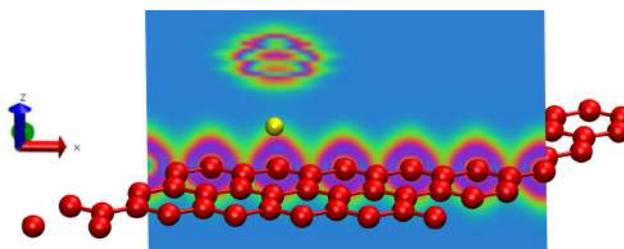


Figura 6.31: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio na posição *hollow* adsorvido com corte de volume na direção do eixo *y*. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

padrão em a densidade eletrônica fica localizada nos átomos de carbono, Figuras 6.24 (b), 6.25 (b), 6.28 (b) e 6.29 b), o padrão próximo ao átomo de sódio, em que a um deslocamento dos elétrons na direção do metal, Figuras 6.26, 6.27, 6.30 e 6.31, porém esse deslocamento não é suficiente para alterar a densidade eletrônica em toda a estrutura, resultando em uma alteração apenas local. O que chama a atenção no caso do sódio é a presença da nuvem eletrônica acima do metal, que não pode ser percebida em todos os sistemas, menos na estrutura $C_{72}Na(H)$ com spin igual a 0. Como esse sistema foi o mais estável, essa nuvem acima do sódio indica um caráter repulsivo entre o substrato e o metal, que não está presente na posição *hollow* com spin igual a zero, já que a posição de maior estabilidade não tem essa nuvem.

Análises complementares foram feitas com o DOS estão presentes nas Figuras 6.32-6.34.

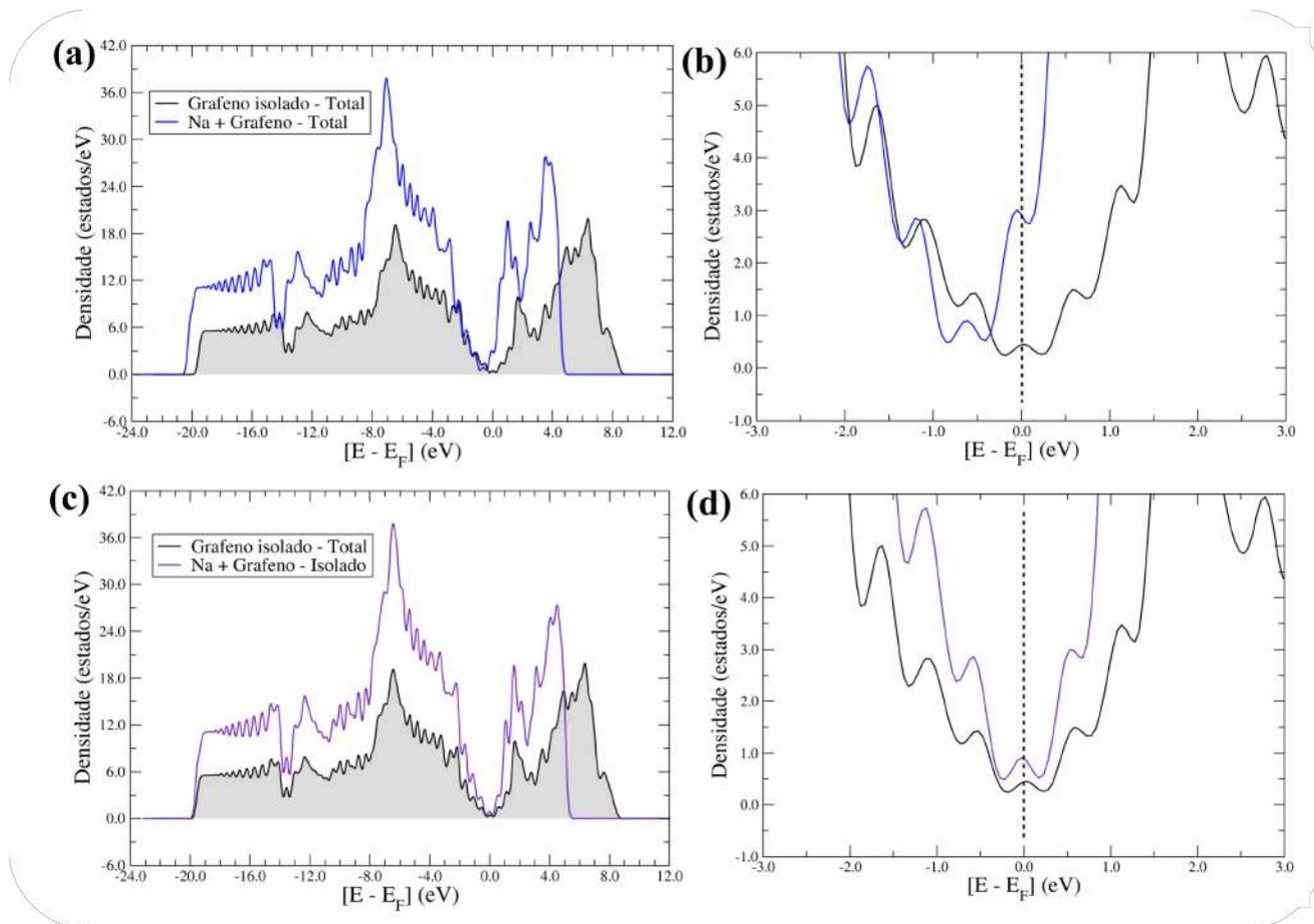


Figura 6.32: (a) e (b) DOS do modelo $C_{72}Na(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}Na(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

Na Figura 6.32, no DOS geral do sistema $C_{72}Na(H)$, sendo que o DOS geral das posições *top* e *bridge* apresentaram os mesmos resultados e estão presentes nos anexos, percebe-se que há uma diferença na região entre 4-8 eV, área da banda de condução, em relação a uma folha de grafeno, o que também ocorreu na adsorção do lítio. Já na região próxima perto do nível de Fermi, não houve mudança significativas no perfil geral, apenas nas estruturas que o spin é igual a zero há mudança

no ponto de Dirac, indicando que há transferência de carga do metal para o substrato, e, portanto, a estrutura passa a ter características metálicas e não é mais um semiconductor de *gap* zero, igual ao grafeno *pristine* era. Usando a técnica utilizada no trabalho de Chan et al.⁵⁴, a transferência de carga pode ser calculada utilizando como base a mudança no nível de Fermi, portanto, a transferência de carga nas estruturas com spin igual a zero, é aproximadamente de 0,9 eV, valor próximo ao encontrado para o lítio. Nas Figuras 6.33 e 6.34, estão presentes o DOS parcial nas regiões próximas ao nível de Fermi, dos sistemas nas posições *top* e *hollow*, com os dois spins estudados. A posição *bridge* apresentou resultados semelhantes, cujos resultados encontram-se nos anexos.

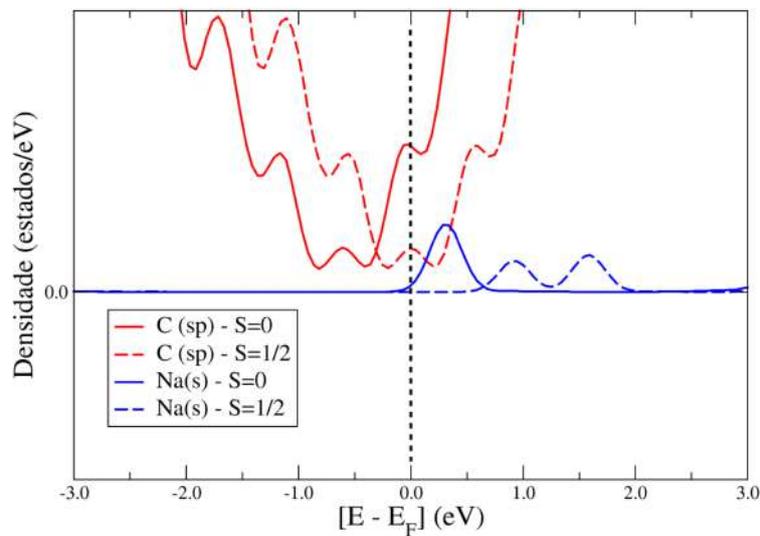


Figura 6.33: PDOS do sistema $C_{72}Na(T)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

Analisando o DOS próximo do nível de Fermi, presente nas Figuras 6.33 e 6.34, nota-se que não há hibridização entre os orbitais Na (s) e os orbitais C (sp), o que é um indicativo de que não há interação covalente entre o substrato e o metal, além disso a banda do orbital s do sódio parece estar subdividida em duas bandas, sendo essa subdivisão mais proeminente em *top* do que na posição *hollow*, nessa posição os orbitais s do sódio parecem estar se juntando para formar uma banda mais próxima

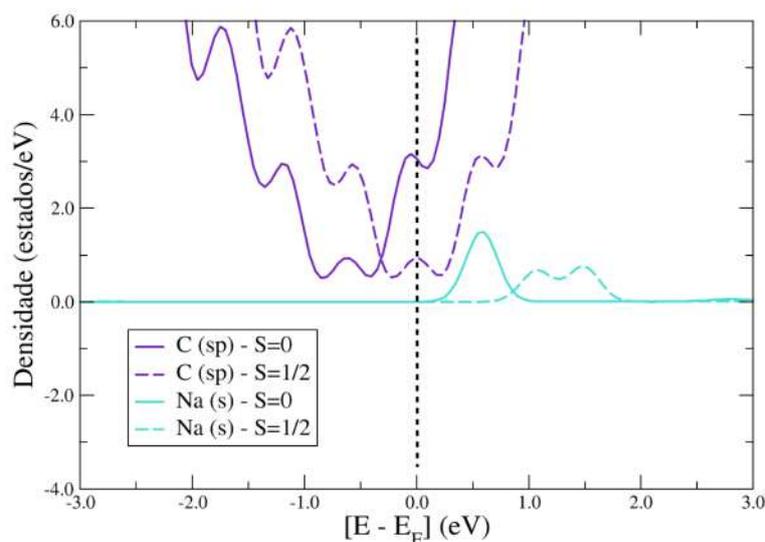


Figura 6.34: PDOS do sistema $C_{72}Na(H)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

da vista do orbital s do lítio, presente na Figura 6.20, o que indica que a interação entre o sódio e a folha de grafeno é mais forte nessa posição. A presença da nuvem eletrônica e da subdivisão dos orbitais s do sódio próximo ao nível de Fermi são indicativos da fraca repulsão que ocorre entre o metal e o substrato.

A análise das cargas de Bader estão presentes na Tabela 6.8, onde estão: as cargas de uma folha de grafeno, a cargas da adsorção do sódio em uma folha e a diferença desses dois sistemas, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$. Na Figura 6.35, sendo que foram analisados os mesmos átomos que no caso do lítio, por isso foi utilizada a mesma figura para questão de numeração.

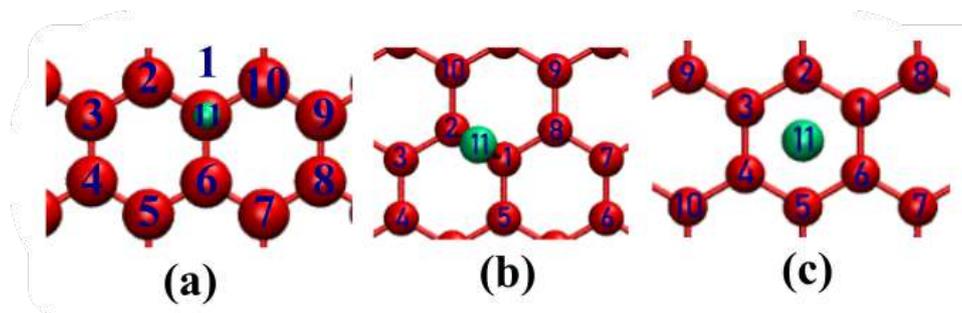


Figura 6.35: Numeração dos átomos da folha de grafeno com o átomo de lítio adsorvido na posição **(a)** *top*, **(b)** *bridge* e **(c)** *hollow*, para análise de carga, sendo que os átomos de carbono estão numerados de 1-10, na cor vermelha, e o átomo de lítio é o átomo número 11, na cor verde.

Tabela 6.6: Carga de Bader para a estrutura $C_{72}Na(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$.

Átomo	Uma Folha	Na (S=0)	Na (S=0)- Uma Folha	Na (S= $\frac{1}{2}$)	Na (S= $\frac{1}{2}$)- Uma Folha
1	-0,0943	-0,1491	-0,0548	-0,1492	-0,0549
2	0,0612	-0,0679	-0,1291	-0,0681	-0,1293
3	0,0135	-0,0905	-0,104	-0,0722	-0,0857
4	-0,1036	-0,1622	-0,0586	-0,1623	-0,0587
5	0,0135	-0,0905	-0,104	-0,0722	-0,0857
6	0,0612	-0,0679	-0,1291	-0,0681	-0,1293
7	-0,1047	-0,0628	-0,0629	-0,0629	0,0418
8	0,0552	0,0194	-0,0358	0,0194	-0,0358
9	-0,0399	-0,0215	0,0184	-0,0399	0
10	0,0374	0,0092	-0,0282	0,0092	-0,0282
11	-	0,9924	0,9924	0,9934	0,9934

Os resultados das cargas de Bader mostram que há transferência de carga do metal para o substrato, porém no caso da posição *hollow*, sendo que os resultados para as posições *top* e *bridge* foram semelhantes e encontram-se nos anexos, a carga transferida é menor do que a calculada pelo método de Chan et al.⁵⁴ e está abaixo dos valores para o lítio. A carga transferida é praticamente a mesma em

relação à variação de spin, portanto, e quando o spin é igual a zero a estrutura não consegue acomodar essa carga transferida e muda o seu caráter para metálico e quando o spin é igual a $\frac{1}{2}$, a estrutura consegue acomodar essa carga sem mudança no seu caráter eletrônico, permanecendo um semicondutor de *gap* zero, o que também aconteceu para o lítio.

Os resultados apresentados, a energia de interação, a nuvem eletrônica repulsiva acima do átomo de sódio, a distância da banda do Na (s) das bandas do grafeno, C (sp), no nível de Fermi e a subdivisão da banda Na (s), que é mais proeminente na posição *top* do que na posição *hollow*, indicam que a interação entre o metal e o grafeno é mais fraca que a do lítio, sendo necessário analisar outros metais alcalinos para entender a tendência dentro dessa família periódica, se o lítio que apresenta uma interação mais forte, com fatores covalentes, ou se o sódio que tem uma interação mais fraca que os outros metais dessa família. Em resumo, os resultados obtidos apontam que indicam que a intercalação desse metal no grafite ou materiais similares, sem funcionalizações, será desfavorável, e portanto, não é um bom substituto para o lítio em baterias.

6.3.3 Adsorção de potássio em uma folha de grafeno

A adsorção de potássio foi analisada nos sítios *top* (*T*), *bridge* (*B*) e *hollow* (*H*) e com todas as estruturas foram analisadas a variação de spin. Os cálculos foram realizados com o funcional PBE, incluindo também as correções de Grimme, DFT-D2 e DFT-D3-BJ, empregando as mesmas metodologias utilizadas na análise da adsorção do lítio e sódio, estão presentes na Tabela 6.7 e na Figura 6.36.

Tabela 6.7: Propriedades energéticas e estruturais dos sistemas para as posições, *T*, *H* e *B*, de uma folha de grafeno com potássio, com variação de spin. As propriedades listadas são a energia de adsorção (E_{ads}), altura (*A*), distância carbono-metal (d_{ist}) e distorção (*D*).

$C_{72}K$		Esquema Computacional											
Spin	Local da adsorção	PBE				PBE+DFT-D2				PBE+DFT-D3-BJ			
		E_{ads}	<i>A</i>	d_{ist}	<i>D</i>	E_{ads}	<i>A</i>	d_{ist}	<i>D</i>	E_{ads}	<i>A</i>	d_{ist}	<i>D</i>
S=0	<i>T</i>	-1,22	2,60	2,73	$2,0 \cdot 10^{-2}$	-1,51	2,60	2,73	$2,0 \cdot 10^{-2}$	-1,56	2,70	2,80	$2,1 \cdot 10^{-2}$
$S=\frac{1}{2}$	<i>T</i>	-0,97	2,65	2,76	$2,2 \cdot 10^{-2}$	-1,25	2,59	2,73	$2,1 \cdot 10^{-2}$	-0,87	2,70	2,80	$2,4 \cdot 10^{-2}$
S=0	<i>B</i>	-1,23	2,62	2,83	$3,0 \cdot 10^{-2}$	-1,52	2,58	2,80	$2,8 \cdot 10^{-2}$	-1,55	2,62	2,86	$3,1 \cdot 10^{-2}$
$S=\frac{1}{2}$	<i>B</i>	-0,97	2,63	2,83	$3,0 \cdot 10^{-2}$	-1,26	2,57	2,79	$3,5 \cdot 10^{-2}$	-1,03	2,66	2,86	$3,0 \cdot 10^{-2}$
S=0	<i>H</i>	-1,29	2,60	3,00	$2,0 \cdot 10^{-2}$	-1,59	2,60	3,00	$2,0 \cdot 10^{-2}$	-1,62	2,60	3,00	$2,0 \cdot 10^{-2}$
$S=\frac{1}{2}$	<i>H</i>	-1,03	2,65	3,00	$7,7 \cdot 10^{-3}$	-1,34	2,65	3,00	$7,7 \cdot 10^{-3}$	-1,29	2,65	3,00	$7,7 \cdot 10^{-3}$

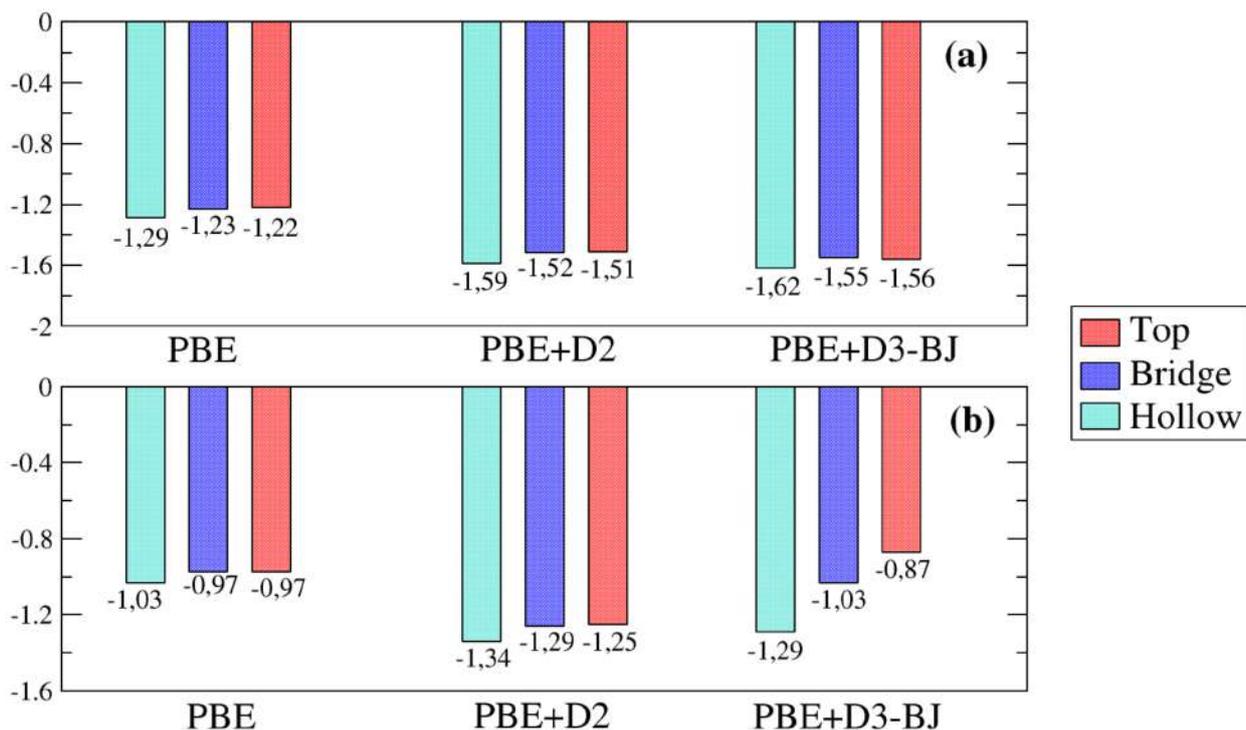


Figura 6.36: (a) Energia de interação, em eV, da adsorção do potássio nas posições *top*, *bridge* e *hollow* com spin igual a zero; (b) Energia de interação, em eV, da adsorção do potássio nas posições *top*, *bridge* e *hollow* com spin igual a $\frac{1}{2}$.

A interação com o potássio é bem mais forte que a interação com o sódio, podendo em alguns casos ser mais forte que a interação entre o lítio e o grafeno, como pode ser visto na tabela 6.7 e na figura 6.36. Chan et al.⁵⁴ obteve os seguintes valores para adsorção de potássio no grafeno: 0,733 eV, 2,67 Å (altura), 2,77 Å (d_{ist}) e 0,1 Å (distorção) para posição *top*; 0,739 eV, 2,67 Å (altura), 2,85 Å (d_{ist}) e 0,3 Å (distorção) para posição *bridge*; 0,632 eV, 2,29 Å (altura), 2,75 Å (d_{ist}) e 0,1 Å (distorção) para posição *hollow*, sendo que utilizaram funções periódicas com uma célula unitária de 4x4, funcional PBE com a aproximação GGA. Já Dimakis et al.²² obteve os resultados de -2,73 eV, 2,83 Å (d_{ist}) e 2,36 Å (altura) para a posição *hollow*, resultado obtidos em uma célula unitária 6x6, com o funcional PBE0 e a base 6s6p3d1f. Os resultados energéticos desse trabalho não estão próximos

nem dos de Chan et. al⁵⁴, que apontam uma interação muito fraca entre o potássio e o grafeno, além da posição mais estável ser a posição *bridge*, nem dos de Dimakis et. al²² que mostram uma interação mais forte entre o substrato e o metal, na posição *hollow*, dos que os obtidos. A diferença de funcional e tamanho de célula unitária podem explicar as diferenças obtidas, porém é necessário buscar na literatura mais referências para validação dos resultados apresentados nesse trabalho.

Qiao et. al¹⁰⁴ apresentaram resultados obtidos com o funcional PBE, com a aproximação GGA em uma célula unitária de 4x4 para o K^+ : *top* (-1,405 eV; 2,55 Å (altura); 0,15 Å (distorção)), *bridge* (1,403 eV; 2,59 Å (altura); 0,15 Å (distorção)) e *hollow* (-1,611 eV; 2,67 Å (altura); 0,13 Å (distorção)). Qiao et. al¹⁰⁴ obtiveram energia de interação mais próximas ao obtido nesse trabalho, além de apresentar a mesma tendência da estabilidade dos sítios de adsorção: *hollow*>*bridge*>*top*. Contudo, os valores de energia de interação entre os sítios de adsorção são mais próximos que dos outros metais analisados até agora, indicando que a possibilidade de migração do potássio entre esses sítios é alta. Em relação à variação de spin, em todos os sistemas estudados a estrutura com o spin igual a zero foi mais estável do que com o spin igual a $\frac{1}{2}$, com o funcional PBE e com o funcional PBE com as correções de Grimme. O acréscimo das correções de Grimme não influenciou os parâmetros estruturais estudados, contudo influenciou significativamente a energia de interação, fazendo com as estruturas obtidas com as correções fossem mais estáveis. Além do mais, a alta interação do substrato com o metal coloca como possível substitutivo do lítio em baterias.

O estudo das propriedades eletrônicas, para adsorção do rubídio em uma folha, foi feita novamente por meio da função de localização (ELF), presente nas Figuras 6.37-6.40, densidade de estado (DOS), presente nas Figuras 6.41 e 6.42, para todas as posições e estados de spin, e as cargas de Bader, presente na Tabela 6.8 e Figura 6.43. Todos os cálculos foram realizados com o funcional PBE com a geometria otimizada obtida com esse funcional.

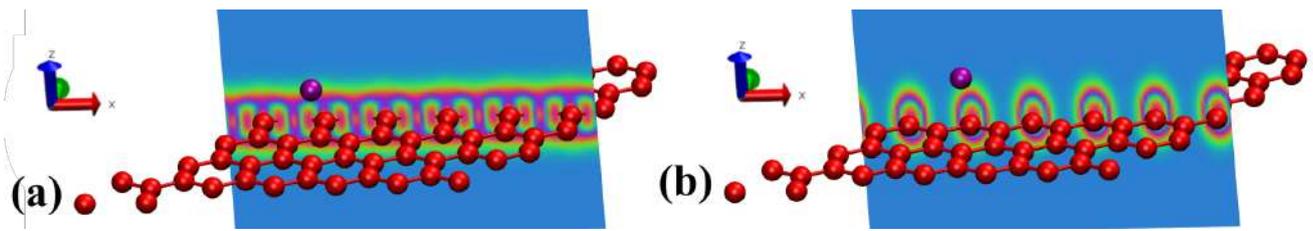


Figura 6.37: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de potássio adsorvido na posição *hollow* com corte de volume na direção do eixo y e realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.

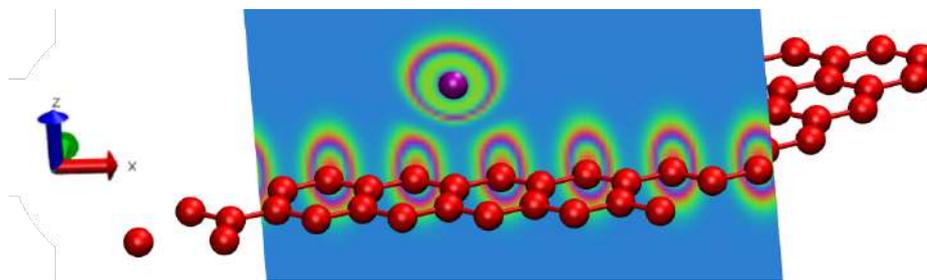


Figura 6.38: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de potássio na posição *hollow* adsorvido com corte de volume na direção do eixo y . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.

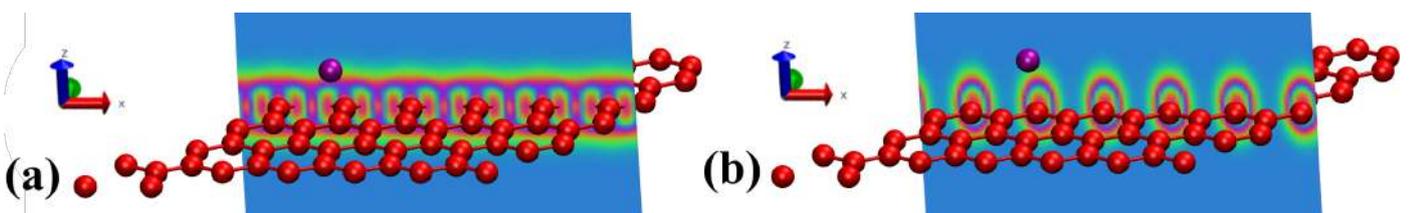


Figura 6.39: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de potássio adsorvido na posição *hollow* com corte de volume na direção do eixo y e realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.

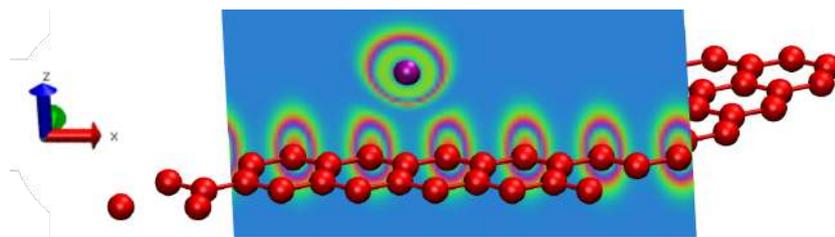


Figura 6.40: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de potássio na posição *hollow* adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.

Os elétrons permaneceram entre as ligações carbono-carbono e não há densidade eletrônica entre o metal e o substrato, conforme pode ser visto nas figuras acima, e não há uma nuvem eletrônica em cima do potássio, como aconteceu na interação entre o grafeno e o sódio. Considerando a distribuição dos elétrons, era esperado que os elétrons das camadas mais internas formassem a mesma nuvem em cima do potássio.

Novamente, foram obtidos padrões próximos ao encontrado com a adsorção do lítio, sódio e, conseqüentemente, do grafeno *pristine*. Temos o padrão que os elétrons permanecem no meio do hexágono formado pelos átomos de carbono, Figuras 6.37 (a) e 6.39 (a), sendo que a probabilidade de encontrar elétrons entre o átomo de potássio e o grafeno é baixa, já que não há densidade eletrônica nessa região. Há também o padrão em que os elétrons ficam sobre os átomos de carbono, Figuras 6.37 (b) e 6.39 (b). Por último há o padrão próximo ao átomo de potássio, Figuras 6.38 e 6.40, em que a densidade eletrônica permanece localizada sobre o átomo de potássio, apesar de não formar uma nuvem, como acontece no caso do sódio, e os elétrons se encontrarem mais próximos do grafeno, porém ainda não é suficiente para alterar o perfil do sistema além do local próximo ao metal. O fato de não ter uma nuvem acima do metal, dos elétrons estarem localizados mais próximos da estrutura e a energia de interação serem significativamente mais fortes que o sódio acrescenta força na teoria que a interação entre o sódio e o grafeno é de uma natureza mais fraca que os outros metais alcalinos. Análises complementares foram feitas com a densidade de estados (DOS) estão presentes nas Figuras

6.41 e 6.42.

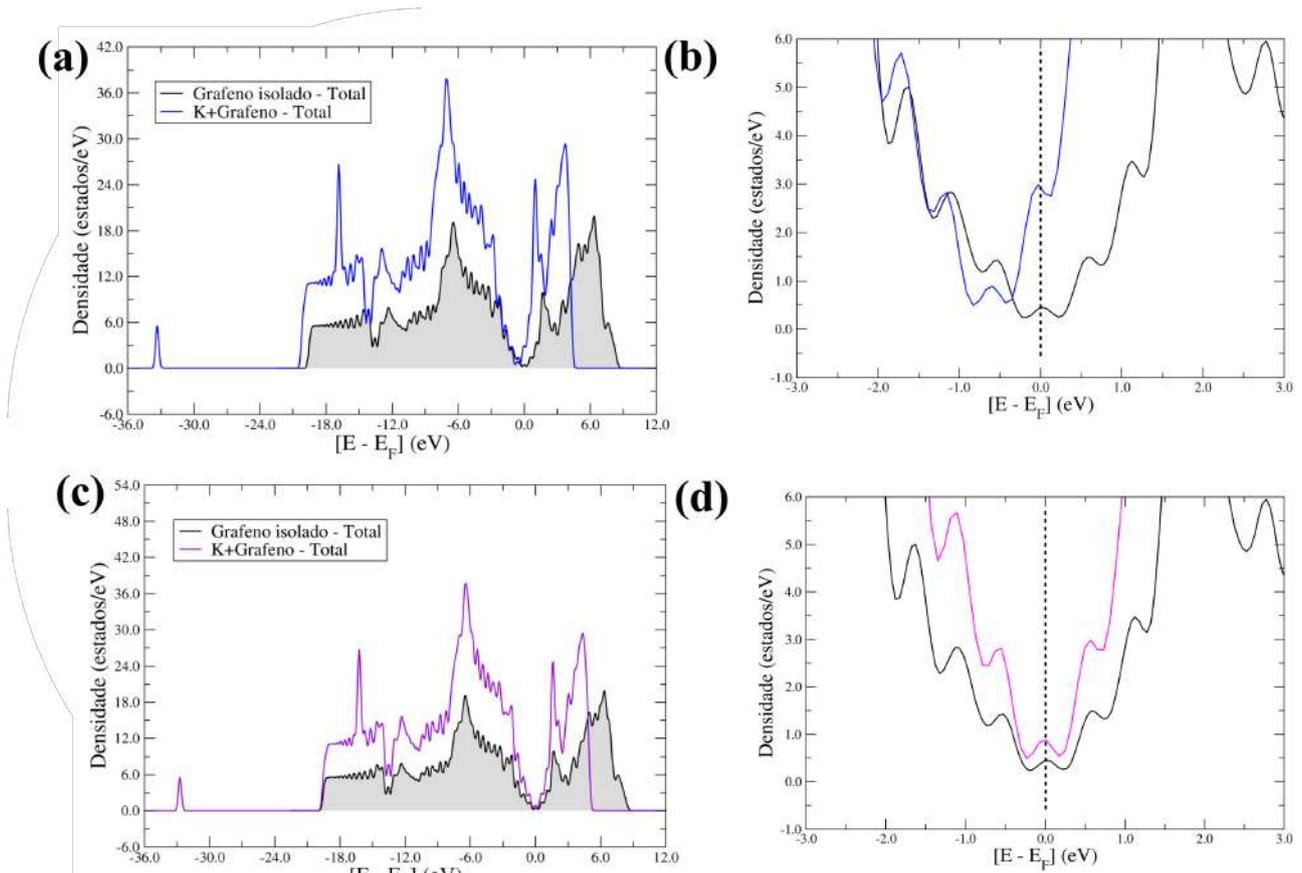


Figura 6.41: (a) e (b) DOS do modelo $C_{72}K(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}K(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

A análise do DOS geral, presente na Figura 6.41 sendo que o DOS geral das estruturas *top* e *bridge* se encontram nos anexos já que apresentaram resultados semelhantes, indica que há uma diferença na região entre 6-10 eV, na área da banda de condução, quando comparado com uma folha de grafeno *pristine*. Ocorreu um deslocamento da região alterada, quando comparada com o lítio e o sódio, onde essa diferença ocorria entre 4-8 eV, esse deslocamento pode ter sido causado pela presença de um

orbital do potássio que aparece na região da banda de valência, em torno de -33 eV. Na Figura 6.42 está presentes a comparação das estruturas com spin igual a zero e spin igual a $\frac{1}{2}$, próximas do nível de Fermi.

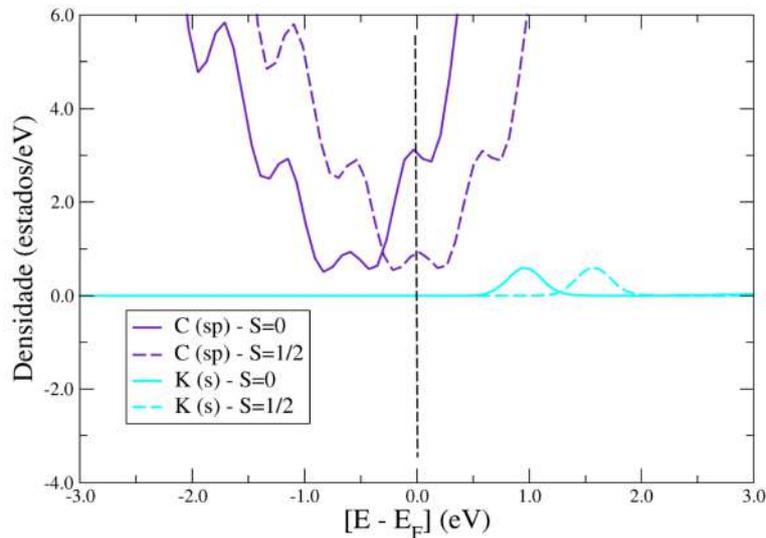


Figura 6.42: PDOS do sistema $C_{72}K(H)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

Analisando o nível de Fermi mais de perto, sendo que para as estruturas *top* e *bridge* estão presente nos anexos já que mostram resultados semelhantes, vemos que a transferência de carga ocorre nas estruturas que o spin é igual a zero, mudando o ponto de encontro entre as bandas de condução e valência, que não ocorre mais em 0 eV, o que confere características metálicas para esses sistemas. Utilizando a técnica usada por Chan et al.⁵⁴ de calcular a transferência de carga através da base da mudança que ocorre no nível de Fermi em relação ao grafeno *pristine*, no caso do potássio, quando o spin é zero, a transferência de carga fica próximo de 0,95 eV, valor próximo do obtido com o lítio e sódio.

Novamente, a mudança no nível de Fermi não acontece quando o spin é igual a $\frac{1}{2}$, portanto, esse sistema é um semicondutor de *gap* zero, igual ao grafeno *pristine*, o que mostra que o tipo de

interação é de outro tipo que não só iônica, já que a transferência de carga é o que caracteriza uma ligação iônica. Em relação ao sítio de adsorção, não há diferença entre eles, o perfil geral nessa região é mantido, portanto, em todas as estruturas com spin igual a zero houve a transferência de carga e em todas os sistemas em que o spin é igual a $\frac{1}{2}$ assume-se que não há transferência de carga. Além disso, não há hibridização entre os orbitais K (s) com os orbitais C (sp) próximos no nível de Fermi, outro indicativo que a ligação é iônica, no caso quando o spin é igual a zero, também não ocorre uma tentativa de subdivisão que ocorre no caso do sódio, o que explica porque a interação entre o potássio e o substrato é bem mais forte do que do sódio, chegando, em alguns casos, a ser mais forte dos que os sistemas estudados com o lítio.

Maiores análises foram feitas através das cargas de Bader, presentes nas Tabelas 6.8, onde estão presentes as cargas de Bader para uma folha de grafeno, para adsorção do potássio em uma folha de grafeno e a diferença entre as duas estruturas, para os dois spins estudados. Foi usada novamente as mesmas numerações, Figura 6.43, que foram usadas no caso do lítio e do sódio.

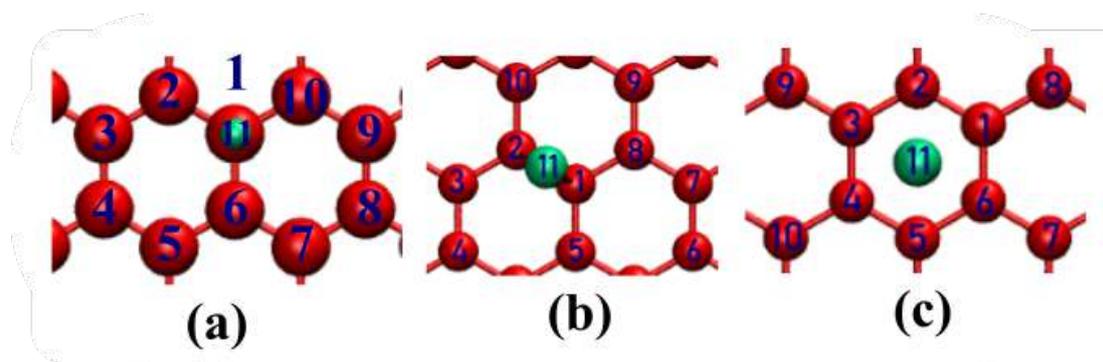


Figura 6.43: Numeração dos átomos da folha de grafeno com o átomo de lítio adsorvido na posição (a) *top*, (b) *bridge* e (c) *hollow*, para análise de carga, sendo que os átomos de carbono estão numerados de 1-10, na cor vermelha, e o átomo de lítio é o átomo número 11, na cor verde.

As cargas de Bader apontam que há transferência de carga do metal para o substrato em todos os sistemas estudados, quando o spin é igual a zero ou $\frac{1}{2}$. No caso do potássio, a transferência de carga é maior com o sistema na posição *top*, presente nos anexos, seguida pela posição *bridge*, presente

Tabela 6.8: Carga de Bader para a estrutura $C_{72}K(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$.

Átomo	Uma Folha	K (S=0)	K (S=0)- Uma Folha	K (S= $\frac{1}{2}$)	K (S= $\frac{1}{2}$)- Uma Folha
1	-0,0943	-0,1234	-0,0291	-0,1293	-0,035
2	0,0612	-0,0315	-0,0927	-0,0364	-0,0976
3	0,0135	-0,0375	-0,051	-0,035	-0,0485
4	-0,1036	-0,1342	-0,0306	-0,14	-0,0364
5	0,0135	-0,0375	-0,051	-0,035	-0,0485
6	0,0612	-0,0315	-0,0927	-0,0364	-0,0976
7	-0,1047	-0,0778	0,0269	-0,0778	0,0269
8	0,0552	0,0118	-0,0434	0,0293	-0,0259
9	-0,0399	-0,0569	-0,017	-0,0587	-0,0188
10	0,0374	0,0147	-0,0227	0,008	-0,0294
11	-	0,9097	0,9097	0,9103	0,9103

nos anexos, e por último a posição *hollow*. A carga é distribuída nas posições mais próximos da adsorção do metal e não interfere na conjugação de elétrons π característica do grafeno, já que a distorção estrutural é baixa e é mantida a planaridade. Quando o spin é igual a zero, a carga transferida do potássio para o substrato é suficiente para alterar o caráter eletrônico, conferindo características metálicas ao sistema, já no caso de quando o spin é igual a $\frac{1}{2}$, a estrutura consegue acomodar essa carga, de modo que continua sendo um semicondutor de *gap* zero, o que também ocorre na adsorção do lítio e sódio.

A mudança de spin, especificamente de spin igual 0 para spin igual a $\frac{1}{2}$, é importante para características eletrônicas do sistema, apesar do sistema com spin igual a $\frac{1}{2}$ ser energeticamente desfavorável, nesta estrutura consegue-se manter o grafeno como um semicondutor de *gap* zero, o que pode ser importante para aplicações, como em baterias e sensores, em que esse material será utilizado.

O conjunto desses resultados apontam que o potássio pode ser um substituto para o lítio em aplicações, como em baterias e sensores, em que esse material será utilizado, já que a interação com o grafeno é favorável, especialmente quando o spin é igual a zero, podendo ser potencializada no

grafeno com funcionalizações, e espera-se que a intercalação desse metal entre folha de grafeno e adsorção na superfície das duas folhas também o seja.

6.3.4 Adsorção de rubídio em uma folha de grafeno

A adsorção do rubídio foi analisada nos sítios *top* (*T*), *bridge* (*B*) e *hollow* (*H*), sendo que com todas as estruturas foi avaliada a variação de spin. Os cálculos foram realizados com o funcional PBE e com a correção D2 para a posição *hollow*, já que as outras posições se mostraram instável com as correções DFT-D. Foi empregada a mesma metodologia e analisados os mesmos parâmetros estruturas utilizados na análise da adsorção do lítio, sódio e potássio, estão presentes nas Tabelas 6.9 e 6.10, e na Figura 6.44.

Tabela 6.9: Propriedades energéticas e estruturais dos sistemas para as posições *top*, *bridge* e *hollow* de uma folha de grafeno com rubídio, com variação de spin. As propriedades listadas são a energia de adsorção (E_{ads}), altura (A), distância carbono-metal (d_{ist}) e distorção (D).

$C_{72}Rb$		Esquema Computacional			
Spin	Local da adsorção	PBE			
		E_{ads}	A	d_{ist}	D
S= 0	<i>T</i>	-1,25	2,87	2,93	0,0061
S = $\frac{1}{2}$	<i>T</i>	-1,01	2,86	2,93	0,0063
S= 0	<i>B</i>	-1,26	2,86	3,00	0,0097
S = $\frac{1}{2}$	<i>B</i>	-1,02	2,86	3,00	0,0030
S= 0	<i>H</i>	-1,30	2,89	3,17	0,0022
S = $\frac{1}{2}$	<i>H</i>	-1,06	2,82	3,17	0,0022

A energia de interação, com os parâmetros estruturais estudados presentes nas tabelas 6.9 e 6.10, e energia de interação na Figura 6.44, entre o rubídio foi estudada apenas com o funcional PBE para as posições *top* e *bridge*, que se mostraram instáveis quando foram acrescentadas as correções DFT-D ao funcional PBE, e a posição *hollow* foi estudada com o funcional PBE e com o funcional

Tabela 6.10: Propriedades energéticas e estruturais dos sistemas para a posição *hollow* de uma folha de grafeno com rubídio com variação de spin e o funcional PBE+DFT-D3. As propriedades listadas são a energia de adsorção (E_{ads}), altura (A), distância carbono-metal (d_{ist}) e distorção (D).

$C_{72}Rb$		Esquema Computacional			
Spin	Local da adsorção	PBE+DFT-D2			
		E_{ads}	A	d_{ist}	D
$S = 0$	<i>H</i>	-1,67	2,80	3,16	0,0047
$S = \frac{1}{2}$	<i>H</i>	-1,61	2,80	3,16	0,0048

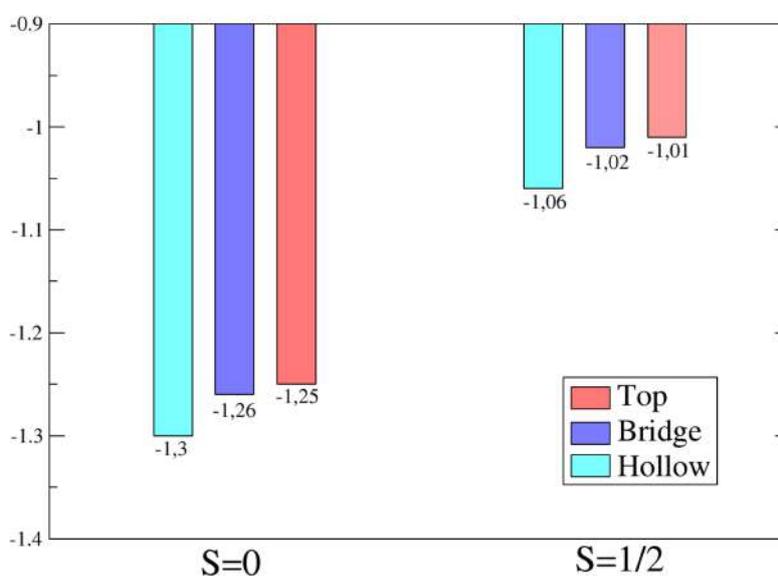


Figura 6.44: (a) Energia de interação, em eV, da adsorção do rubídio nas posições *top*, *bridge* e *hollow* com spin igual a zero; (b) Energia de interação, em eV, da adsorção do rubídio nas posições *top*, *bridge* e *hollow* com spin igual a $\frac{1}{2}$.

PBE com a correção DFT-D2. Como o rubídio tem um átomo com o raio de van der Waals muito maior que o lítio, ele não é tão pesquisado, já que não é considerado uma boa opção para substituição do lítio em diversas aplicações, contudo, o comportamento anômalo do sódio em relação a interação

mais forte que há nos metais lítio e potássio gera a necessidade de investigar a tendência de interação dos metais alcalinos e o grafeno, sendo, então, necessário, estudar outros metais que não o lítio, o sódio e o potássio. Qiao et. al⁸ reportou as seguintes energias interação (E_{int}), altura (A), distância do carbono mais próximo (d_{ist}) e distorção (D), respectivamente: -1,567 eV, 2,68 Å, 2,90 Å, 0,23 Å (*top*); 1,563 eV, 2,72 Å, 2,96Å e 0,15 Å (*bridge*); 1,997 eV, 2,83 Å, 3,30 Å e 0,14 Å (*hollow*). Portanto, de acordo com Qiao et. al⁸ a interação do rubídio é ainda mais forte com o grafeno *pristine* que a do potássio, ultrapassando em alguns casos a energia do lítio. Nossos resultados apresentam uma interação maior que a do sódio, porém menor que a do lítio e do potássio, não indicando uma tendência clara dentro do grupo dos metais alcalinos.

Os valores estruturais analisados, altura, distância do carbono mais próximo e distorção, estão menores dos que os apresentados por Qiao et. al⁸, sendo que a maior diferença está na distorção da estrutura e distância do carbono mais próximo, e era esperado uma maior distorção, já que o rubídio está mais próximo da folha de grafeno nos nossos resultados, isso pode ser explicado pela diferença entre o tamanho da célula utilizada, 6x6, nesse trabalho e, 4x4, no trabalho de Qiao et al.⁸. Então, nesse estudo, o metal interage mais fortemente com a folha de grafeno, podendo doar sua carga com mais facilidade e distorcendo mais a estrutura.

A posição de adsorção mais estável foi a *hollow*, seguida pela *bridge*, e por último a *top*, sendo que a diferença energética entre estas foi baixa, 0,01 eV nos dois spins estudados, o que demonstra que pode haver migração entre essas dois sítios de adsorção. Essa tendência também foi a obtida por Qiao et al.⁸, que apresentou uma baixa diferença entre as posições *top* e *bridge*. Em relação a variação de spin, em todos os casos, os sistemas com spin igual a zero foram mais estáveis.

O acréscimo das correções DFT-D, na posição *hollow*, presente na Tabela 6.9, aumentou a energia de interação, diminui a distância do carbono mais próximo e a altura do eixo z, e aumentou a distorção da estrutura da folha de grafeno, tanto com o spin igual a zero quanto o spin igual a $\frac{1}{2}$, portanto a correção DFT-D2 aumentou a interação entre o rubídio e o substrato, já que aumentou tanto a energia de interação, diminui a distância entre o metal e a folha de grafeno, o que gerou maior distorção na estrutura. Em relação à variação de spin, em todos os sistemas estudados, as estruturas com o spin

igual a zero são mais estáveis que as com o spin igual a $\frac{1}{2}$.

Observando as energias de interação com uma folha de grafeno dentro da família dos metais alcalinos, não foi possível observar uma tendência, já que as maiores energias encontradas foram obtidas com o lítio e o potássio, seguidas pelo rubídio e por último o sódio, que apresentam uma interação extramente fraca com o substrato analisado aqui.

O estudo das propriedades eletrônicas, para adsorção do rubídio em uma foi folha, foi feita novamente por meio da função de localização (ELF), presente nas Figuras 6.45-6.48, densidade de estado (DOS), presente nas Figuras 6.49 e 6.50, para a posição *hollow* e os dois estados de spin estudados, e as cargas de Bader, presente na Tabela 6.11 e Figura 6.51. Todos os cálculos foram realizados com o funcional PBE com a geometria otimizada obtida com esse funcional.

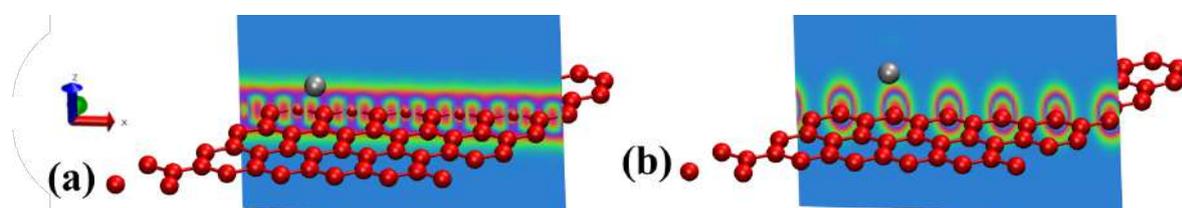


Figura 6.45: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de rubídio na posição *hollow* adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.

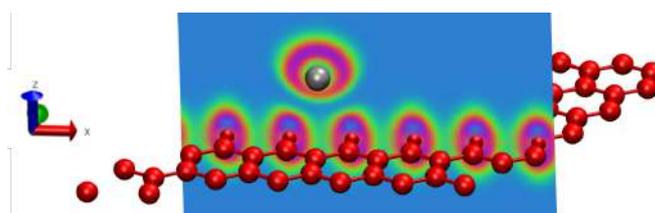


Figura 6.46: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de rubídio na posição *hollow* adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

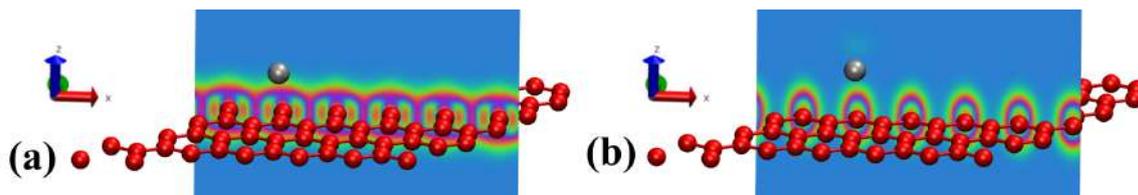


Figura 6.47: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de rubídio na posição *hollow* adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.

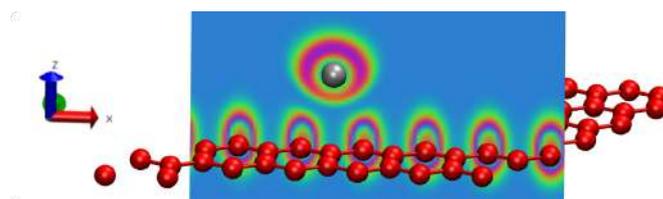


Figura 6.48: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de rubídio na posição *hollow* adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

Os elétrons permaneceram localizados nas ligações carbono-carbono e não há presença de densidade eletrônica entre o metal e o grafeno, portanto é baixa a probabilidade de ter algum elétron nessa área, e também não há presença de uma nuvem eletrônica acima do metal, igual que acontece no sódio.

As Figuras 6.45 (a) e 6.47 (a) apresentam o mesmo padrão obtido com uma folha de grafeno, em que os elétrons se localizam no meio do hexágono formado pelos carbonos, já as Figuras 6.45 (b) e 6.47 (b), apresentam o outro padrão obtido com uma folha de grafeno, que é a densidade eletrônica localizada sobre os átomos de carbono, portanto a adsorção do rubídio não alterou o perfil eletrônico do grafeno. Contudo, as Figuras 6.46 e 6.48, apontam que há uma densidade eletrônica localiza sobre o átomo de rubídio, que tem um caráter mais repulsivo que nas estruturas com o potássio, já que a densidade eletrônica dos átomos de carbono mais próximos se afastam do rubídio, contudo,

não tem uma nuvem repulsiva acima do átomo como ocorre com o sódio, portanto, os elétrons estão mais próximos do substrato do que no caso do sódio, sendo que essa densidade eletrônica próxima do átomo, no caso do potássio e do rubídio, e ausência de uma nuvem eletrônica repulsiva acima do metal, presente em todos os metais alcalinos analisados nesse trabalho, menos no sódio, indicam que a interação do lítio, potássio e rubídio são mais estáveis que a interação do sódio com uma folha de grafeno. Análises complementares foram feitas com a densidade de estados (DOS) e estão presentes nas Figuras 6.49 e 6.50.

O DOS geral, presente na Figura 6.49, mostram que há uma diferença na região entre 6-8 eV, na área da banda de condução, em relação a uma folha de grafeno pristine. Essa alteração é percebida em todos as posições, que estão presentes nos anexos, e em todos os metais, sendo que no caso do lítio e do potássio, ocorre na mesma região, e para o potássio ocorre entre 6-10 eV. Tirando essa alteração, o perfil do DOS geral é mantido, o que indica que não uma interação covalente entre o metal e o substrato. No caso de quando o spin é igual a zero, há o deslocamento do ponto de Dirac, o que não ocorre quando spin é igual a $\frac{1}{2}$. Na Figura 6.50, há uma comparação dos dois sistemas, spin igual a zero e spin igual a $\frac{1}{2}$, na região do nível de Fermi, para a posição *hollow*, como os resultados obtidos com as outras posições foram semelhantes, estas se encontram nos anexos.

Observando a região próxima do nível de Fermi, na Figura 6.50, vemos que em todos os sistemas quando o spin é igual a zero houve o deslocamento do DOS para a região da banda de condução, em torno de 1 eV, porém manteve o perfil geral, e no caso do spin igual a $\frac{1}{2}$, esse deslocamento não ocorre. O deslocamento é associado a uma transferência de carga do metal para o substrato que calculado de acordo com o plano basal da estrutura sem o metal, de acordo com o usado por Chan et al.⁵⁴, seria de 1 eV, valor próximo dos obtidos com outros metais alcalinos.

A estrutura com spin igual a zero terá características metálicas, por conta da transferência de carga, e a estrutura com spin igual a $\frac{1}{2}$, continua a ser um semiconductor de *gap* zero. A variação do sítio de adsorção não provocou diferença no DOS, todos tiveram o mesmo aspecto, sendo que essas figuras estão nos anexos, em todos os casos não houve hibridização dos orbitais Rb (s) com os orbitais C (sp), o que indica uma interação de caráter iônica. Como o perfil geral permaneceu o mesmo no caso do

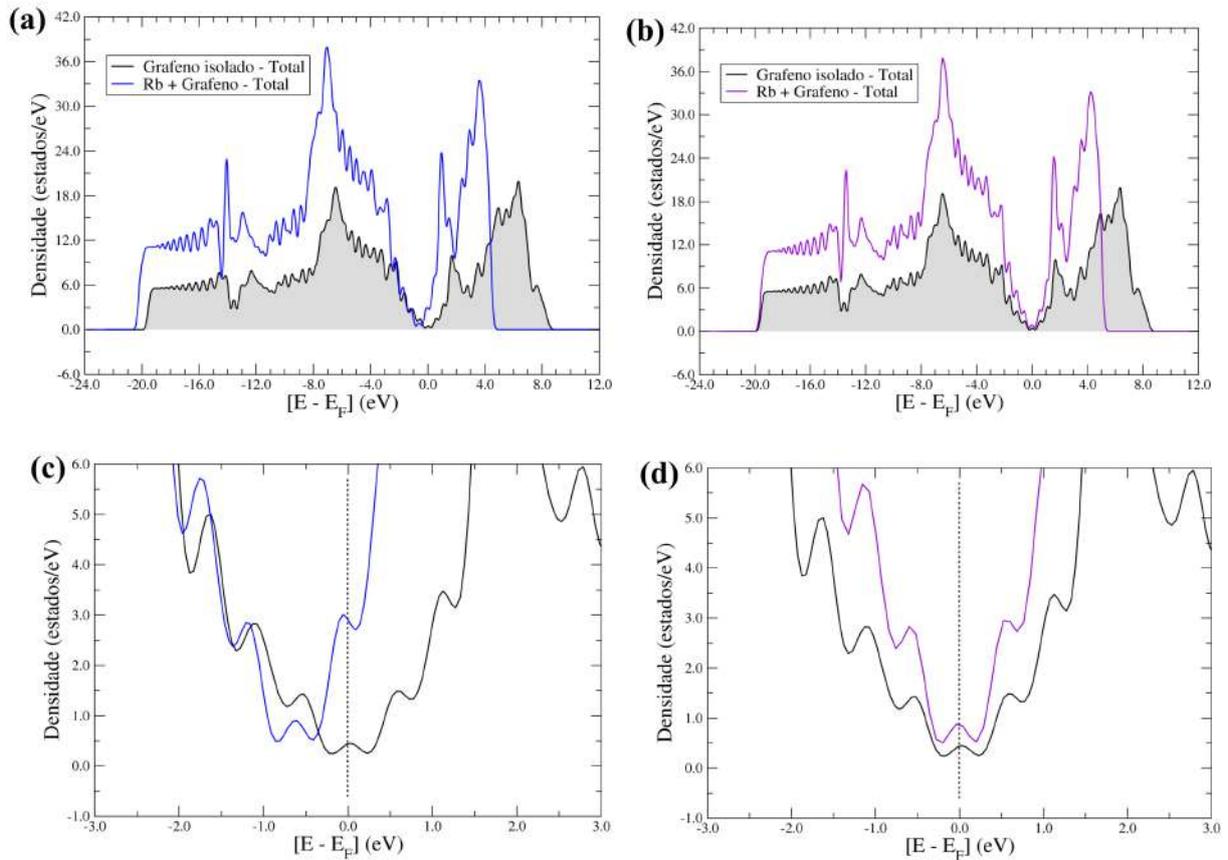


Figura 6.49: (a) e (b) DOS do modelo $C_{72}Rb(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}Rb(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

spin igual a $\frac{1}{2}$, assume-se que não houve transferência de carga para o substrato. Para confirmação foi feita a análise das cargas de Bader, de uma folha de grafeno, de uma folha de grafeno com o rubídio adsorvido, nas diferentes posições mencionadas anteriormente, e a diferença dos sistemas, com spin igual a zero e meio (Tabela 6.11). Na Figura 6.51, está a numeração dos átomos, que foi a mesma usadas na adsorção do lítio, sódio e potássio.

As cargas de Bader apontam que houve transferência de carga no sistema na posição *hollow*

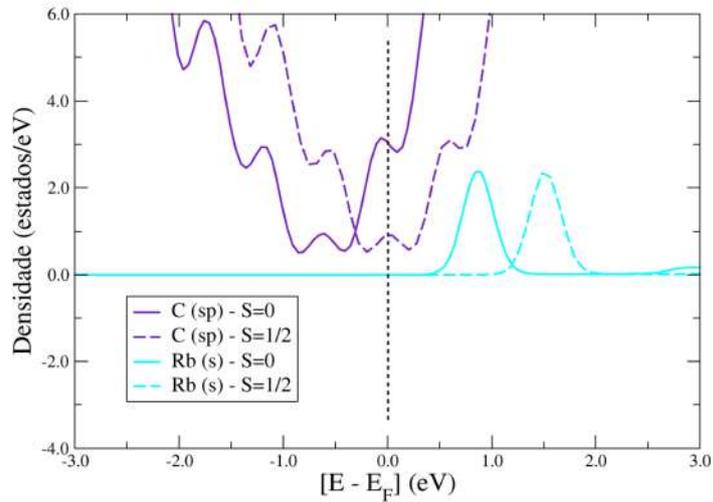


Figura 6.50: PDOS do sistema $C_{72}Rb(H)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

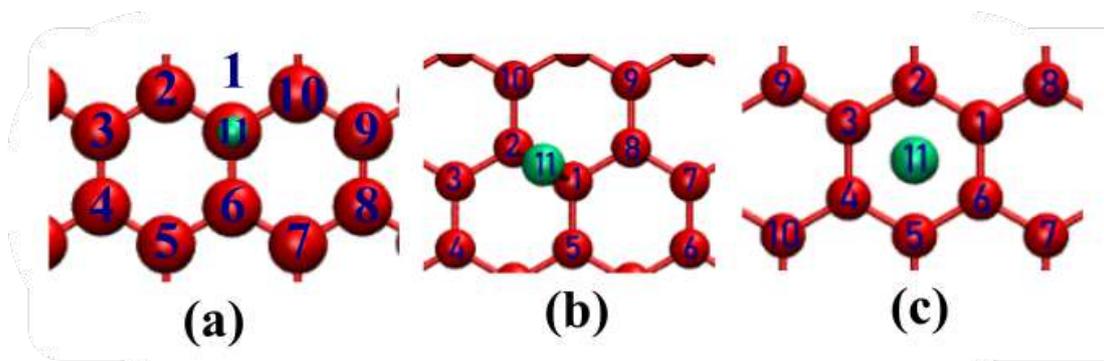


Figura 6.51: Numeração dos átomos da folha de grafeno com o átomo de lítio adsorvido na posição (a) *top*, (b) *bridge* e (c) *hollow*, para análise de carga, sendo que os átomos de carbono estão numerados de 1-10, na cor vermelha, e o átomo de lítio é o átomo número 11, na cor verde.

com os dois spins estudados, como os outros dois sistemas, com os sítios de adsorção *top* e *bridge*, apresentaram resultados semelhantes, estes se encontram nos anexos. A carga é a mesma em relação a variação de spin, portanto houve transferência de carga nos dois sistemas estudados. Além disso,

Tabela 6.11: Carga de Bader para a estrutura $C_{72}Rb(T)$, com spin igual a 0 e $\frac{1}{2}$.

Átomo	Uma Folha	Rb (S=0)	Rb (S=0)- Uma Folha	Rb (S= $\frac{1}{2}$)	Rb (S= $\frac{1}{2}$)- Uma Folha
1	-0,0943	-0,0881	0,0062	-0,0859	0,0084
2	0,0612	-0,0594	-0,1206	-0,0612	-0,1224
3	0,0135	-0,0298	-0,0433	-0,0291	-0,0426
4	-0,1036	-0,1385	-0,0349	-0,1417	-0,0381
5	0,0135	-0,0298	-0,0433	-0,0291	-0,0426
6	0,0612	-0,0594	-0,1206	-0,0612	-0,1224
7	-0,1047	-0,0704	0,0343	-0,0702	0,0345
8	0,0552	0,0188	-0,0364	0,0193	-0,0359
9	-0,0399	-0,0637	-0,0238	-0,0633	-0,0234
10	0,0374	0,0087	-0,0287	0,0078	-0,0296
11	-	0,9254	0,9254	0,9254	0,9254

os valores obtido se encontram próximos aos calculados através do método de Chan et al.⁵⁴. No caso do spin igual é a zero, houve a mudança do DOS, o que conferiu características metálicas ao sistema, contudo, quando o spin é igual a $\frac{1}{2}$, a estrutura consegue acomodar essa carga e manter o seu caráter de semicondutor de *gap* zero.

Os resultados obtidos com o rubídio apontam que a interação entre o metal e o substrato é forte, contudo mais fraca que a do lítio e do potássio, e considerando o tamanho do seu raio de van de Waals, esse metal não é indicado para intercalação entre folhas de grafeno, já que causaria uma deformação muito grande e, provavelmente, a quebra da planaridade e da estrutura de elétrons π conjugado, não sendo, portanto, um bom candidato para substituição do lítio em aplicações diversas, como em baterias e sensores, que incluem a intercalação em materiais parecidos com o grafeno.

Conclui-se através dos resultados energéticos, estruturais e eletrônicos obtidos com o rubídio que o sódio que foge da tendência esperada dentro da adsorção dos metais alcalinos no grafeno, já que o esperado seria que o lítio tivesse uma adsorção mais estável, seguido pelo sódio, potássio e por último o rubídio, porém a ordem de estabilidade na adsorção foi a seguinte: lítio>potássio>rubídio>sódio.

6.4 Adsorção de lítio, sódio e potássio na superfície e intercalação do lítio em duas folhas de grafeno

O estudo da adsorção do lítio, sódio e potássio na superfície das duas folhas de grafeno, tanto na configuração sobreposta (AA) quanto na deslocada (AB), se deu preferencialmente na posição *top*, no caso da adsorção do lítio, e na posição *hollow*, para o lítio, sódio e potássio. A posição *bridge* não foi analisada porque se mostrou muito instável, para qualquer um dos metais estudados. Para esse estudo, a energia de interação foi calculada segundo a seguinte equação:

$$E_{ads} = E_{X+Duasfolhas} - E_{DuasFolhas} - E_X \quad (6.3)$$

em que E_{ads} é a energia de adsorção do sistema, $E_{X+Duasfolhas}$ é a energia do sistema com o metal adsorvido, $E_{DuasFolhas}$, é energia das duas folhas e E_X é a energia do metal. Todos os valores estão em eV.

No caso dos metais alcalinos adsorvido na superfície das duas folhas, também foram estudadas as duas configurações e foram analisados determinados parâmetros estruturais, como: altura (A), distância média entre as folhas de grafeno (d_{istmed}), que é a diferença entre a média das posições na coordenada z dos átomos de carbono da folha da parte superior e a média das posições na coordenada z dos átomos de carbono na folha de grafeno da parte inferior, e distorção (B), em relação a folha de grafeno da parte superior e da parte inferior, no caso dos metais alcalinos no meio das duas folhas foram analisados os seguintes parâmetros estruturais: altura (A), distância entre o átomo de carbono mais próximo (d_{ist}), tanto da folha da parte superior quanto da folha da parte inferior, e distorção (D), também em relação a folha de grafeno da parte superior e da parte inferior.

As representações do lítio adsorvido na posição *hollow* na superfície das duas folhas na configuração deslocada está na Figura 6.52 (a) e (a), e a representação do lítio no meio das duas folhas, apenas na configuração deslocada, já que a sobreposta se mostrou instável, está na Figura 6.53 (a) e (a). Os resultados estão presentes nas Tabelas 6.12-6.14.

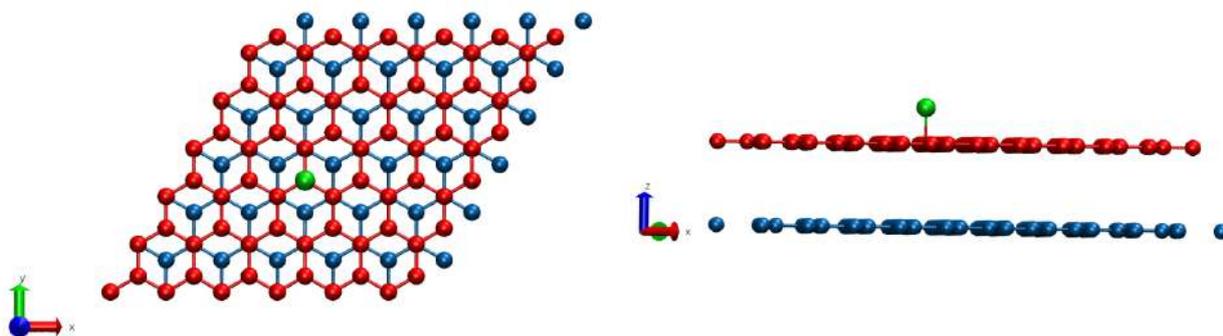


Figura 6.52: Representação da adsorção do lítio na superfície formada pelas duas folhas de grafeno, na configuração deslocada, em duas perspectivas diferentes (a) e (b). Os átomos de carbono estão representados em vermelho e azul para melhor visualização, e o átomo de lítio está em verde.

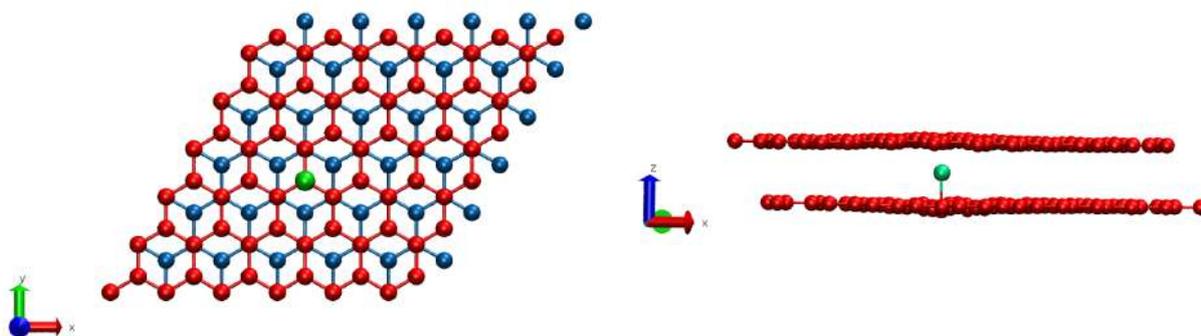


Figura 6.53: Representação da intercalação do lítio no meio das duas folhas, na configuração deslocada, em duas perspectivas diferentes (a) e (b). Os átomos de carbono estão representados em vermelho e azul para melhor visualização, e o átomo de lítio está em verde.

A investigação da adsorção de metais alcalinos em folhas de grafeno, independente da quantidade, é incomum na literatura, já que o foco é a intercalação desses metais em duas folhas de grafeno ou mais, tentando simular o grafite, já que esses são os materiais de maior interesse para aplicação em baterias, contudo a adsorção na superfície das duas folhas pode ser como comparação para quando for estudada a intercalação e fornecer dados sobre a interação entre os metais alcalinos e uma folha de grafeno. O único metal que se mostrou estável na posição *top* foi o lítio, com spin igual a zero, sendo

Tabela 6.12: Propriedades energéticas e estruturais dos sistemas para as posições, T e H , de duas folhas de grafeno, na configuração deslocada, com lítio, sódio ou potássio adsorvido na superfície. As propriedades listadas são a energia de adsorção (E_{ads}), altura (A), distância média entre as folhas (d_{istmed}) e distorção (D).

$C_{144}X$ (Deslocada)		Esquema Computacional			
Spin/ Sistema	Local da adsorção	PBE			
		E_{ads}	A	d_{istmed}	D
S= 0 $C_{144}Li$	T	-2,64	1,93	4,02	Cima: 0,006 Baixo: 0,0009
S = $\frac{1}{2}$ $C_{144}Li$	T	Instável	Instável	Instável	Instável
S= 0 $C_{144}Li$	H	-3,38	1,80	3,83	Cima: 0,0076 Baixo: 0,0021
S = $\frac{1}{2}$ $C_{144}Li$	H	-3,02	1,73	3,85	Cima: 0,008 Baixo: 0,0026
S= 0 $C_{144}Na$	H	-2,76	2,20	4,02	Cima: 0,0043 Baixo: 0,0005
S = $\frac{1}{2}$ $C_{144}Na$	H	-2,57	2,20	4,01	Cima: 0,0046 Baixo: 0,0006
S=0 $C_{144}K$	H	-3,28	2,67	4,03	Cima: 0,0097 Baixo: 0,0089
S= $\frac{1}{2}$ $C_{144}K$	H	-3,08	2,67	4,02	Cima: 0,0097 Baixo: 0,0097

que com spin igual a $\frac{1}{2}$ esse sistema não foi estável. O sódio e o potássio foram estáveis apenas na posição *hollow*, sendo que tanto o lítio, quanto o sódio e o potássio se mostraram mais estáveis com spin igual a zero.

Yang et al.¹⁰⁵ analisaram a adsorção e intercalação do sódio em duas folhas de grafeno, com uma célula unitária de 3x3, e obtiveram que comparando a intercalação do sódio com a adsorção na super-

Tabela 6.13: Propriedades energéticas e estruturais dos sistemas para as posições, T e H , de duas folhas de grafeno, na configuração sobreposta, com lítio adsorvido na superfície. As propriedades listadas são a energia de adsorção (E_{ads}), altura (A), distância média entre as folhas (d_{istmed}) e distorção (D).

$C_{144}Li$ (Sobreposta)		Esquema Computacional			
Sistema	Local da adsorção	PBE			
		E_{ads}	A	d_{istmed}	D
S= 0	T	-1,88	1,88	4,04	Cima: 0,006 Baixo: 0,0023
$S = \frac{1}{2}$	T	-2,09	1,92	4,06	Cima: 0,0071 Baixo: 0,003
S= 0	H	-2,34	1,72	4,09	Cima: 0,0055 Baixo: 0,0036
$S = \frac{1}{2}$	H	-1,97	1,72	4,09	Cima: 0,0055 Baixo: 0,0036

Tabela 6.14: Propriedades energéticas e estruturais dos sistemas com o lítio intercalado no meio das duas folhas, na configuração deslocada. As propriedades listadas são a energia de adsorção (E_{ads}), altura (A), distância média entre as folhas (d_{istmed}) e distorção (D).

$C_{144}Li$ Duas Folhas (Deslocada) - Intercalação				
Esquema Computacional	Propriedades			
	E_{ads}	A	d_{ist}	D
PBE	-2,96	Cima: 1,80 Baixo: 2,03	Cima: 1,65 Baixo: 1,77	Cima: 0,15 Baixo: 0,060
PBE+DFT-D2	-2,54	Cima: 1,80 Baixo: 2,03	Cima: 1,65 Baixo: 1,77	Cima: 0,15 Baixo: 0,060
PBE+DFT-D3-BJ	-1,99	Cima: 1,75 Baixo: 2,03	Cima: 1,65 Baixo: 1,77	Cima: 0,12 Baixo: 0,060

fície, a intercalação é mais estável, o que está de acordo com resultados obtidos nesse trabalho. Tanto o lítio quanto o potássio mantiveram a tendência de serem mais estáveis, tendência esperada já que os dois metais são mais estáveis que o sódio na superfície de uma folha de grafeno, que o sódio. Os parâmetros estruturais mostram que quanto maior o átomo, maior será a deformação causada tanto na folha superior quanto na folha inferior, e que a distância do átomo de carbono mais próximo também depende do tamanho do átomo, contudo chama a atenção que a distorção causada pelo átomo de sódio é menor do que a causa pelo lítio e potássio, sendo que o esperado era que a distorção seguisse a tendência do menor átomo para o maior átomo (lítio < sódio < potássio). Essa baixa distorção do sódio indica que a interação entre o metal e o substrato é baixa, já que a distorção depende tanto da interação quanto do tamanho do átomo, e, portanto o sódio distorce menos a estrutura porque interage fracamente com esta.

O estudo da intercalação foi feito apenas com o lítio, já que o único metal que se mostrou estável, sendo que a estrutura mais estável foi obtida com o funcional PBE, sem a utilização de correção, isso demonstra que as interações de van der Waals, descrita através das correções DFT-D acrescentadas ao funcional PBE, que foram fundamentais para resultados mais próximos dos experimentais com o estudo das duas folhas de grafeno sem funcionalização, não tem um papel decisivo na intercalação do lítio entre as duas folhas de grafeno.

A intercalação de metais alcalinos, X-GICs, no meio de duas ou mais folhas de grafeno tem um extenso estudo na literatura por causa da sua aplicação em baterias e sensores eletroquímicos. Lenchuk et al.⁶⁰ estudou um sistema similar ao nosso, com uma célula unitária 6x6, com um átomo intercalado no meio, obtendo que os sistemas Li-GICs e K-GICs são estáveis em comparação ao *bulk*, com uma formação favorecida termodinamicamente, e o sistema Na-GICs não é estável em comparação ao *bulk* metálico, concluindo que o lítio foge a tendência encontrada entre os metais alcalinos, apresentando uma ligação com caráter covalente, e não o sódio. Moriwake et al.⁶² concentraram em investigar apenas por que o sódio é instável, estudando os seguintes sistemas: LiC_6 , LiC_8 , KC_8 , KC_6 , NaC_6 e NaC_8 , e obteve que o sódio foi instável em todos os casos estudados, o que levou Moriwake et al.⁶² a chegar na mesma conclusão que Lenchuk et al.⁶⁰.

Considerando que o tamanho da célula unitária neste trabalho é maior do que as dos estudos citados acima e que a energia de interação não é comparada ao *bulk*, a instabilidade do sódio pode ser atribuída a célula unitária maior, que não permite a interação com outros átomos de sódio próximos, como aconteceria se fosse utilizada uma célula unitária menor. Outro estudo interessante foi o feito por Wang et al.¹⁰⁶, que analisou a formação de X-GICs, compostos por lítio, sódio e potássio, através da aplicação dos funcionais da família vdW-DF, obtendo que os compostos formados por Li e K foram estáveis, o que está de acordo com os dados experimentais, além da intercalação mudar o nível de Fermi, já que a ligação entre o metal e o substrato é caracterizada pela completa transferência de carga do metal para o substrato, além disso conclui que a energia ganha devido à transferência de carga no caso dos compostos formados por sódio não é suficiente para causar uma entalpia exotérmica para formação do Na-GIC.

Para visualização de como fica o perfil energético dos sistemas foram feitas análises com a função de localização dos elétrons (ELF), presente nas Figuras 6.54-6.61 e densidade de estados (DOS), presente nas Figuras 6.62 e 6.63. Todas as análises foram feitas com o funcional PBE com a estrutura otimizada com esse funcional.

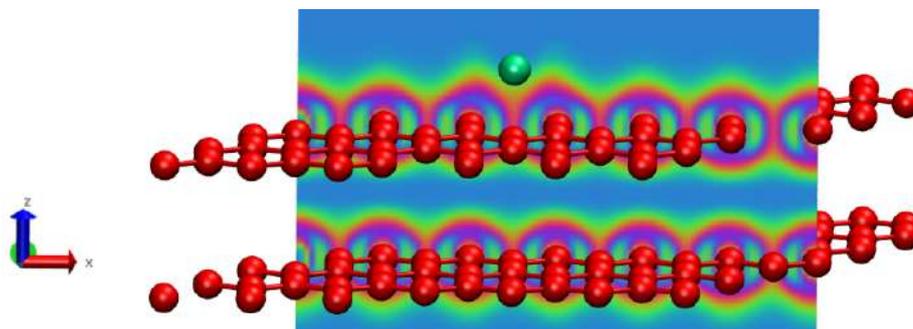


Figura 6.54: ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de lítio na posição *hollow* adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

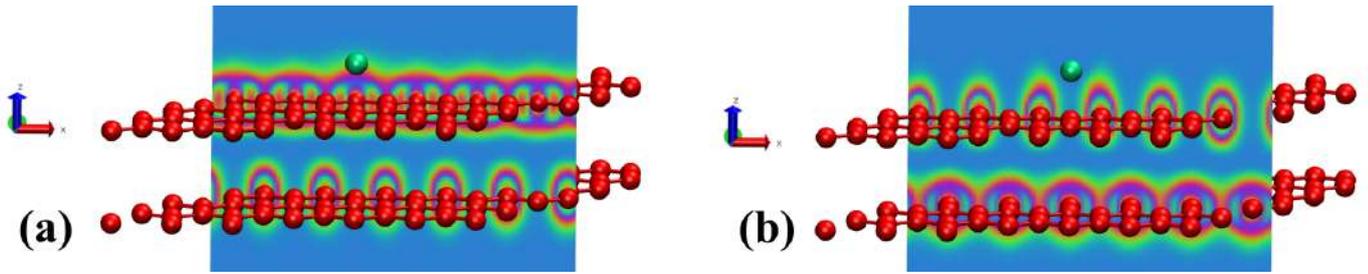


Figura 6.55: ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de lítio na posição *hollow* adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes **(a)** e **(b)**. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

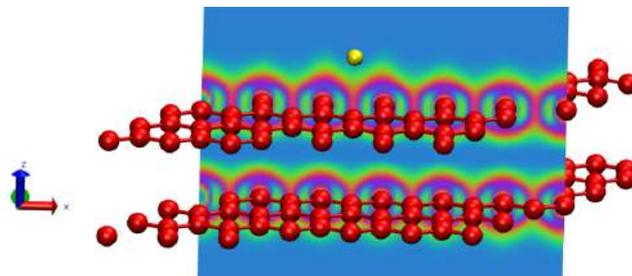


Figura 6.56: ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de sódio na posição *hollow* adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

A análise do ELF nas figuras acima indica que os elétrons permaneceram concentrados nas ligações carbono-carbono e que não há densidade eletrônica entre o metal e o substrato, o que indica que a ligação é predominantemente de características iônica. No caso do sódio, nota-se que não há a nuvem eletrônica acima do metal, que estava presente nos sistemas analisados com as duas folhas de grafeno. Os resultados obtidos com spin igual a $\frac{1}{2}$, por isso estão presentes nos anexos.

Os resultados presente nas figuras acima indicam que não houve mudança significativa na ELF em relação a uma folha de grafeno, portanto o acréscimo de uma segunda folha não fez diferença no

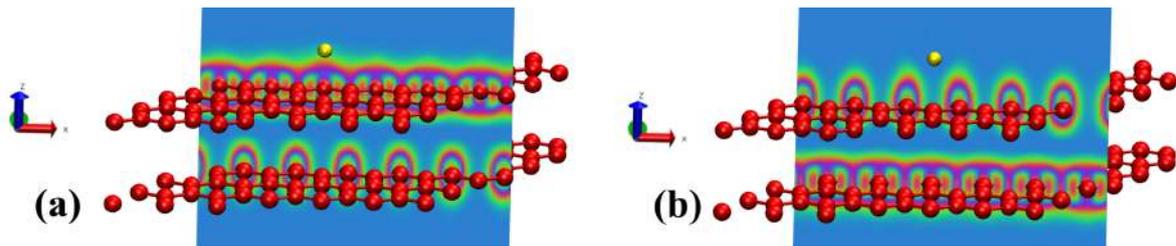


Figura 6.57: ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de sódio na posição *hollow* adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo *y* realizado em duas posições diferentes **(a)** e **(b)**. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

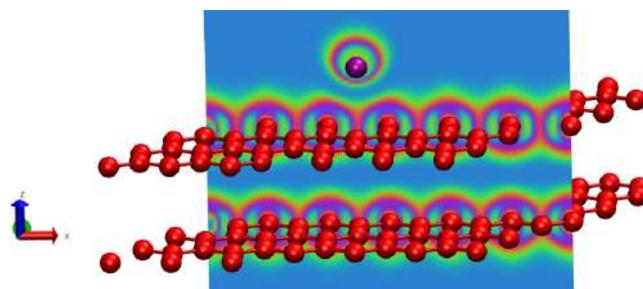


Figura 6.58: ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de potássio na posição *hollow* adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo *y*. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.

perfil energético. Além disso, a adsorção do metal na superfície não muda significativamente o padrão das duas folhas de grafeno, para o padrão em que os elétrons ficam localizados no meio do hexágono formado pelos átomos de carbono, na folha de grafeno inferior, os elétrons ficam localizados sobre os átomos de carbono, Figuras 6.55 (a), figura 6.57 (a) e figura 6.59 (a). Quando na folha superior há o padrão que em que a densidade eletrônica fica localizada nos átomos de carbono, na folha inferior o padrão é o formado quando a densidade eletrônica fica localizada no meio do hexágono formado pelos átomos de carbono, Figuras 6.55 (b), figura 6.57 (b) e figura 6.59 (b). Já o padrão obtido quando o corte é feito no meio das duas folhas de grafeno não é igual aos das duas folhas sem os

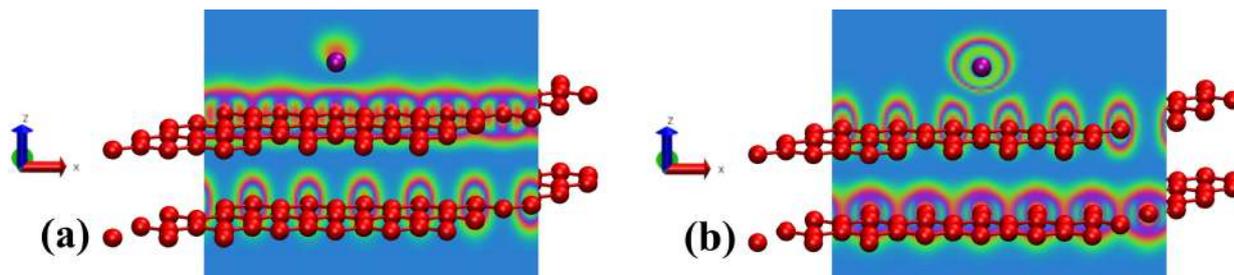


Figura 6.59: ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de potássio na posição *hollow* adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.

metais, porque há um deslocamento da densidade eletrônica nos átomos da folha superior, em direção ao metal, contudo, esse deslocamento não é o suficiente para alterar o padrão obtidos na folha de grafeno inferior.

No caso do sódio, não há a presença da nuvem eletrônica ou a presença de uma densidade eletrônica próxima do átomo, como acontece na adsorção do potássio, sendo que o ELF obtido é semelhante ao do lítio. Como os resultados obtidos com spin igual a $\frac{1}{2}$ foram semelhantes aos apresentados, eles se encontram nos anexos. Nas Figura 6.60 e 6.61 estão o ELF da intercalação do lítio nas duas folhas.

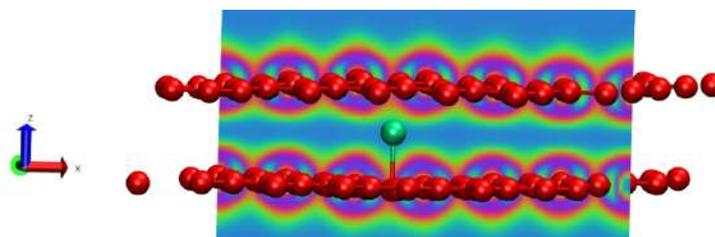


Figura 6.60: ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de lítio intercalado no meio das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

As imagens do ELF do lítio intercalado no meio das duas folhas não altera o padrão obtidos

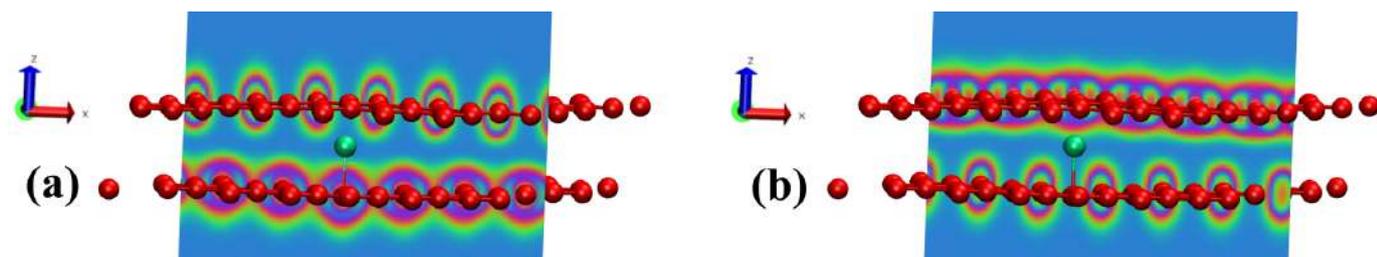


Figura 6.61: ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de lítio intercalado no meio das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes **(a)** e **(b)**. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

com as duas folhas de grafeno deslocada (AB). Primeiramente, na Figura 6.61 (a), o padrão obtido na folha superior é o padrão em que a densidade eletrônica se encontra sob os átomos de carbono e o padrão obtido na folha inferior é o padrão em que a densidade eletrônica se encontra no meio do hexágono formado pelos átomos de carbono. Na Figura 6.61 (b), o padrão na folha de grafeno superior é o padrão formado pela densidade eletrônica que se encontra no meio do hexágono formado pelos átomos de carbono e o padrão da folha inferior é o padrão em que a densidade eletrônica se encontra em cima dos átomos de carbono, sendo que nas Figuras 6.61 (a) e (b) o padrão obtido é o mesmo de uma folha de grafeno sem nenhum metal ou com o átomo de lítio adsorvido na superfície, sendo que a única diferença é estrutural, já que a intercalação do lítio distorce mais as duas folhas do que a adsorção. A Figura 6.60 mostra que o padrão no meio das folhas de grafeno deslocada (AB) é mantido, já que não há um deslocamento na direção do metal, que está intercalado no meio das duas folhas.

Já o padrão obtido quando o corte é feito no meio das duas folhas de grafeno não é igual aos das duas folhas sem os metais, Figuras 6.7 -6.9, porque há um deslocamento da densidade eletrônica nos átomos da folha superior, em direção ao metal, contudo, esse deslocamento não é o suficiente para alterar o padrão obtidos na folha de grafeno inferior. O DOS do lítio adsorvido na superfície das duas folhas ou intercalado estão presentes nas Figuras 6.62 e 6.63.

Analisando os DOS na Figura 6.62, vemos que não há alteração no perfil geral e que quando o

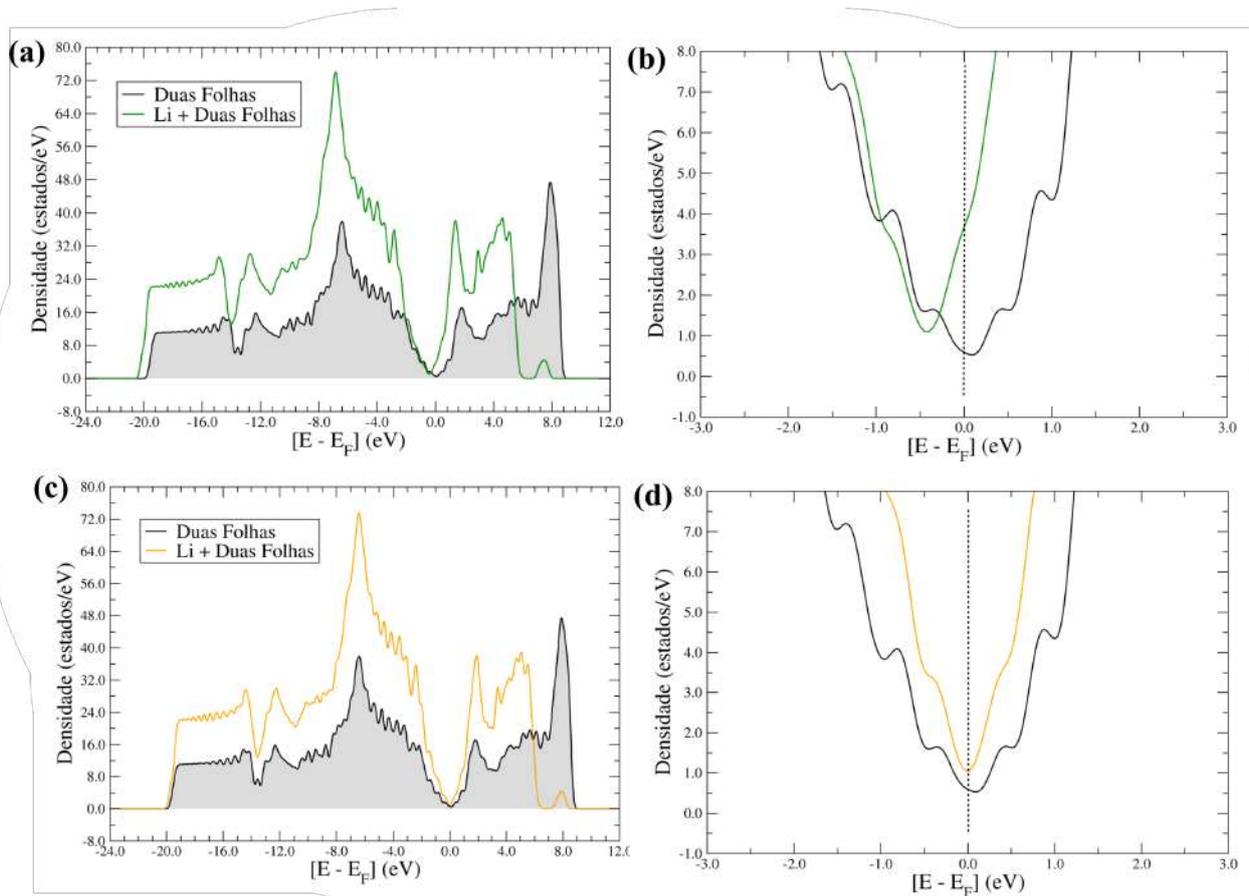


Figura 6.62: (a) e (b) DOS do modelo $C_{144}Li(H)$, na superfície das duas folhas, na configura deslocada, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{144}Li(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, a configura deslocada, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

spin é igual a zero há a mudança no nível de Fermi para valores negativos, o que indica que houve transferência de carga do metal para o substrato, conferindo características metálicas ao sistema, e quando o spin é igual a $\frac{1}{2}$, não ocorre essa mudança no nível de Fermi, ele permanece em 0 eV, portanto, o grafeno continua sendo um semiconductor de *gap* zero. O perfil geral do DOS, em todos os casos, permaneceu inalterado, sendo para o sódio e potássio os resultados foram semelhantes e se

encontram nos anexos, o que indica uma ligação de característica iônica entre o grafeno e o metal. Na Figura 6.63 (a) e (b) estão presentes a análise do DOS para a intercalação do lítio entre duas folhas de grafeno, (do inglês, *bilayer graphene* - BLG).

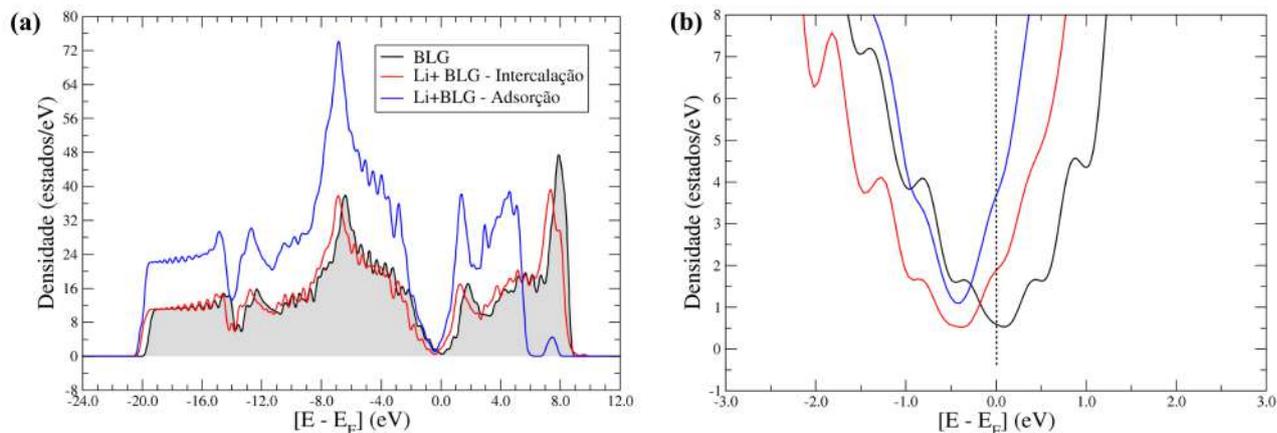


Figura 6.63: (a) DOS do sistema $C_{144}Li(H)$, intercalado no meio das duas folhas de grafeno, na configuração deslocada, comparado com duas folhas de grafeno (BLG) e com a adsorção do lítio na superfície das duas folhas de grafeno, na configuração deslocada e (b) DOS do sistema $C_{144}Li(H)$, intercalado no meio das duas folhas de grafeno, na configuração deslocada, comparado com duas folhas de grafeno (BLG) e com a adsorção do lítio na superfície das duas folhas de grafeno, na configuração deslocada, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi e todos os sistemas têm o spin igual a zero.

Na Figura 6.63 (a) é possível visualizar a diferença no DOS da adsorção e intercalação do lítio nas duas folhas, com a configuração deslocada (AB), em relação às duas folhas de grafeno sem o metal. Primeiramente, o DOS da intercalação é quase idêntico ao DOS da BLG, não mostrando alterações significativas, além da alteração do nível de Fermi, mostrando que o lítio transferiu carga para o substrato, e, portanto, terá características metálicas em vez de características de um semicondutor de *gap* zero, que é o perfil eletrônico das duas folhas de grafeno sem funcionalização, com apenas uma aproximação das bandas de condução e valência em relação a uma folha de grafeno, o que era

esperado, já que no grafite, que é a junção de múltiplas folha de grafeno, não há *gap* entre as bandas de valência e condução. Além disso, o sistema com a intercalação apresenta o mesmo perfil que as duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB) na região entre 7-9 eV, que está ausente no sistema onde o lítio foi adsorvido.

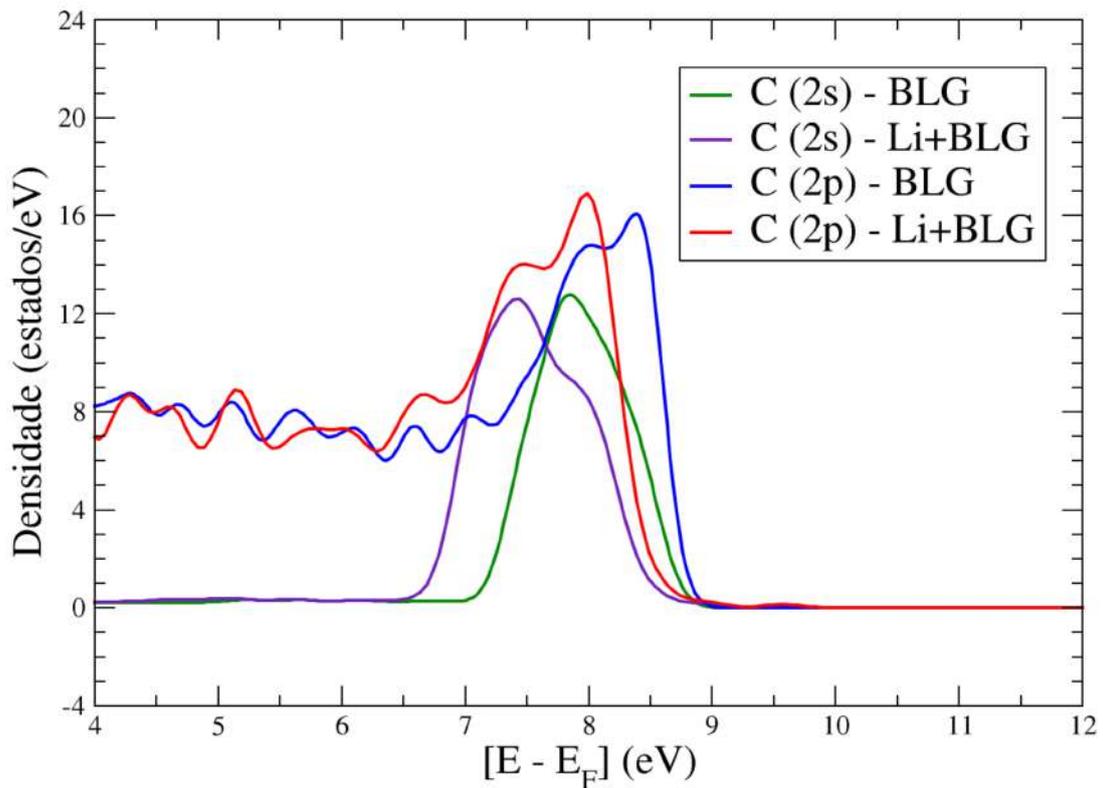


Figura 6.64: Comparação entre o DOS de duas folhas (BLG) ,na configuração deslocada, com a estrutura com o lítio intercalado nas duas folhas (BLG), na configuração deslocada.

O DOS parcial dos dois sistemas, as duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB) e a intercalação do lítio nas duas folhas na configuração deslocada (AB), presente na Figura 6.63 (b), são iguais na região de 4-12 eV, a única diferença é a deslocamento da estrutura em torno de -1 eV, provocado pela transferência de carga do metal para o substrato. Portanto, a proporção dos orbitais S/P calculados para duas folhas de grafeno deslocada (AB), 0,66, se mantém, e, portanto, como há uma baixa distorção do sistema, na quarta decimal apesar da intercalação do lítio, há uma hibridização parcial dos orbitais do grafeno de sp^2 para sp^3 , que também ocorreu com as duas folhas de grafeno sem funcionalização.

Os resultados obtidos apontam que o lítio tem uma interação muito mais forte que os outros

metais analisados, sódio e potássio, aliado a isso a pouca distorção que ele provoca nas duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), é difícil substituir esse metal em sistemas X-GICs, sendo o substituto mais propício o potássio, que tem uma interação forte, porém distorce mais a estrutura.

7 Conclusão

Primeiramente foram estudados os sistemas de uma e duas folhas de grafeno, para validação da metodologia e como forma de comparar os resultados obtidos quando há a modificação da estrutura. No caso de uma folha, preliminarmente, foi necessário a escolha de uma célula unitária central, para que não haja interação entre as projeções e que também apresentem um custo computacional em conta, sendo que o tamanho escolhido foi de 36UC, com 72 átomos de carbono. Após houve a otimização da estrutura com diferentes funcionais, dos quais todos mantiveram a estrutura planar característica do grafeno.

Com o sistema de duas folhas, os funcionais pertencentes à família vdW-DF, não descreveu corretamente as distâncias entre as duas folhas, porém apresentou energias de interações próximas com os resultados experimentais, com o funcional PBE e as correções utilizadas, DFT-D2 e DFT-D3-BJ, obteve-se resultados próximos dos experimentais, tanto energeticamente quanto estruturalmente. Portanto, utilizou-se o funcional PBE, como forma de comparação, e as correções DFT-D2 e DFT-D3-BJ no restante do trabalho. Os resultados das duas folhas de grafeno apontam para uma estabilidade maior da configura descolada, um perfil eletrônico similar ao do grafeno, semicondutor de gap zero, e uma diferença de proporção dos orbitais s e p na região do DOS entre 7-9 eV, que aponta que há uma hibridação parcial dos orbitais de carbono da configuração deslocada, de sp^2 para sp^3 .

No segundo momento desse trabalho foi realizada uma análise da adsorção de lítio, sódio potássio e rubídio na superfície de uma folha de grafeno. Diferentes sítios de adsorção foram analisados no caso do lítio, sódio e potássio, já que o rubídio se mostrou estável em apenas um sítio, além da variação de spin, igual a zero e a $\frac{1}{2}$, em todos os sistemas analisados. Os resultados energéticos e estruturais indicaram que o sítio mais estável é o *hollow*, onde o átomo de lítio fica coordenado a um número maior de carbonos que nos outros sítios, o que explica porquê desse sítio ser mais estável. Em relação à estrutura eletrônica os quatro metais apresentaram comportamentos similares frente a variação de spin, no caso do spin igual a zero, ocorre uma mudança no nível de Fermi, o que dá

características metálicas ao sistema e indica que há uma ligação iônica entre o metal e o substrato, o que não acontece quando o spin $\frac{1}{2}$, o sistema mantém o nível de Fermi em 0 eV, e portanto, é um semiconductor de gap zero igual ao grafeno pristine, sendo que há transferência de carga, porém o substrato consegue acomodar a carga sem que aja mudança no perfil eletrônico.

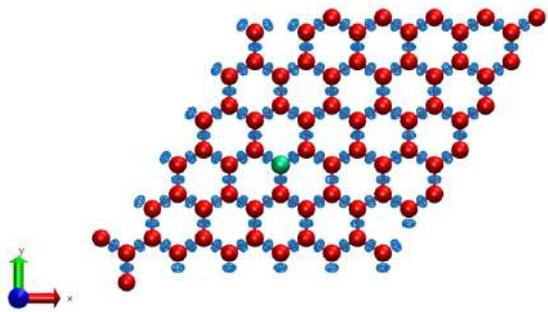
Por último, foi feito um estudo da adsorção do sódio, lítio e potássio na superfície de duas folhas de grafeno e a intercalação do lítio nas duas folhas. A adsorção do lítio se mostrou mais estável que os outros dois metais, sendo que em todos os sistemas, quando o spin foi igual a zero, houve mudança no nível de Fermi, o que mudou o caráter de estrutura, mudança que não ocorre quando spin igual a $\frac{1}{2}$, seguindo o mesmo padrão de uma folha de grafeno. A intercalação do lítio em duas folhas, na configuração deslocada, não alterou o perfil geral eletrônico, havendo apenas a mudança do nível de Fermi para a banda de condução, o que chamou a atenção nessa estrutura foi que a proporção entre os orbitais s e p do carbono entre 7-9 eV foi mantida e houve uma pequena distorção na planaridade das folhas, portanto, há uma de hibridização parcial nos átomos de carbono de sp^2 para sp^3 .

Com as informações obtidas, conclui-se que o sódio que foge da tendência apresentada dentro da tabela periódica, já que uma menor distorção da estrutura acompanhada da transferência de carga é que governa a interação entre os metais alcalinos e o grafeno. O lítio apresenta a maior interação, seguido pelo potássio, rubídio e o por último o sódio, sendo que o esperado era que o sódio estivesse entre o lítio e o potássio, contudo, apesar da transferência de carga está dentro dos padrões dos outros metais alcalinos, entre 1 eV, a presença de uma nuvem repulsiva acima do sódio, da subdivisão que acontece nos orbitais s próximos ao nível de Fermi, que indicam que a ocupação destes orbitais é diferente do que acontece nos outros metais alcalinos e os menores valores obtidos com as cargas de Bader, indicam que a transferência de carga não ocorre da mesma maneira para o sódio, e, portanto, não compensa a baixa contribuição energética da distorção que o metal, gerando uma energia de interação mais fraca que o esperado. Considerando esses resultados, conclui-se que o potássio é o substituto mais adequado para o lítio em aplicações, como baterias e sensores, já que apresenta uma interação na ordem de grandeza do lítio e tem alta abundância na superfície terrestre.

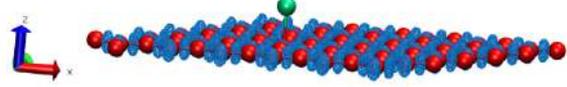
Conclui-se que o uso de ferramentas computacionais se apresentam com uma alternativa viável e

confiável para o estudo do grafeno e seus derivados, além de apresentar resultados que são de difícil visualização no âmbito experimental, possibilitando que haja um intercâmbio de informação entre o âmbito experimental e teórico, com o intuito de aumentar o escopo de aplicações desses materiais.

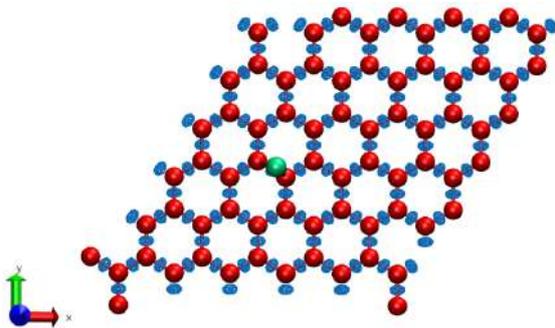
8 Anexos



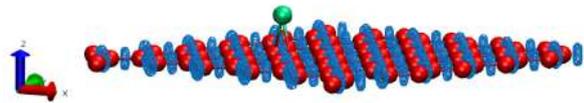
(a) ELF do sistema $C_{72}Li(T)$.



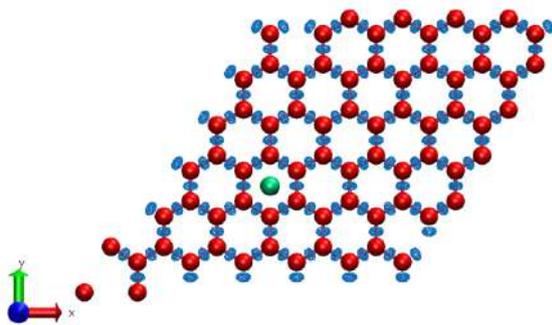
(b) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}Li(T)$.



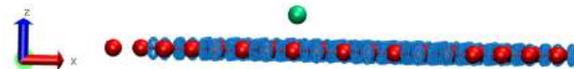
(c) ELF do sistema $C_{72}Li(B)$.



(d) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}Li(B)$.

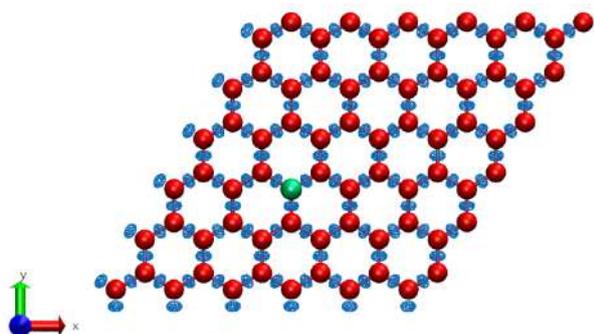


(e) ELF do sistema $C_{72}Li(H)$.

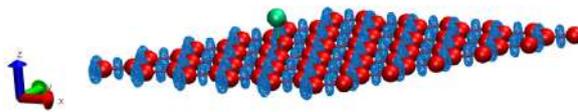


(f) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}Li(H)$.

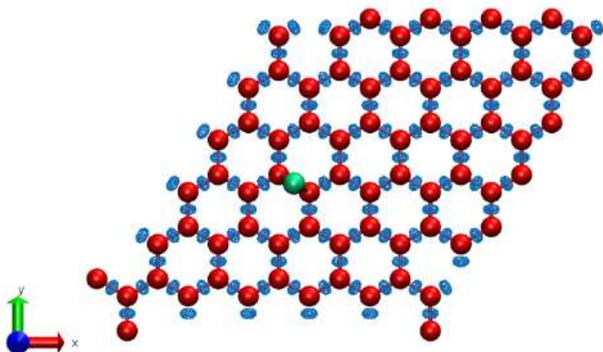
Figura 8.1: Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a zero. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.



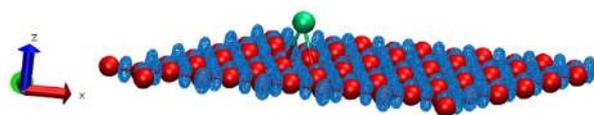
(a) ELF do sistema $C_{72}Li(T)$.



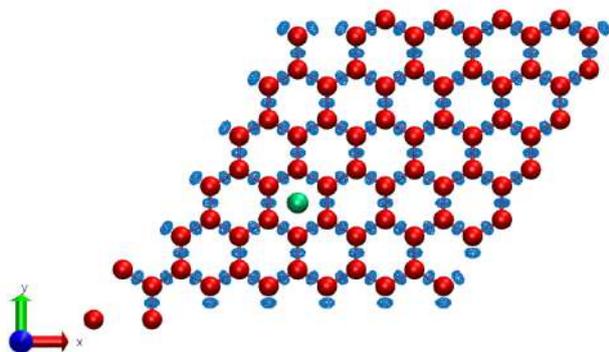
(b) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}Li(T)$.



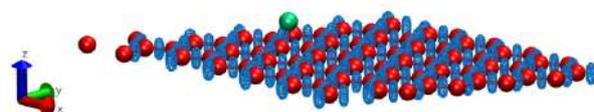
(c) ELF do sistema $C_{72}Li(B)$.



(d) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}Li(B)$.



(e) ELF do sistema $C_{72}Li(H)$.



(f) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}Li(H)$.

Figura 8.2: Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a $\frac{1}{2}$. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

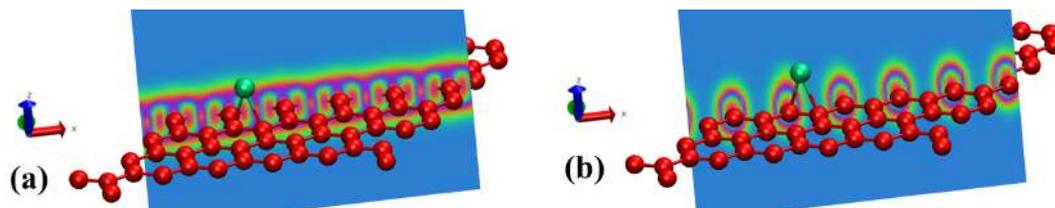


Figura 8.3: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de lítio adsorvido na posição *bridge* com corte de volume na direção do eixo *y* realizado em duas posições diferentes **(a)** e **(b)**. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

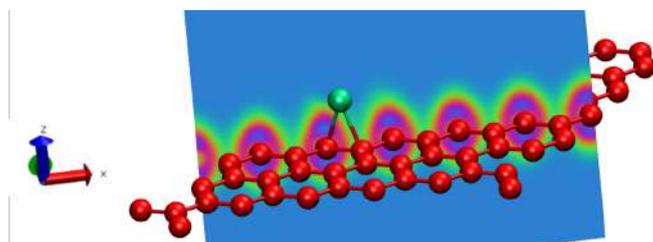


Figura 8.4: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de lítio na posição *bridge* adsorvido com corte de volume na direção do eixo *y*. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

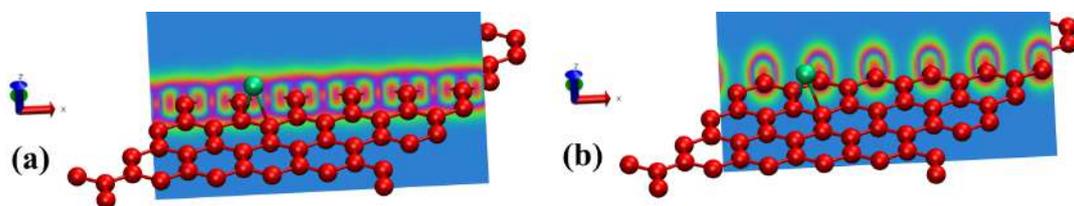


Figura 8.5: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de lítio adsorvido na posição *bridge* com corte de volume na direção do eixo *y* realizado em duas posições diferentes **(a)** e **(b)**. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

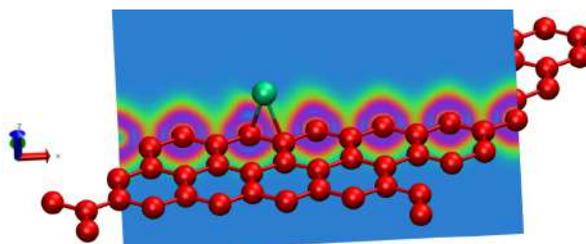


Figura 8.6: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de lítio na posição *bridge* adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

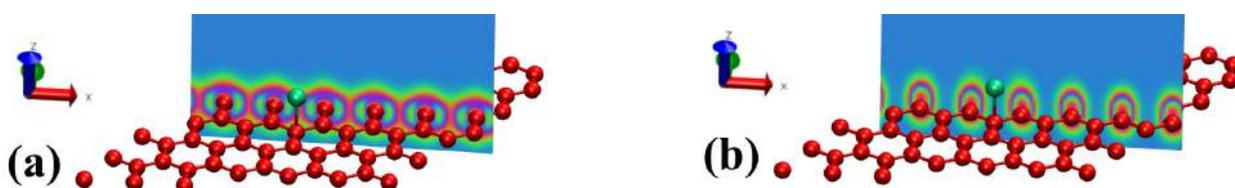


Figura 8.7: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de lítio adsorvido na posição *top* com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

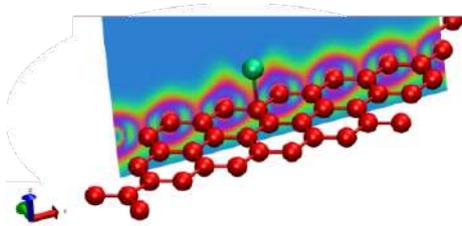


Figura 8.8: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de lítio na posição *top* adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

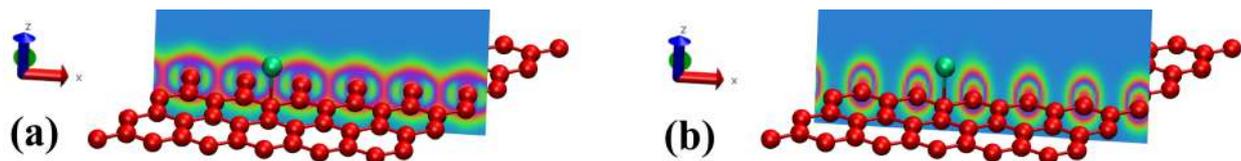


Figura 8.9: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de lítio adsorvido na posição *top* com corte de volume na direção do eixo *y* e realizado em duas posições diferentes **(a)** e **(b)**. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

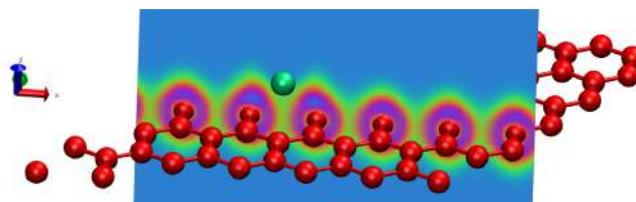


Figura 8.10: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de lítio na posição *top* adsorvido com corte de volume na direção do eixo *y*. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

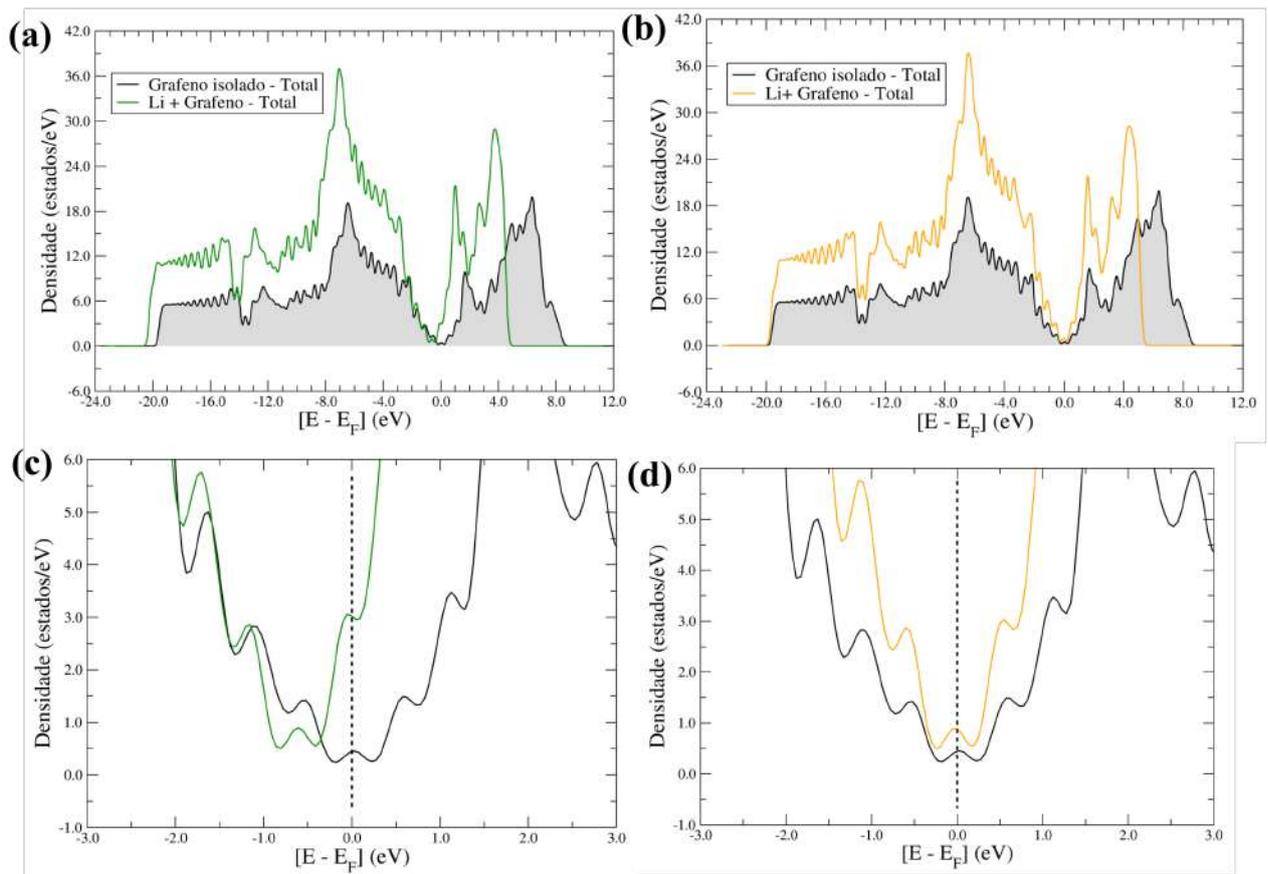


Figura 8.11: (a) e (b) DOS do modelo $C_{72}Li(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}Li(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

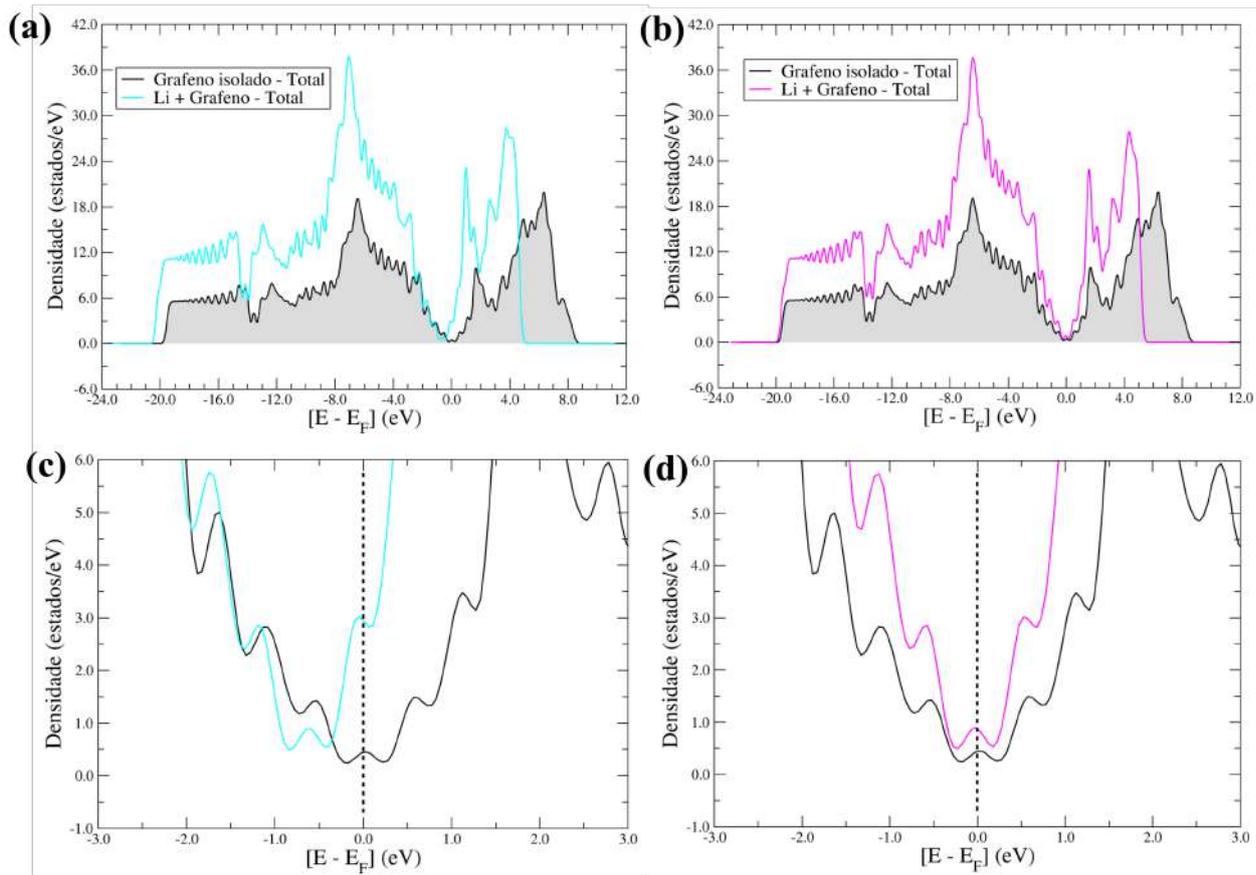


Figura 8.12: (a) e (b) DOS do modelo $C_{72}Li(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}Li(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

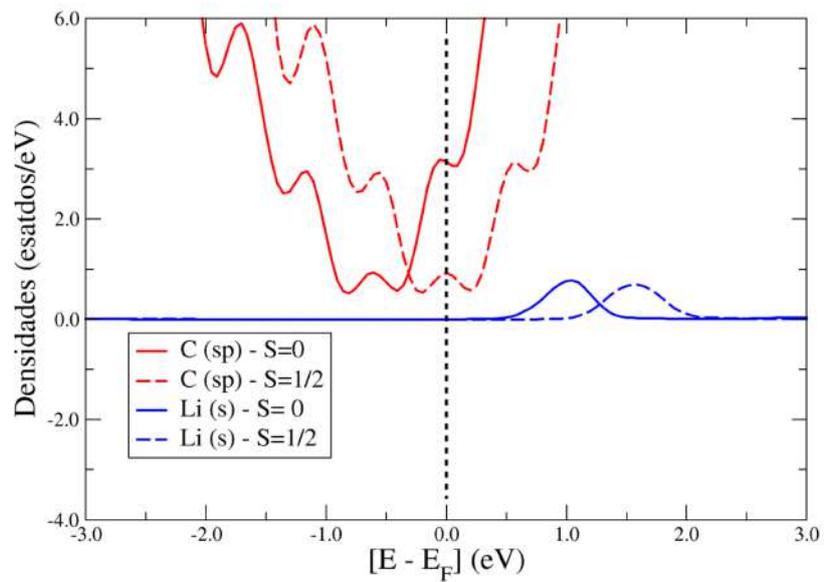


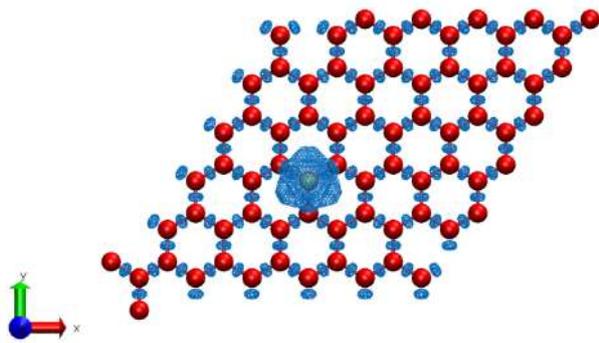
Figura 8.13: PDOS do sistema $C_{72}Li(T)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

Tabela 8.1: Carga de Bader para a estrutura $C_{72}Li$ (T), com spin igual a 0 e $\frac{1}{2}$.

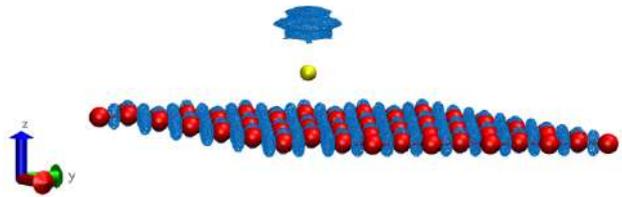
Átomo	Uma Folha	Li (S=0)	Li (S=0)- Uma Folha	Li (S= $\frac{1}{2}$)	Li (S= $\frac{1}{2}$)- Uma Folha
1	-0,0943	-0,2137	-0,1194	-0,2345	-0,1402
2	0,0612	-0,157	-0,2182	-0,0621	-0,1233
3	0,0135	-0,0106	-0,0241	-0,0201	-0,0336
4	-0,1036	-0,0586	0,045	-0,1126	-0,0090
5	0,0135	-0,0106	-0,0241	-0,0201	-0,0336
6	0,0612	-0,157	-0,2182	-0,0621	-0,1233
7	-0,1047	-0,0818	0,0229	-0,0897	0,0150
8	0,0429	0,0525	0,0096	0,0265	-0,0164
9	0,0755	-0,0815	-0,157	0,0341	-0,0414
10	0,0552	-0,1244	-0,1796	-0,0632	-0,1184
11	-	0,9849	0,9849	0,9845	0,9845

Tabela 8.2: Carga de Bader para a estrutura $C_{72}Li$ (B), com spin igual a 0 e $\frac{1}{2}$.

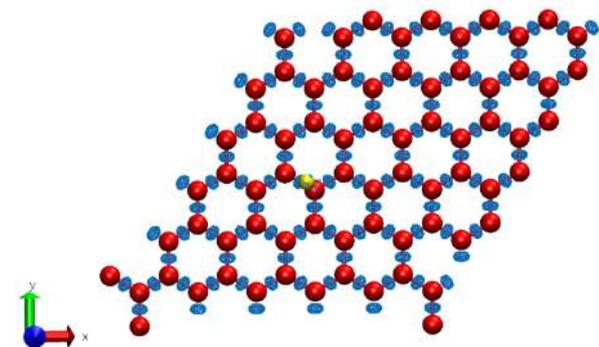
Átomo	Uma Folha	Li (S=0)	Li (S=0)- Uma Folha	Li (S= $\frac{1}{2}$)	Li (S= $\frac{1}{2}$)- Uma Folha
1	-0,0943	-0,1899	-0,0956	-0,1915	-0,0972
2	0,0612	-0,1656	-0,2268	-0,1667	-0,2279
3	0,0135	-0,0557	-0,0692	-0,0541	-0,0676
4	-0,1036	-0,099	0,0046	-0,1006	0,003
5	0,0612	-0,033	-0,0942	-0,0336	-0,0948
6	0,0429	0,031	-0,0119	0,0311	-0,0118
7	0,0755	0,0629	-0,0126	0,0626	-0,0129
8	0,0552	-0,0236	-0,0788	-0,0238	-0,079
9	0,0755	-0,0142	-0,0897	-0,0141	-0,0896
10	-0,1047	-0,0932	0,0115	-0,0932	0,0115
11	-	0,986	0,986	0,9855	0,9855



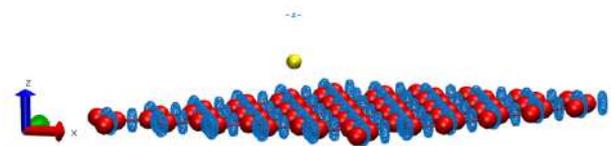
(a) ELF do sistema $C_{72}Na(T)$.



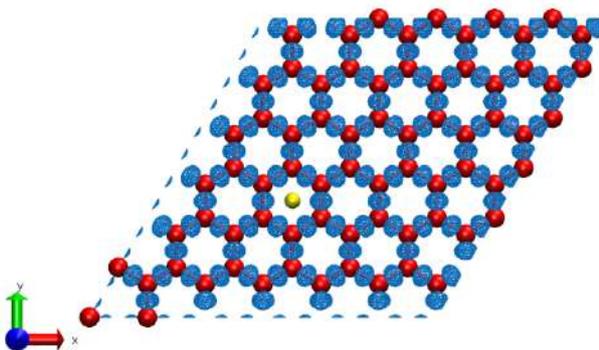
(b) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}Na(T)$.



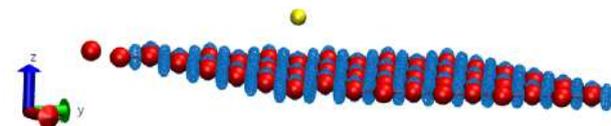
(c) ELF do sistema $C_{72}Na(B)$.



(d) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}Na(B)$.

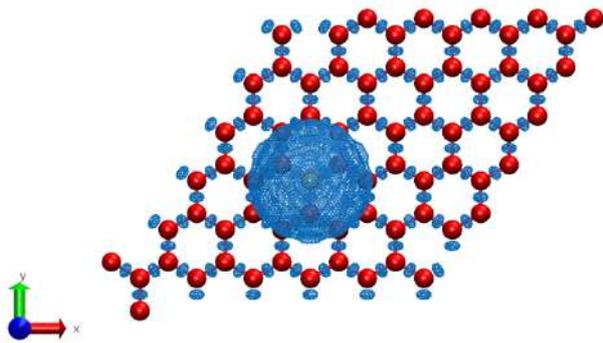


(e) ELF do sistema $C_{72}Na(H)$.

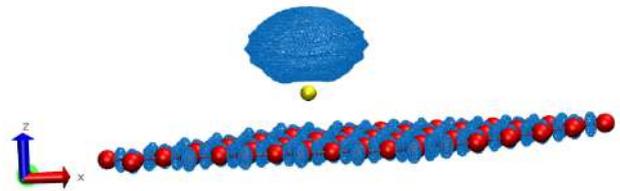


(f) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}Na(H)$.

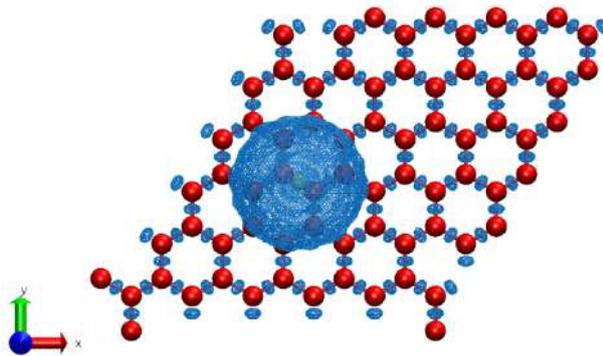
Figura 8.14: Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a zero. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, lítio.



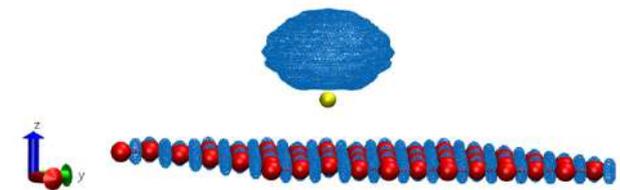
(a) ELF do sistema $C_{72}Na(T)$.



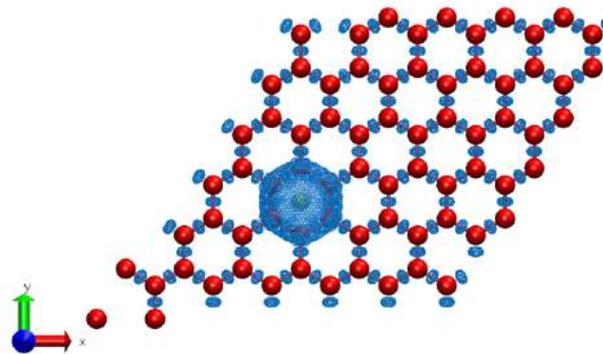
(b) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}Na(T)$.



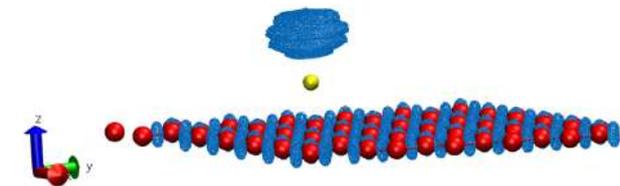
(c) ELF do sistema $C_{72}Na(B)$.



(d) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}Na(B)$.



(e) ELF do sistema $C_{72}Na(H)$.



(f) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}Na(H)$.

Figura 8.15: Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a $\frac{1}{2}$. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, lítio.

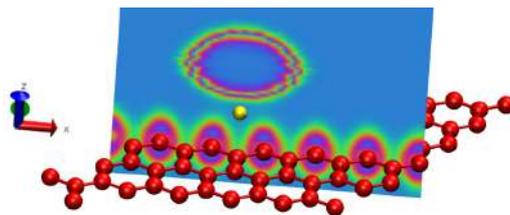


Figura 8.16: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio na posição *top* adsorvido com corte de volume na direção do eixo *y*. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

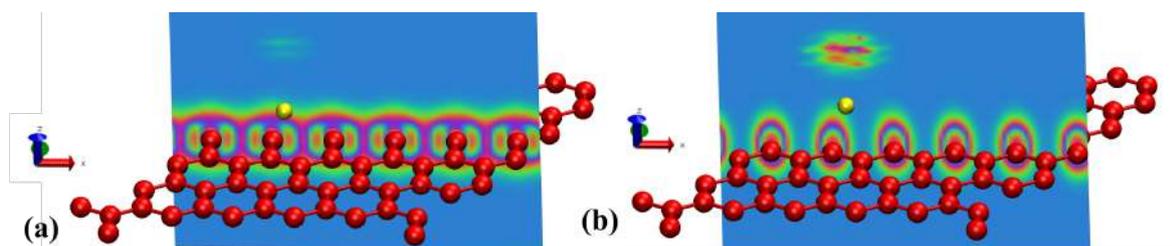


Figura 8.17: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a 0, com o átomo de sódio adsorvido na posição *bridge* com corte de volume na direção do eixo *y* e realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

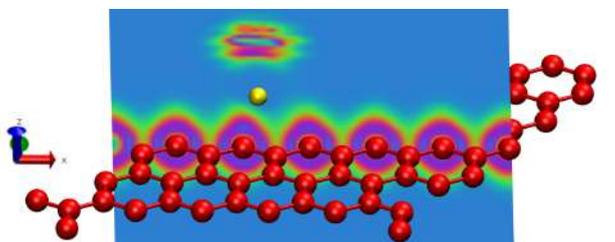


Figura 8.18: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a 0, com o átomo de sódio na posição *bridge* adsorvido com corte de volume na direção do eixo *y*. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

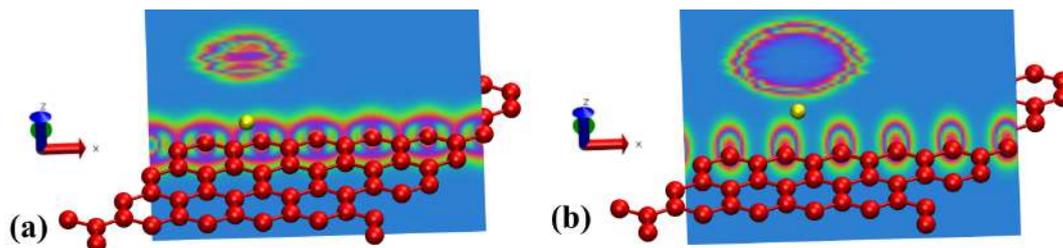


Figura 8.19: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio adsorvido na posição *bridge* com corte de volume na direção do eixo y e realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

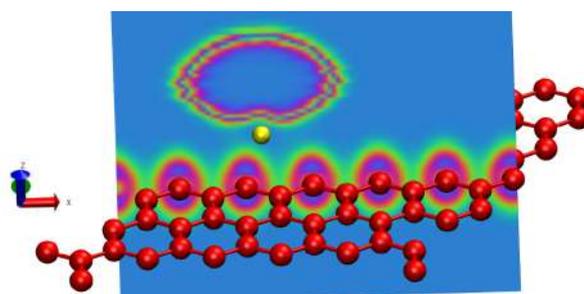


Figura 8.20: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio na posição *bridge* adsorvido com corte de volume na direção do eixo y . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

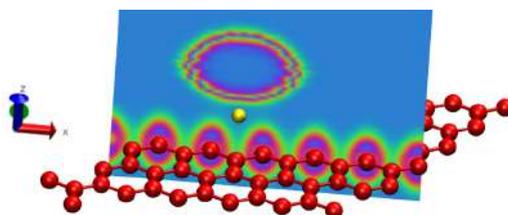


Figura 8.21: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio na posição *top* adsorvido com corte de volume na direção do eixo y . As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

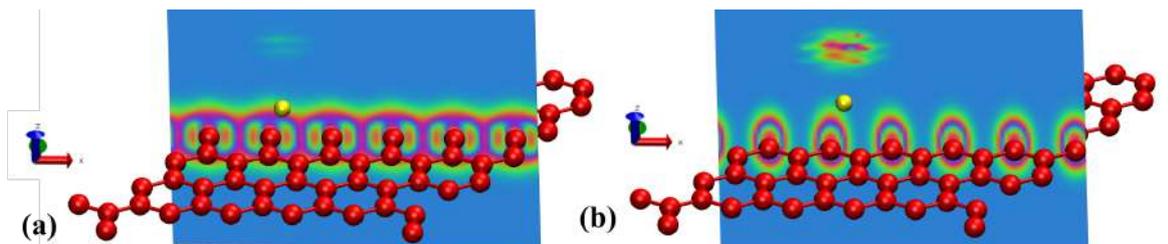


Figura 8.22: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a 0, com o átomo de sódio adsorvido na posição *bridge* com corte de volume na direção do eixo *y* e realizado em duas posições diferentes **(a)** e **(b)**. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

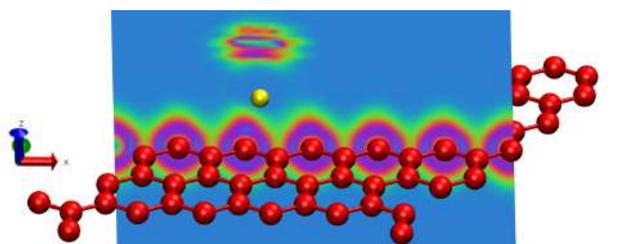


Figura 8.23: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a 0, com o átomo de sódio na posição *bridge* adsorvido com corte de volume na direção do eixo *y*. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

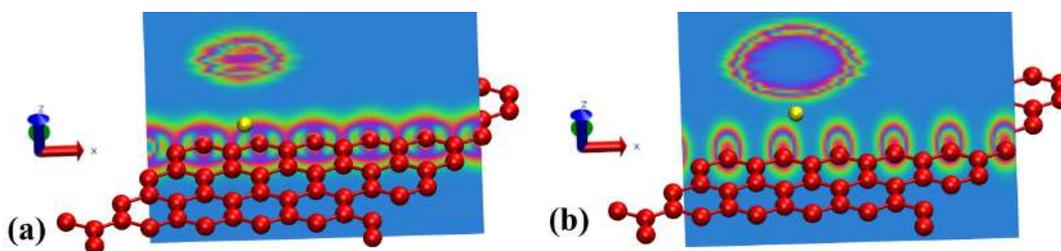


Figura 8.24: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio adsorvido na posição *bridge* com corte de volume na direção do eixo *y* e realizado em duas posições diferentes **(a)** e **(b)**. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

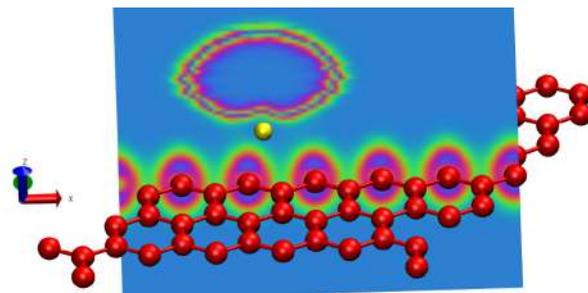


Figura 8.25: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio na posição *bridge* adsorvido com corte de volume na direção do eixo *y*. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; amarelo, sódio.

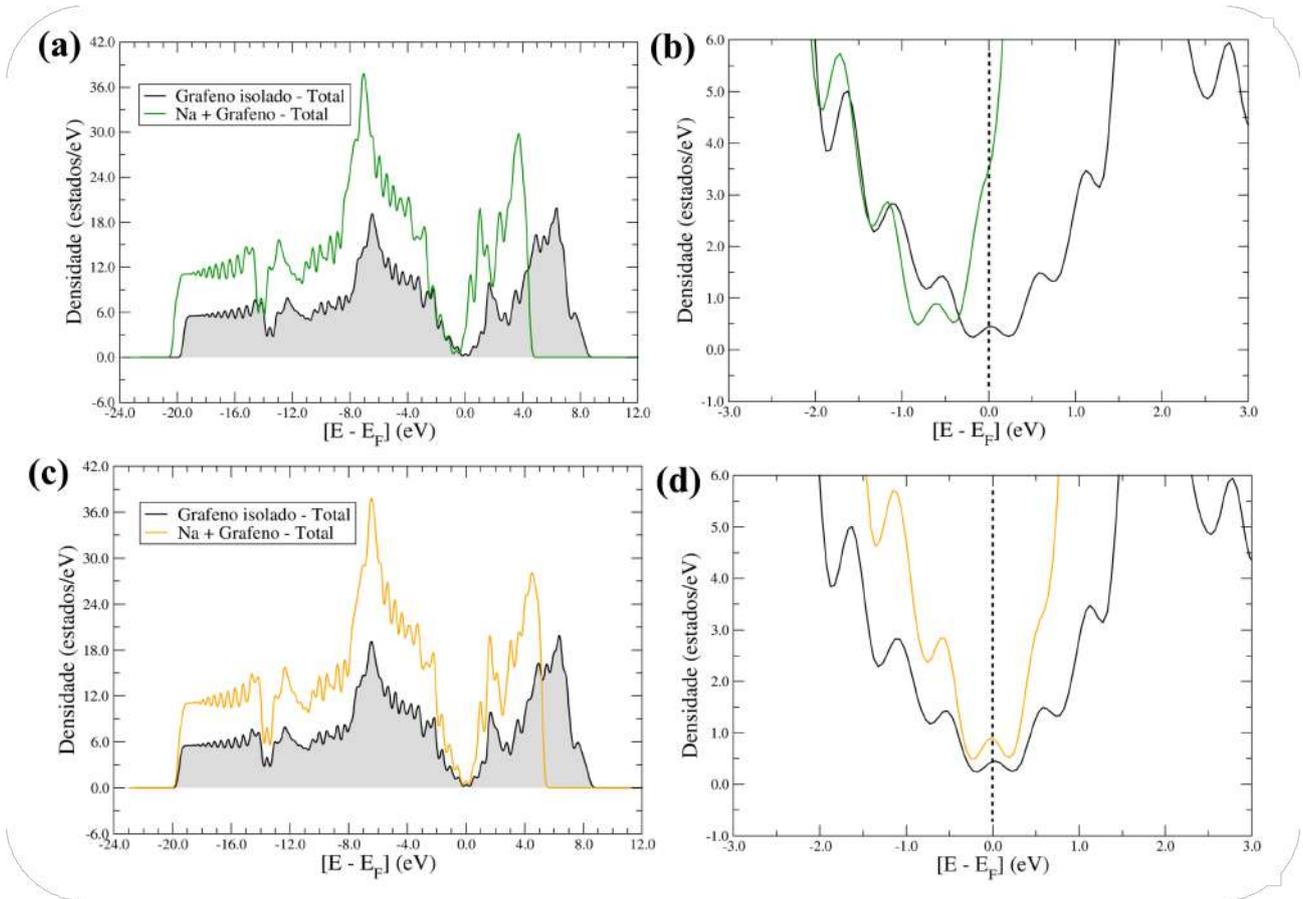


Figura 8.26: (a) e (b) DOS do modelo $C_{72}Na(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}Na(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

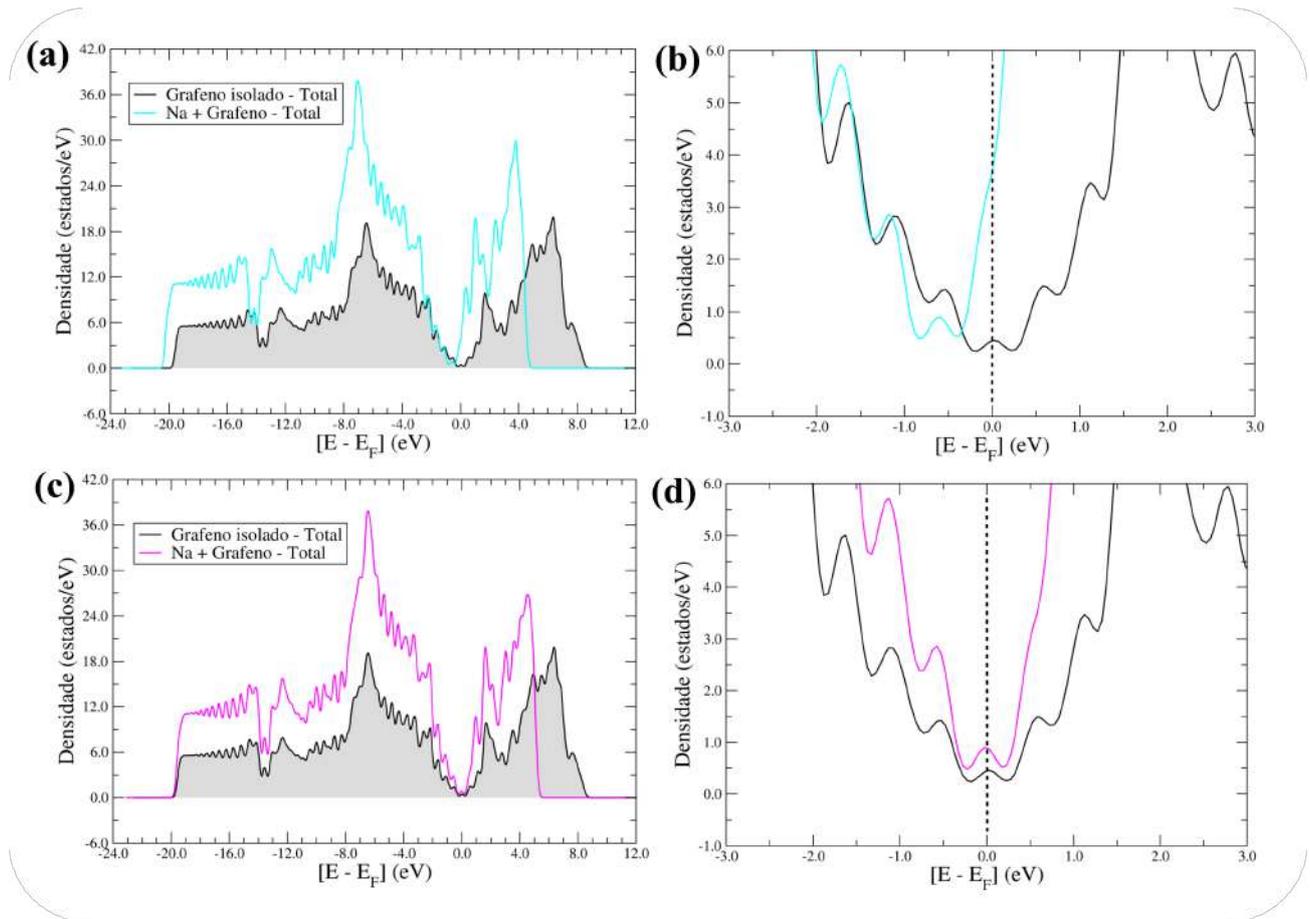


Figura 8.27: (a) e (b) DOS do modelo $C_{72}Na(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}Na(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

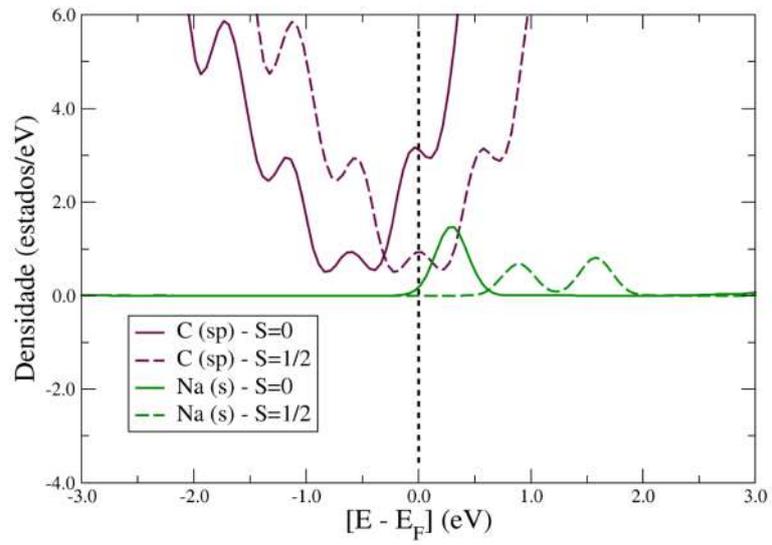


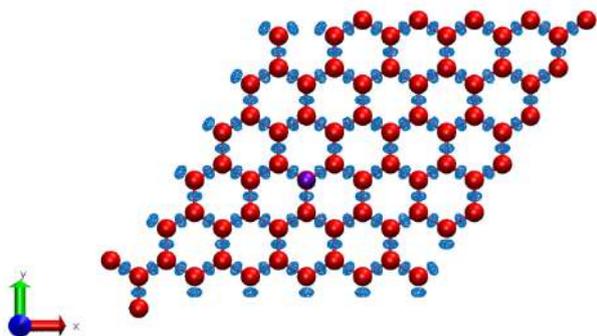
Figura 8.28: PDOS do sistema $C_{72}Na(B)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

Tabela 8.3: Carga de Bader para a estrutura $C_{72}Na(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$.

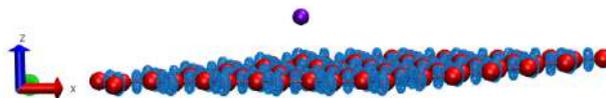
Átomo	Uma Folha	Na (S=0)	Na (S=0)- Uma Folha	Na (S= $\frac{1}{2}$)	Na (S= $\frac{1}{2}$)- Uma Folha
1	-0,0943	-0,1697	-0,0754	-0,1595	-0,0652
2	0,0612	-0,06	-0,1212	-0,0635	-0,1247
3	0,0135	-0,0182	-0,0317	-0,0131	-0,0266
4	-0,1036	-0,1152	-0,0116	-0,1156	-0,012
5	0,0135	-0,0182	-0,0317	-0,0131	-0,0266
6	0,0612	-0,06	-0,1212	-0,0635	-0,1247
7	-0,1047	-0,0737	0,0310	-0,0797	0,025
8	0,0429	0,0397	-0,0032	0,0234	-0,0195
9	0,0755	0,0152	-0,0603	0,0303	-0,0452
10	0,0552	-0,0507	-0,1059	-0,0374	-0,0926
11	-	0,996	0,996	0,8346	0,8346

Tabela 8.4: Carga de Bader para a estrutura $C_{72}Na(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$.

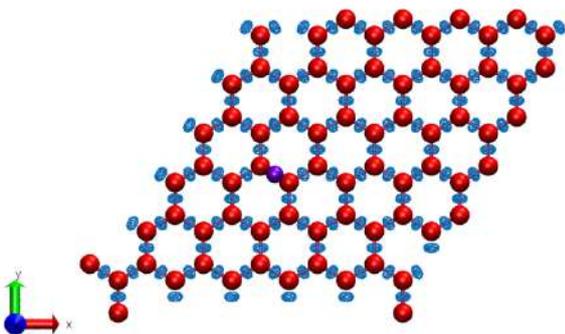
Átomo	Uma Folha	Na (S=0)	Na (S=0)- Uma Folha	Na (S= $\frac{1}{2}$)	Na (S= $\frac{1}{2}$)- Uma Folha
1	-0,0943	-0,1721	-0,0778	-0,1727	-0,0784
2	0,0612	-0,0856	-0,1468	-0,0766	-0,1378
3	0,0135	-0,052	-0,0655	-0,0393	-0,0528
4	-0,1036	-0,1213	-0,0177	-0,1142	-0,0106
5	-0,0106	-0,0248	-0,0860	-0,034	-0,0952
6	0,0429	0,0275	-0,0154	0,0308	-0,0121
7	0,0755	0,068	-0,0075	0,0716	-0,0039
8	0,0552	-0,0179	-0,0731	-0,0054	-0,0606
9	0,0755	0,0588	-0,0167	0,0628	-0,0127
10	-0,1047	-0,0949	0,0098	-0,0922	0,0125
11	-	0,9953	0,9953	0,8022	0,8022



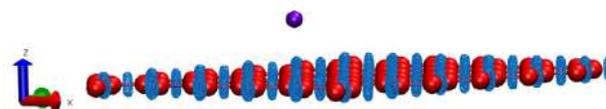
(a) ELF do sistema $C_{72}K(T)$.



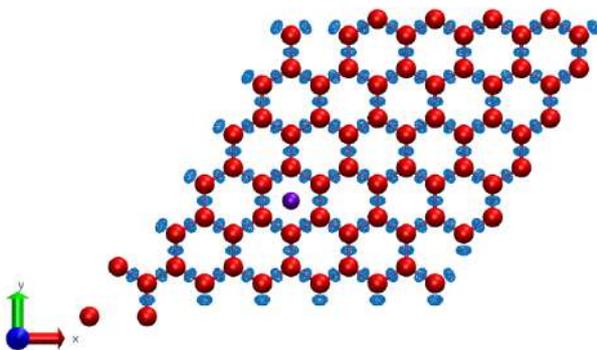
(b) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}K(T)$.



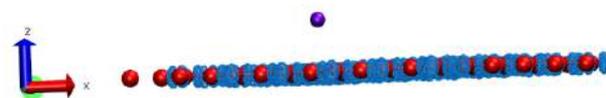
(c) ELF do sistema $C_{72}K(B)$.



(d) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}K(B)$.

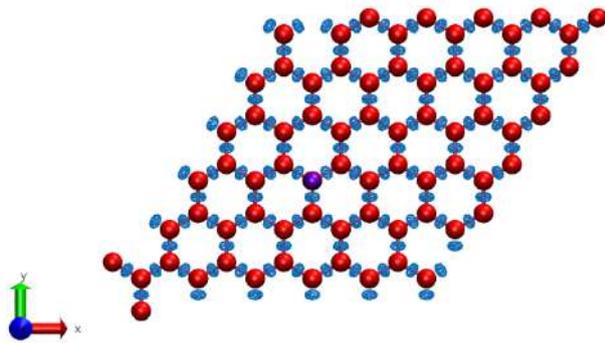


(e) ELF do sistema $C_{72}K(H)$.

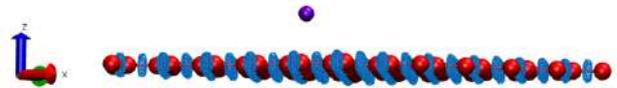


(f) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}K(H)$.

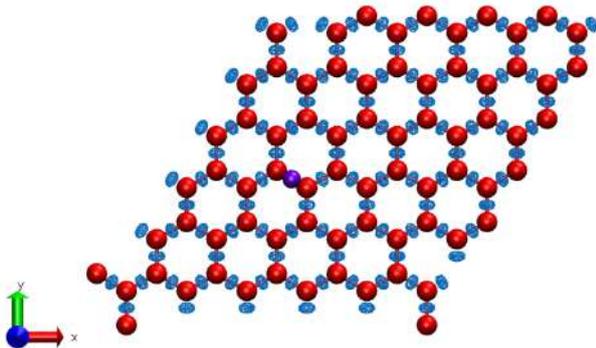
Figura 8.29: Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a zero. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.



(a) ELF do sistema $C_{72}K(T)$.



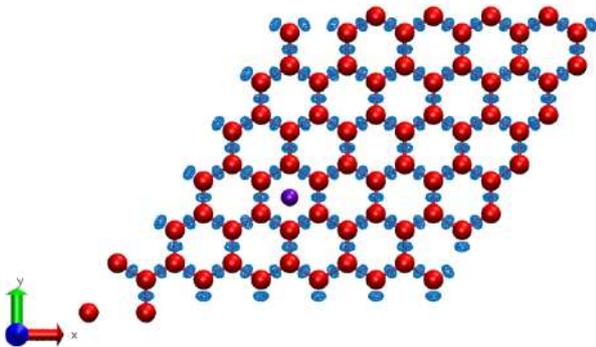
(b) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}K(T)$.



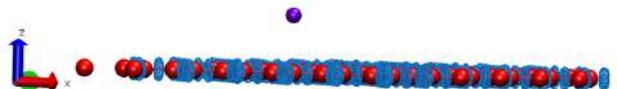
(c) ELF do sistema $C_{72}K(B)$.



(d) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}K(B)$.



(e) ELF do sistema $C_{72}K(H)$.



(f) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}K(H)$.

Figura 8.30: Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a $\frac{1}{2}$. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.

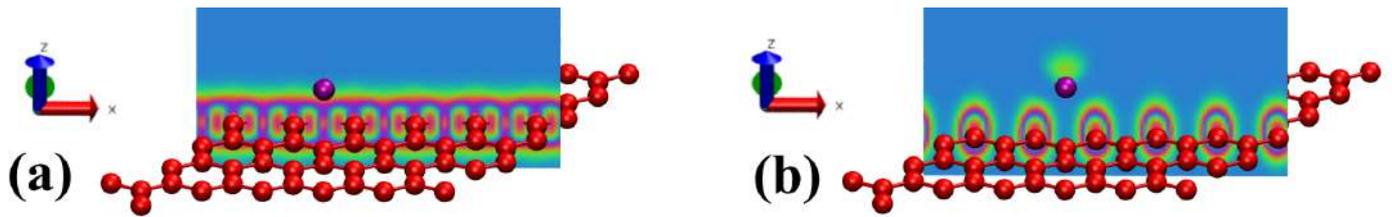


Figura 8.31: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de potássio adsorvido na posição *top* com corte de volume na direção do eixo *y* e realizado em duas posições diferentes **(a)** e **(b)**. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.

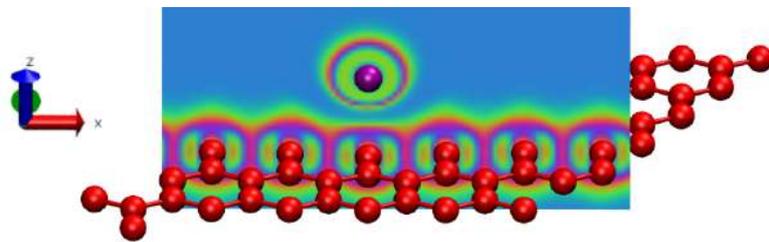


Figura 8.32: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de potássio na posição *top* adsorvido com corte de volume na direção do eixo *y*. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.

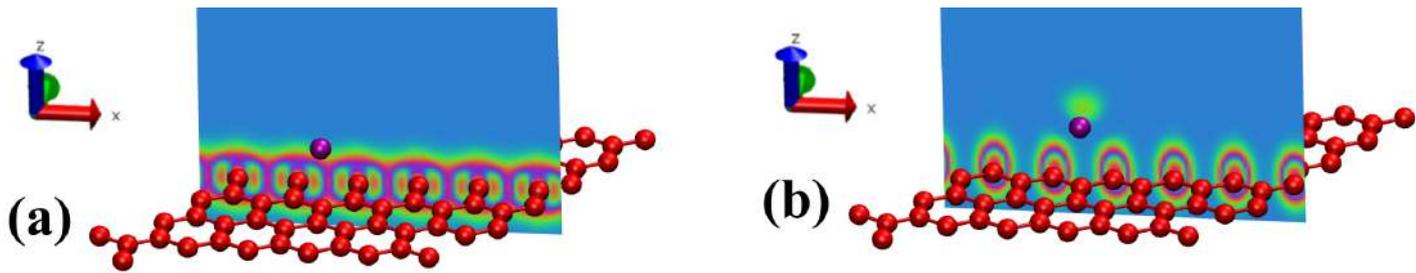


Figura 8.33: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de potássio adsorvido na posição *top* com corte de volume na direção do eixo *y* e realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.

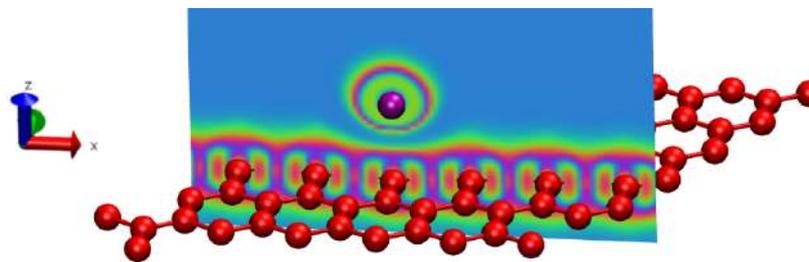


Figura 8.34: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de potássio na posição *top* adsorvido com corte de volume na direção do eixo *y*. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.

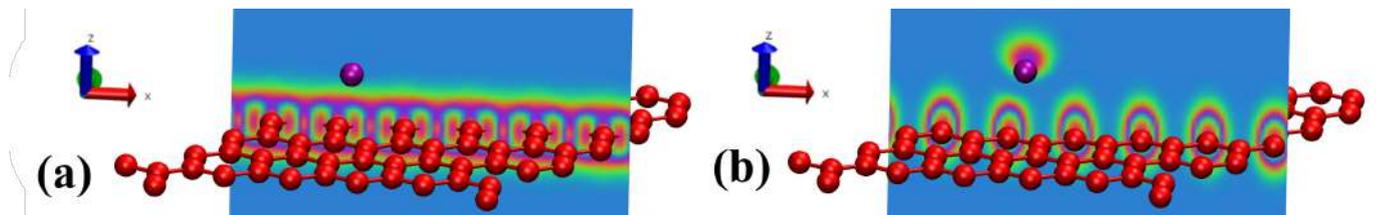


Figura 8.35: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de potássio adsorvido na posição *bridge* com corte de volume na direção do eixo *y* e realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.

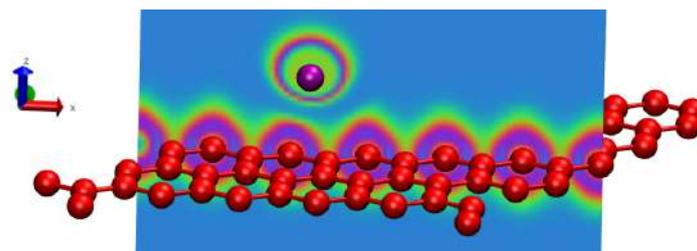


Figura 8.36: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de potássio na posição *bridge* adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.

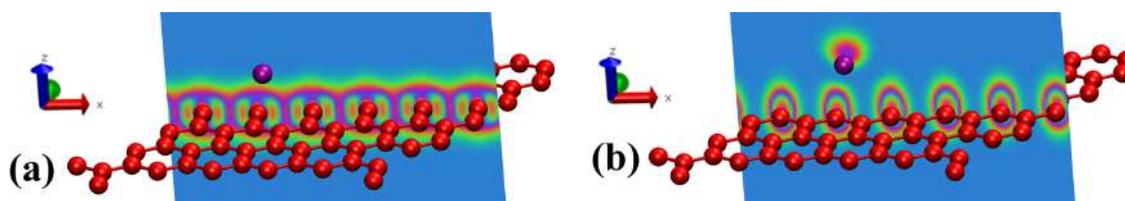


Figura 8.37: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de potássio adsorvido na posição *bridge* com corte de volume na direção do eixo y e realizado em duas posições diferentes **(a)** e **(b)**. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.

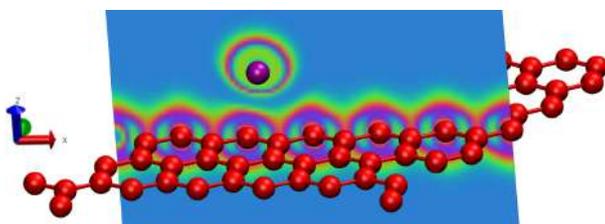


Figura 8.38: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de potássio na posição *bridge* adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; roxo, potássio.

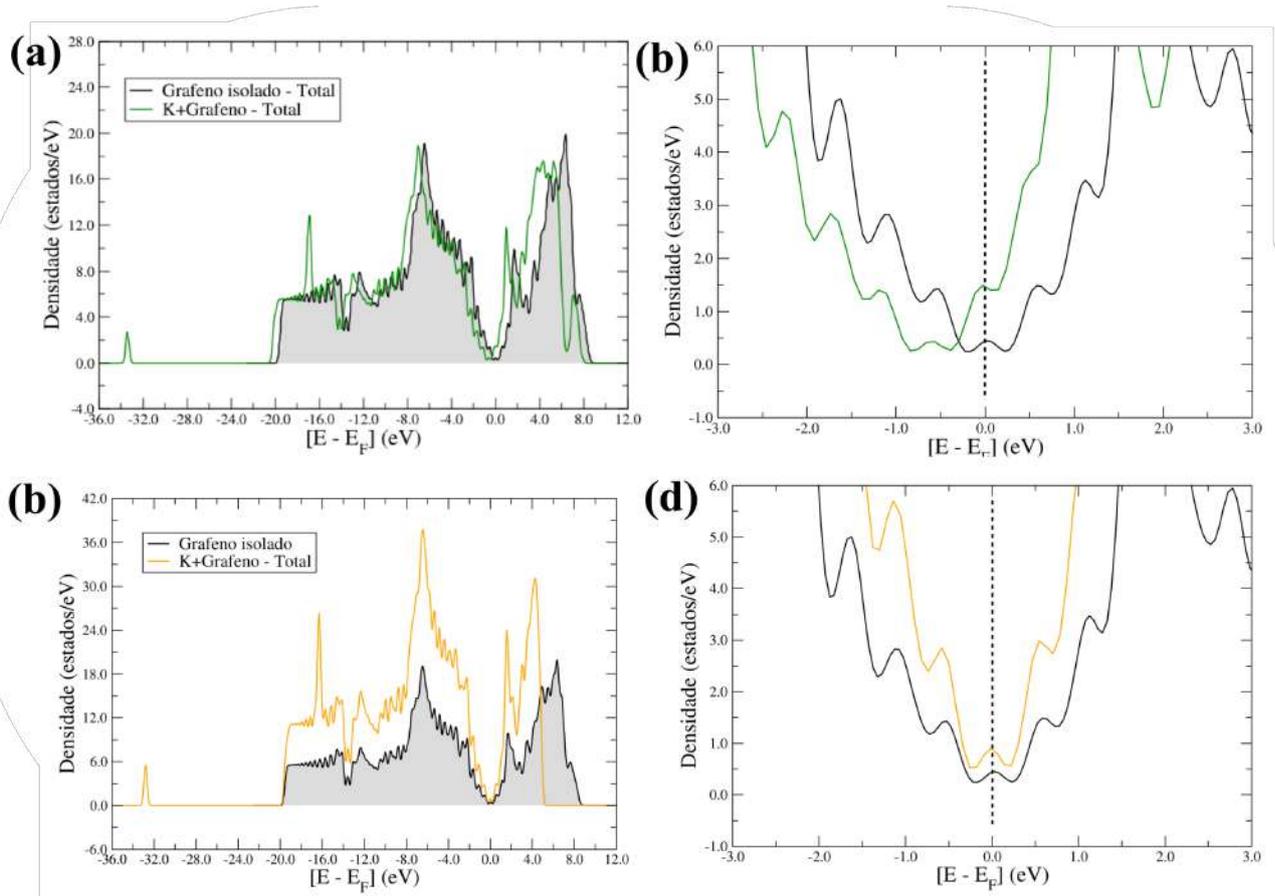


Figura 8.39: (a) e (b) DOS do modelo $C_{72}K(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}K(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

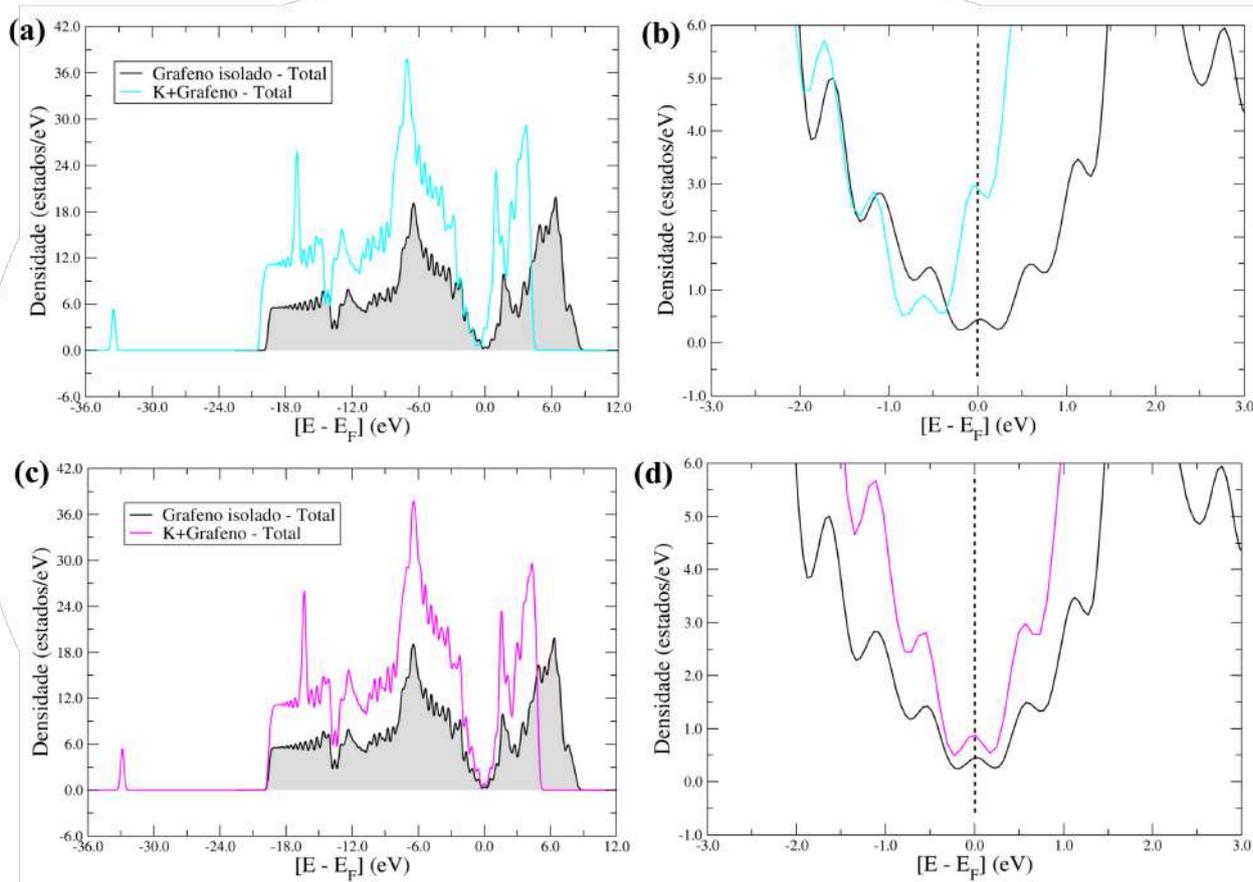


Figura 8.40: (a) e (b) DOS do modelo $C_{72}K(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}K(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

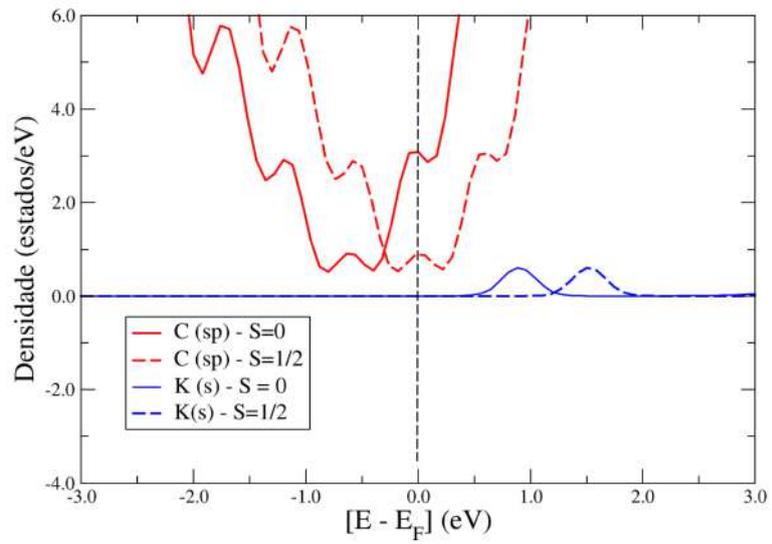


Figura 8.41: PDOS do sistema $C_{72}K(T)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

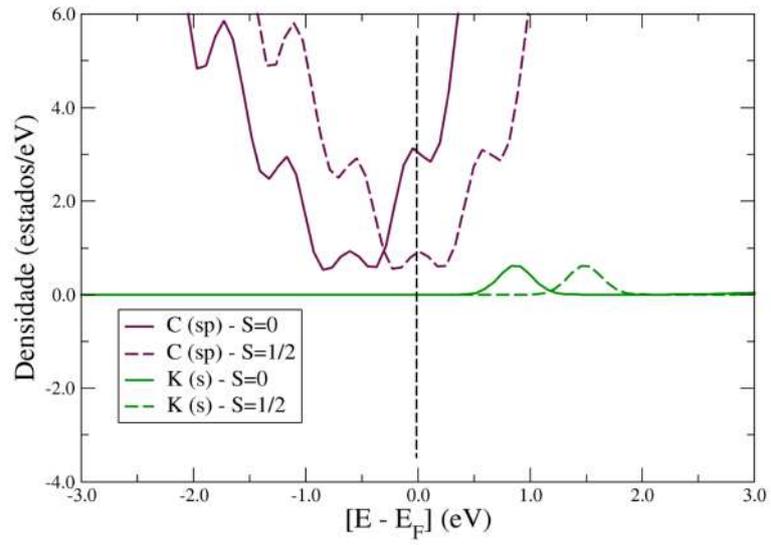


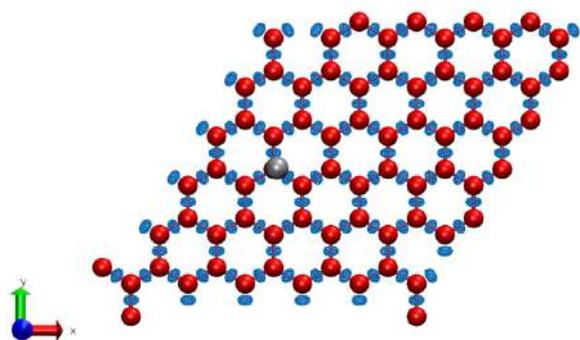
Figura 8.42: PDOS do sistema $C_{72}K(B)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

Tabela 8.5: Carga de Bader para a estrutura $C_{72}K(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$.

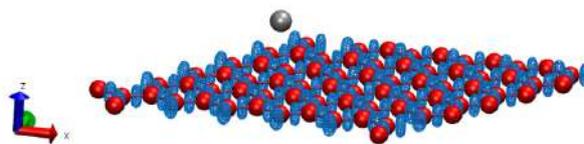
Átomo	Uma Folha	K (S=0)	K (S=0)- Uma Folha	K (S= $\frac{1}{2}$)	K (S= $\frac{1}{2}$)- Uma Folha
1	-0,0943	-0,1198	-0,0255	-0,1212	-0,0269
2	0,0612	-0,0503	-0,1115	-0,0423	-0,1035
3	0,0135	0,0024	-0,0111	-0,0102	-0,0237
4	-0,1036	-0,1097	-0,0061	-0,1153	-0,0117
5	0,0135	0,0024	-0,0111	-0,0102	-0,0237
6	0,0612	-0,0503	-0,1115	-0,0423	-0,1035
7	-0,1047	-0,0793	0,0254	-0,0826	0,0221
8	0,0429	0,015	-0,0279	0,0167	-0,0262
9	0,0755	0,0314	-0,0441	0,033	-0,0425
10	0,0552	-0,0323	-0,0875	-0,0225	-0,0777
11	-	0,9111	0,9111	0,9171	0,9171

Tabela 8.6: Carga de Bader para a estrutura $C_{72}K(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$.

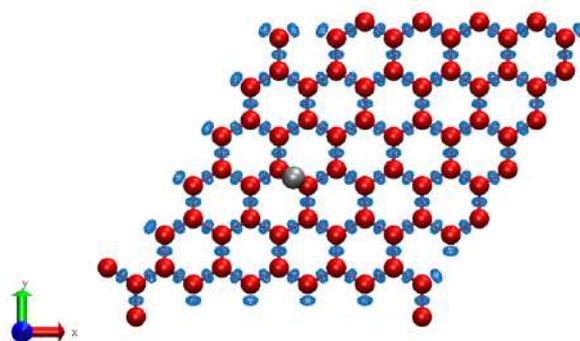
Átomo	Uma Folha	K (S=0)	K (S=0)- Uma Folha	K (S= $\frac{1}{2}$)	K (S= $\frac{1}{2}$)- Uma Folha
1	-0,0943	-0,1228	-0,0285	-0,1197	-0,0254
2	0,0612	-0,0592	-0,1204	-0,0541	-0,1153
3	0,0135	-0,0084	-0,0219	-0,0107	-0,0242
4	-0,1036	-0,1088	-0,00512	-0,1094	-0,0058
5	0,0135	-0,0143	-0,0755	-0,0186	-0,0798
6	0,0429	0,0465	0,0036	0,0458	0,0029
7	0,0755	0,0136	-0,0619	0,0188	-0,0567
8	0,0552	-0,018	-0,0732	-0,0191	-0,0743
9	0,0755	0,0236	-0,0519	0,0244	-0,0511
10	-0,1047	-0,0689	0,0358	-0,0788	0,0259
11	-	0,9166	0,9166	0,9174	0,9174



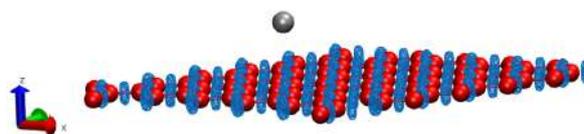
(a) ELF do sistema $C_{72}Rb(T)$.



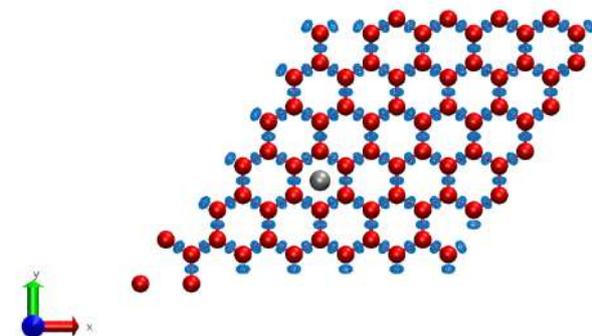
(b) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}Rb(T)$.



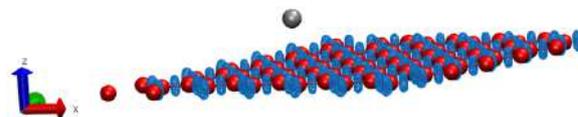
(c) ELF do sistema $C_{72}Rb(B)$.



(d) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}Rb(B)$.

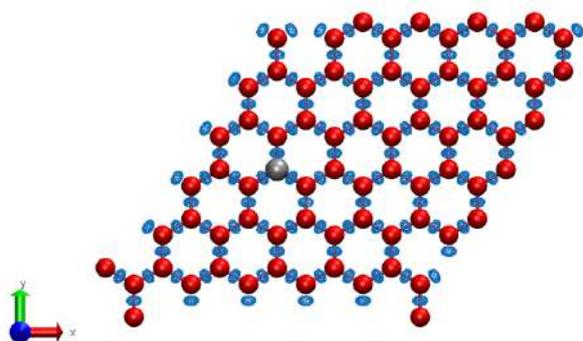


(e) ELF do sistema $C_{72}Rb(H)$.

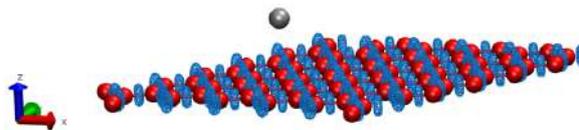


(f) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}Rb(H)$.

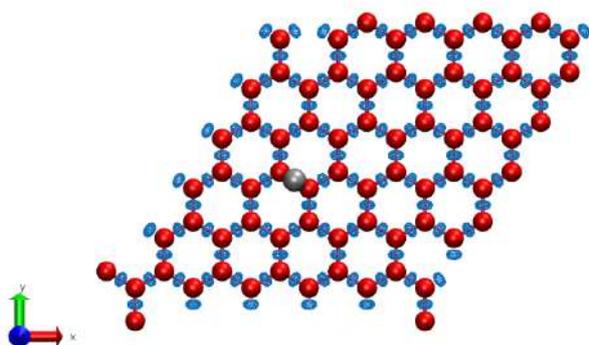
Figura 8.43: Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a zero. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.



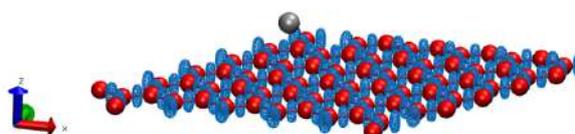
(a) ELF do sistema $C_{72}Rb(T)$.



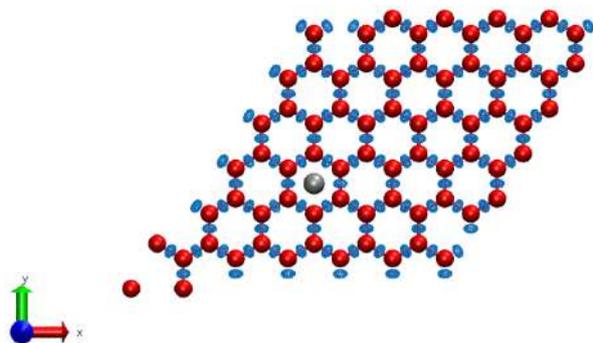
(b) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}Rb(T)$.



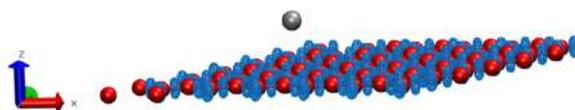
(c) ELF do sistema $C_{72}Rb(B)$.



(d) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}Rb(B)$.



(e) ELF do sistema $C_{72}Rb(H)$.



(f) Visão lateral da ELF do sistema $C_{72}Rb(H)$.

Figura 8.44: Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a $\frac{1}{2}$. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.

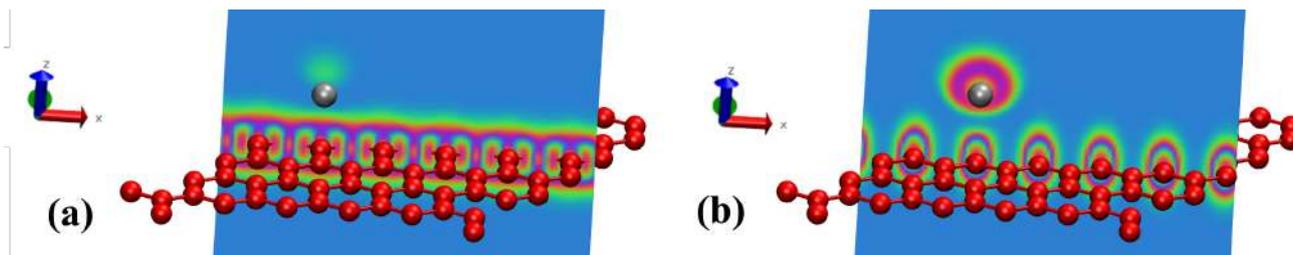


Figura 8.45: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de rubídio adsorvido na posição *top* com corte de volume na direção do eixo *y* e realizado em duas posições diferentes **(a)** e **(b)**. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.

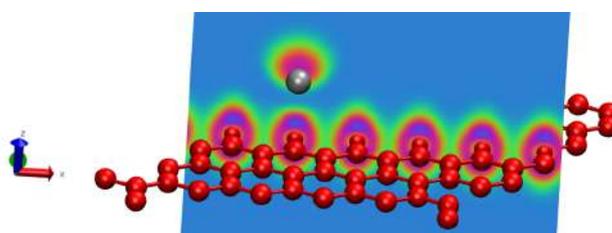


Figura 8.46: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de rubídio na posição *top* adsorvido com corte de volume na direção do eixo *y*. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.

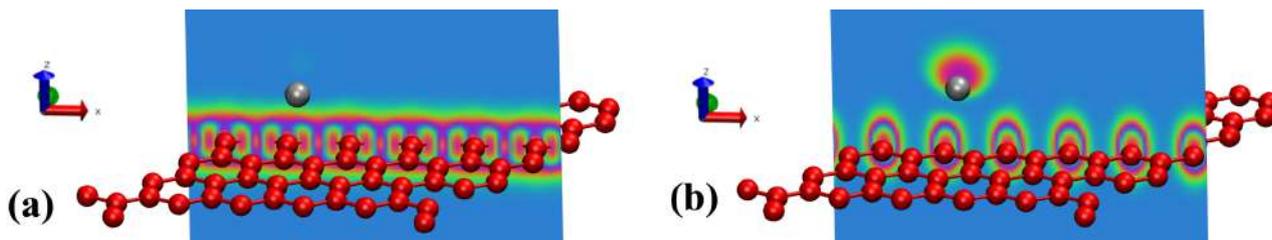


Figura 8.47: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de rubídio adsorvido na posição *bridge* com corte de volume na direção do eixo *y* e realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.

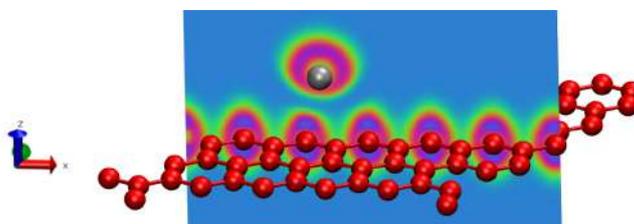


Figura 8.48: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a zero, com o átomo de rubídio na posição *bridge* adsorvido com corte de volume na direção do eixo *x*. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.

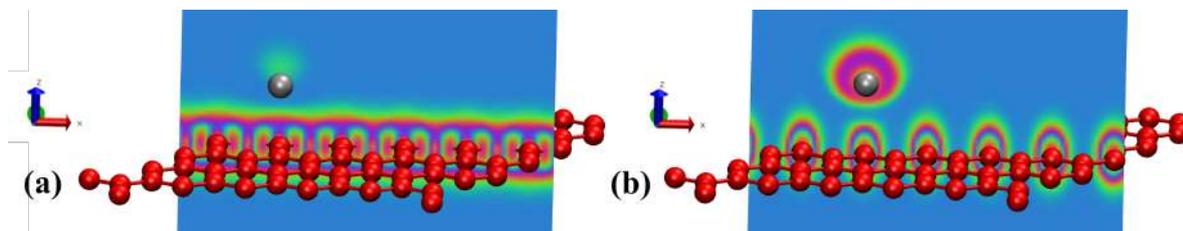


Figura 8.49: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de rubídio adsorvido na posição *top* com corte de volume na direção do eixo *y* e realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.

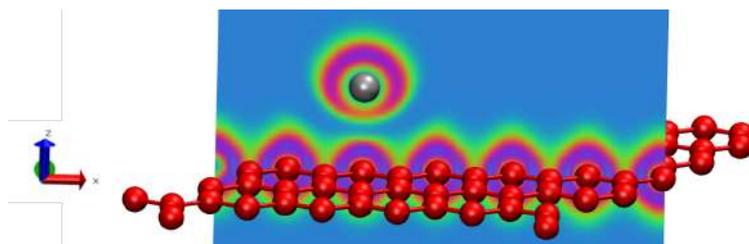


Figura 8.50: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de rubídio na posição *top* adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.

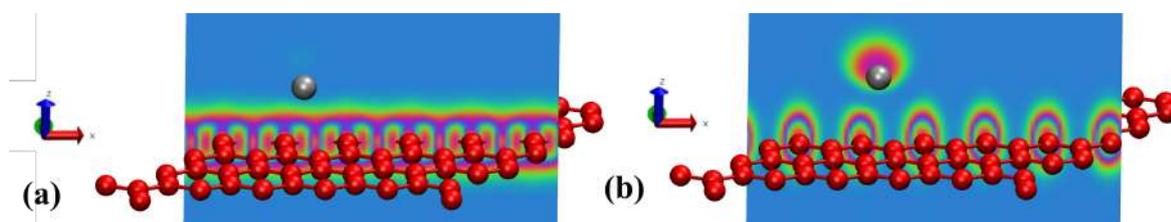


Figura 8.51: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de rubídio adsorvido na posição *bridge* com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes **(a)** e **(b)**. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.

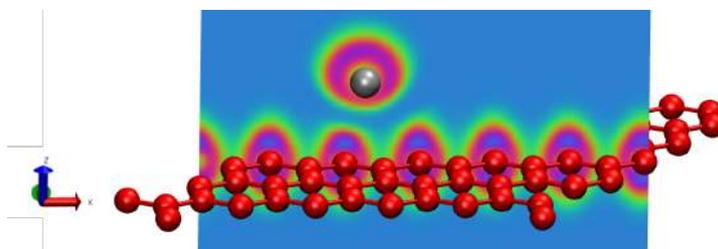


Figura 8.52: ELF de uma folha de grafeno, com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de rubídio na posição *bridge* adsorvido com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; prata, rubídio.

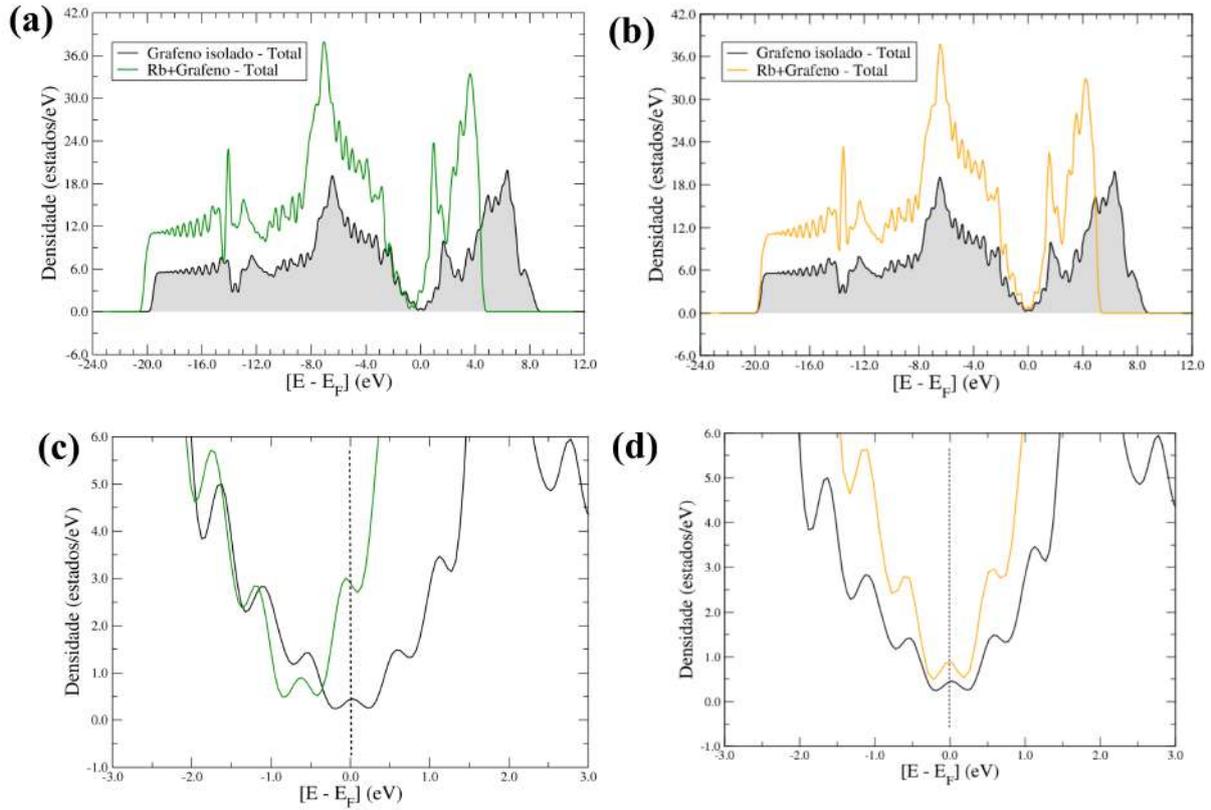


Figura 8.53: (a) e (b) DOS do modelo $C_{72}Rb(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}Rb(T)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

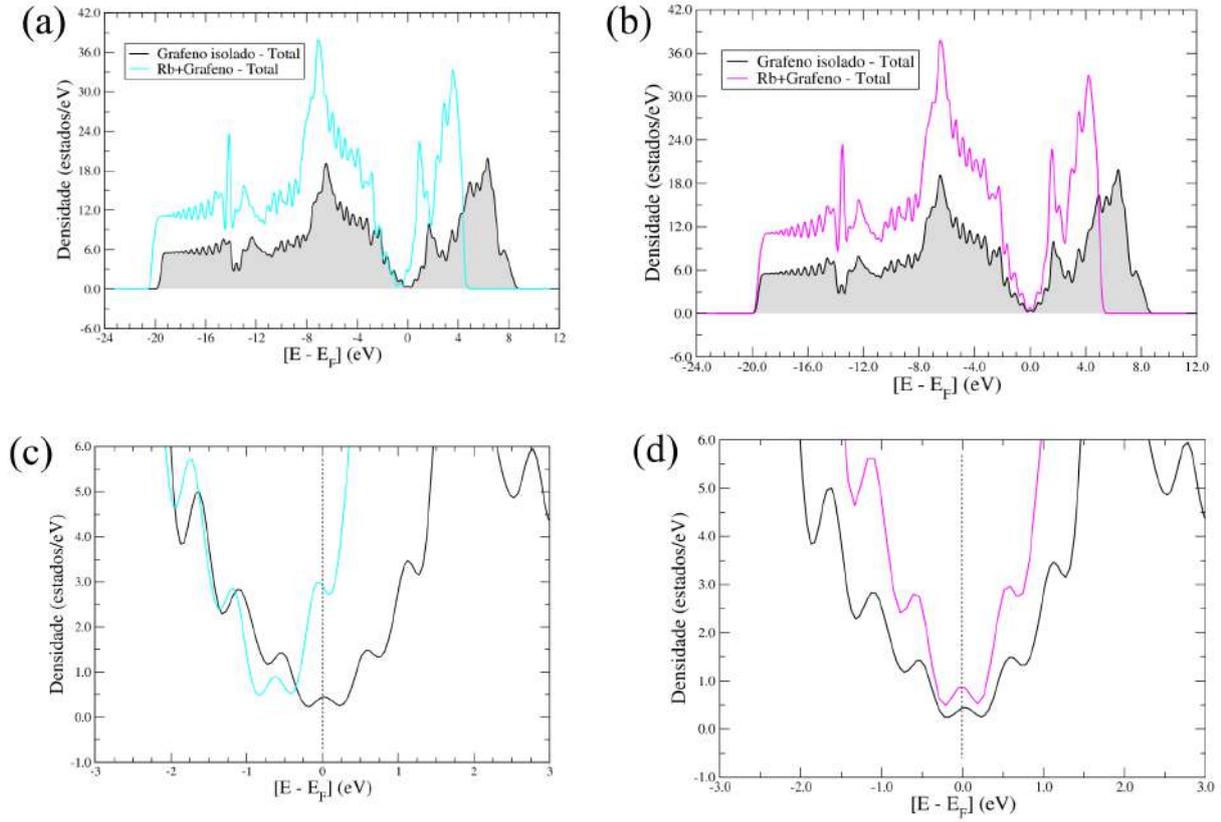


Figura 8.54: (a) e (b) DOS do modelo $C_{72}Rb(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{72}Rb(B)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

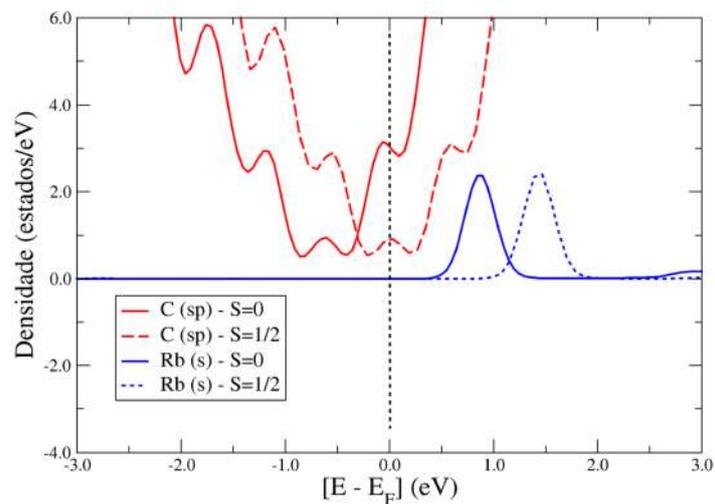


Figura 8.55: PDOS do sistema $C_{72}Rb(T)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

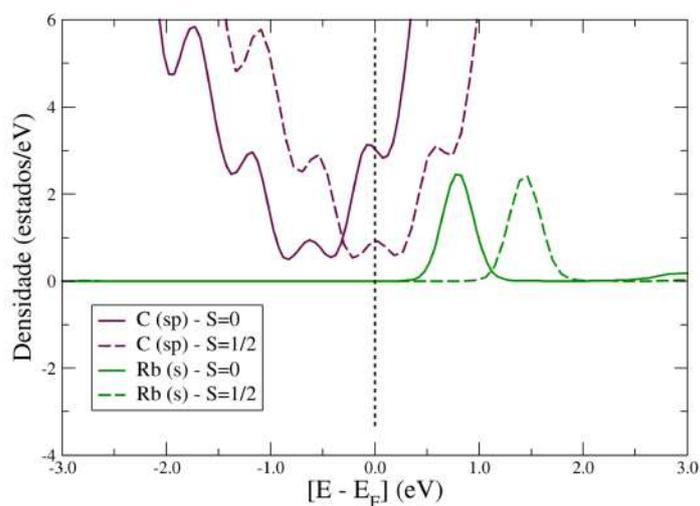


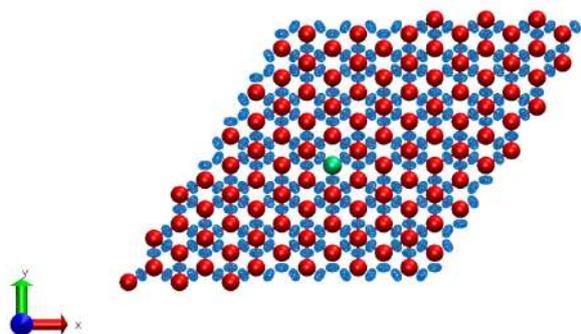
Figura 8.56: PDOS do sistema $C_{72}Rb(B)$ com próximo ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

Tabela 8.7: Carga de Bader para a estrutura $C_{72}Rb(T)$, com spin igual a 0 e $\frac{1}{2}$.

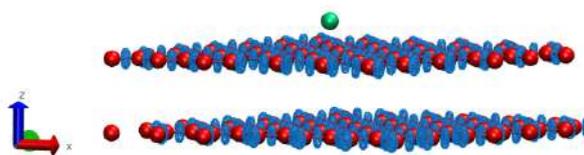
Átomo	Uma Folha	Rb (S=0)	Rb (S=0)- Uma Folha	Rb (S= $\frac{1}{2}$)	Rb (S= $\frac{1}{2}$)- Uma Folha
1	-0,0943	-0,114	-0,0197	-0,0952	-0,0009
2	0,0612	-0,0096	-0,0708	-0,029	-0,0902
3	0,0135	-0,0317	-0,0452	-0,0309	-0,0444
4	-0,1036	-0,1187	-0,0151	-0,118	-0,0144
5	0,0135	-0,006	-0,0195	-0,0063	-0,0198
6	0,0612	-0,0143	-0,0755	-0,0142	-0,0754
7	-0,1047	-0,0698	0,0349	-0,0699	0,0348
8	0,0429	0,0295	-0,0134	0,0295	-0,0134
9	0,0755	0,0685	-0,007	0,0688	-0,0067
10	0,0552	0,0037	-0,0515	0,0035	-0,0517
11	-	0,9302	0,9302	0,9299	0,9299

Tabela 8.8: Carga de Bader para a estrutura $C_{72}Rb(B)$, com spin igual a 0 e $\frac{1}{2}$.

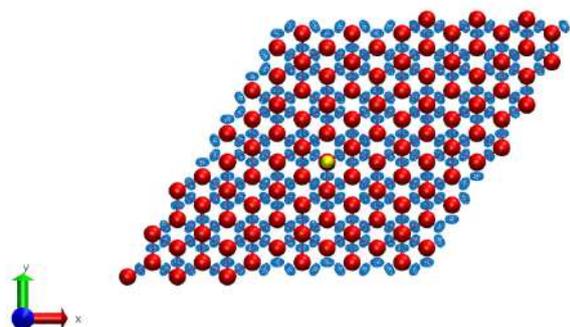
Átomo	Uma Folha	Rb (S=0)	Rb (S=0)- Uma Folha	Rb (S= $\frac{1}{2}$)	Rb (S= $\frac{1}{2}$)- Uma Folha
1	-0,0943	-0,1231	-0,0288	-0,1236	-0,0293
2	0,0612	-0,0433	-0,1045	-0,043	-0,1042
3	0,0135	-0,0184	-0,0319	-0,0188	-0,0323
4	-0,1036	-0,1256	-0,022	-0,121	-0,0174
5	0,0612	-0,0286	-0,0898	-0,0291	-0,0903
6	0,0429	0,0245	-0,0184	0,0243	-0,0186
7	0,0658	-0,0097	-0,0097	0,066	-0,0095
8	0,0552	-0,0095	-0,0647	-0,0096	-0,0648
9	0,0755	0,0592	-0,0163	0,0593	-0,0162
10	-0,1047	-0,081	0,0237	-0,0815	0,0232
11	-	0,9277	0,9277	0,9279	0,9279



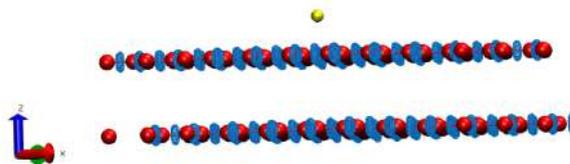
(a) ELF do sistema $C_{144}Li(H)$



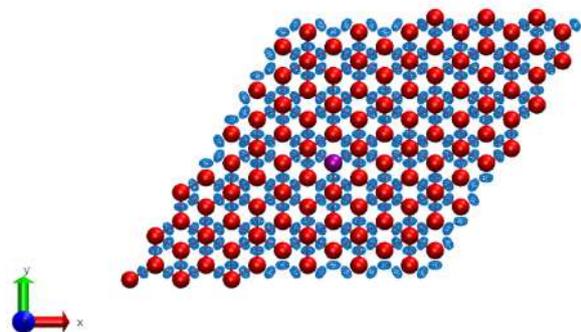
(b) Visão lateral ELF do sistema $C_{144}Li(H)$



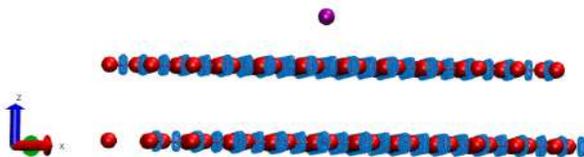
(c) ELF do sistema $C_{144}Na(H)$



(d) Visão lateral ELF do sistema $C_{144}Na(H)$

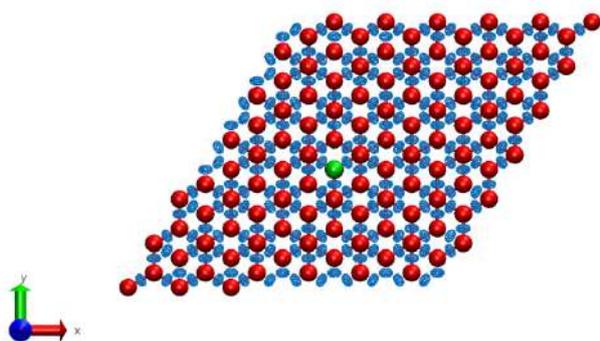


(e) ELF do sistema $C_{144}K(H)$

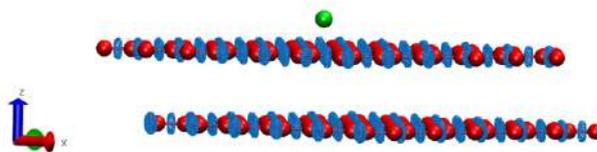


(f) Visão lateral ELF do sistema $C_{144}K(H)$

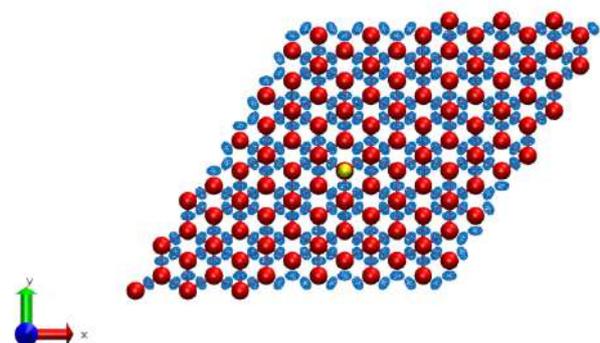
Figura 8.57: Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a 0. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio, amarelo, sódio, roxo, potássio.



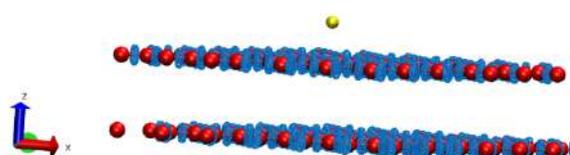
(a) ELF do sistema $C_{144}Li(H)$



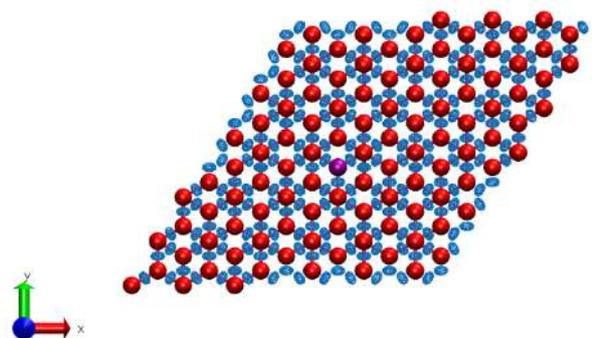
(b) Visão lateral ELF do sistema $C_{144}Li(H)$



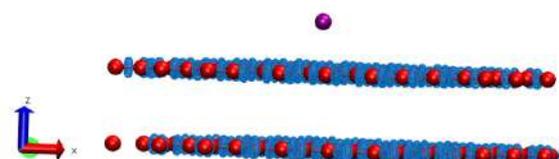
(c) ELF do sistema $C_{144}Na(H)$



(d) Visão lateral ELF do sistema $C_{144}Na(H)$

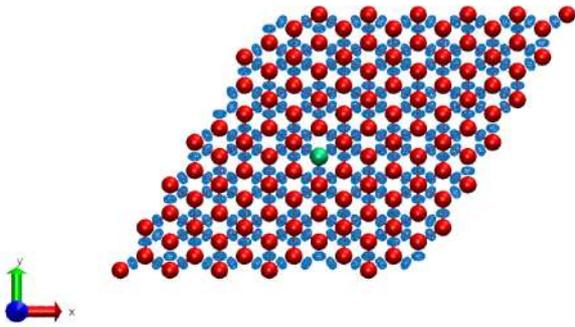


(e) ELF do sistema $C_{144}K(H)$

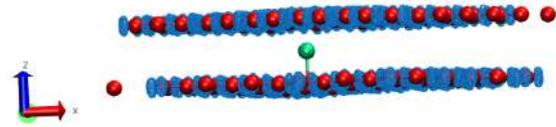


(f) Visão lateral ELF do sistema $C_{144}K(H)$

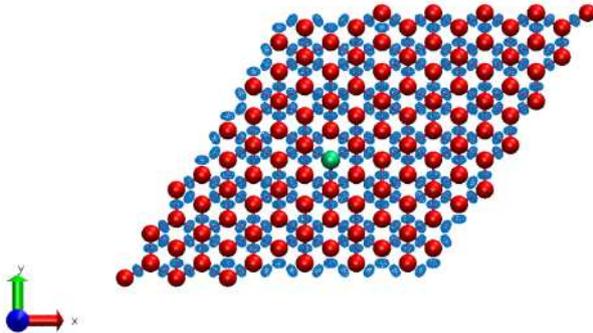
Figura 8.58: Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a $\frac{1}{2}$. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio, amarelo, sódio, roxo, potássio.



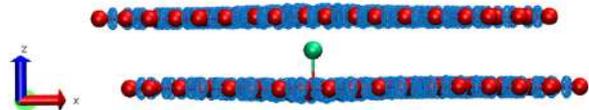
(a) ELF do sistema $C_{144}Li$ - Intercalação, com spin igual a zero.



(b) Visão lateral ELF do sistema $C_{144}Li$ Intercalação, com spin igual a zero.



(c) ELF do sistema $C_{144}Li$ - Intercalação, com spin igual a $\frac{1}{2}$.



(d) Visão lateral ELF do sistema $C_{144}Li$ - Intercalação, com spin igual a $\frac{1}{2}$.

Figura 8.59: Todas as superfícies foram plotadas com uma iso-superfície 0.7, as regiões em azul são as regiões mais prováveis dos elétrons se encontrarem e todas as estruturas são com spin igual a $\frac{1}{2}$. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio, amarelo, sódio, roxo, potássio.

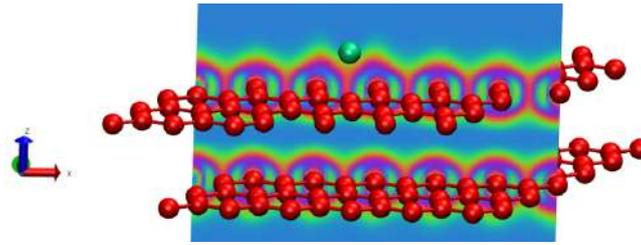


Figura 8.60: ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de lítio na posição *hollow* adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; lítio, verde.

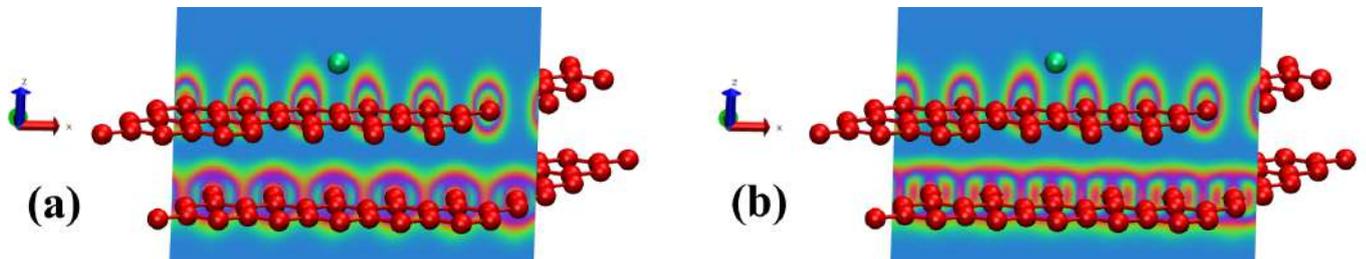


Figura 8.61: ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de lítio na posição *hollow* adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

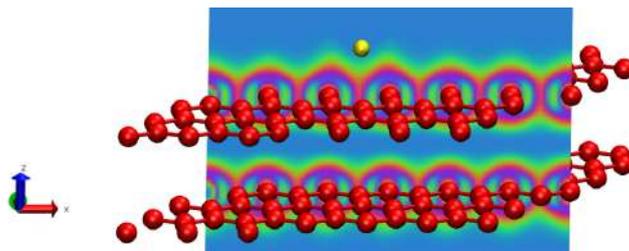


Figura 8.62: ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de sódio na posição *hollow* adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; sódio, amarelo.

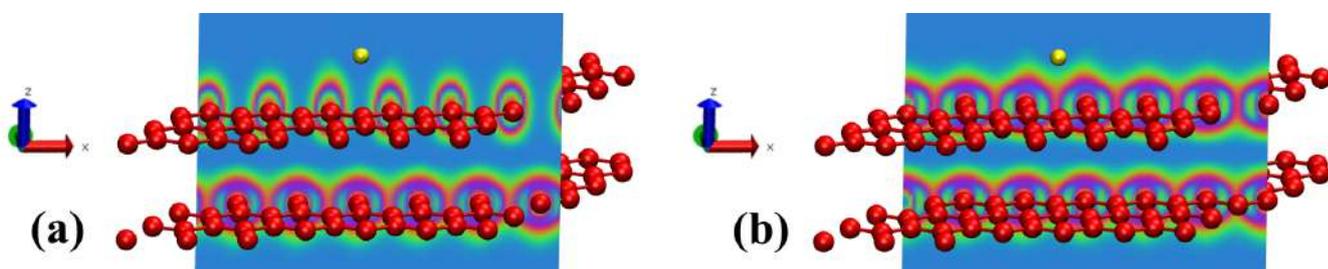


Figura 8.63: ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a zero, com o átomo de sódio na posição *hollow* adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; sódio, amarelo.

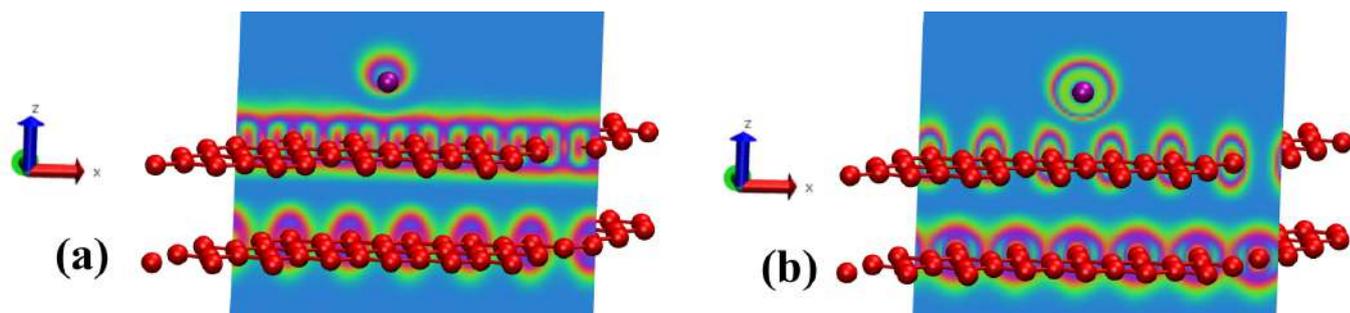


Figura 8.64: ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de potássio na posição *hollow* adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo *y*. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; potássio, roxo.

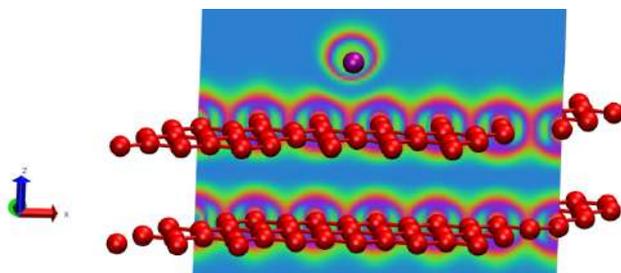


Figura 8.65: ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de potássio na posição *hollow* adsorvido na superfície das duas folhas com corte de volume na direção do eixo *y* realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; potássio, roxo.

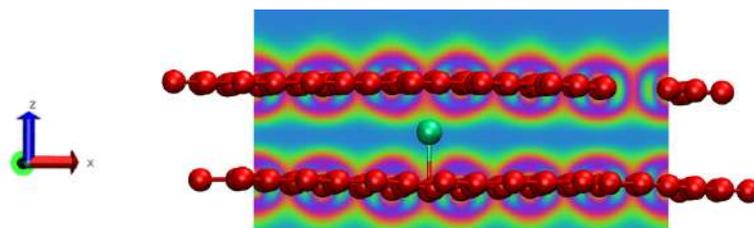


Figura 8.66: ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de lítio intercalado no meio das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y. As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

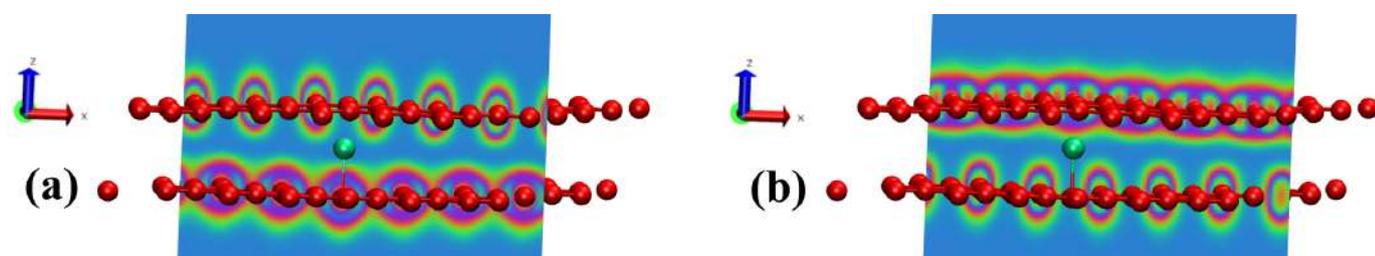


Figura 8.67: ELF de duas folhas de grafeno na configuração deslocada (AB), com spin igual a $\frac{1}{2}$, com o átomo de lítio intercalado no meio das duas folhas com corte de volume na direção do eixo y realizado em duas posições diferentes (a) e (b). As cores são representadas da seguinte maneira: vermelho, carbono; verde, lítio.

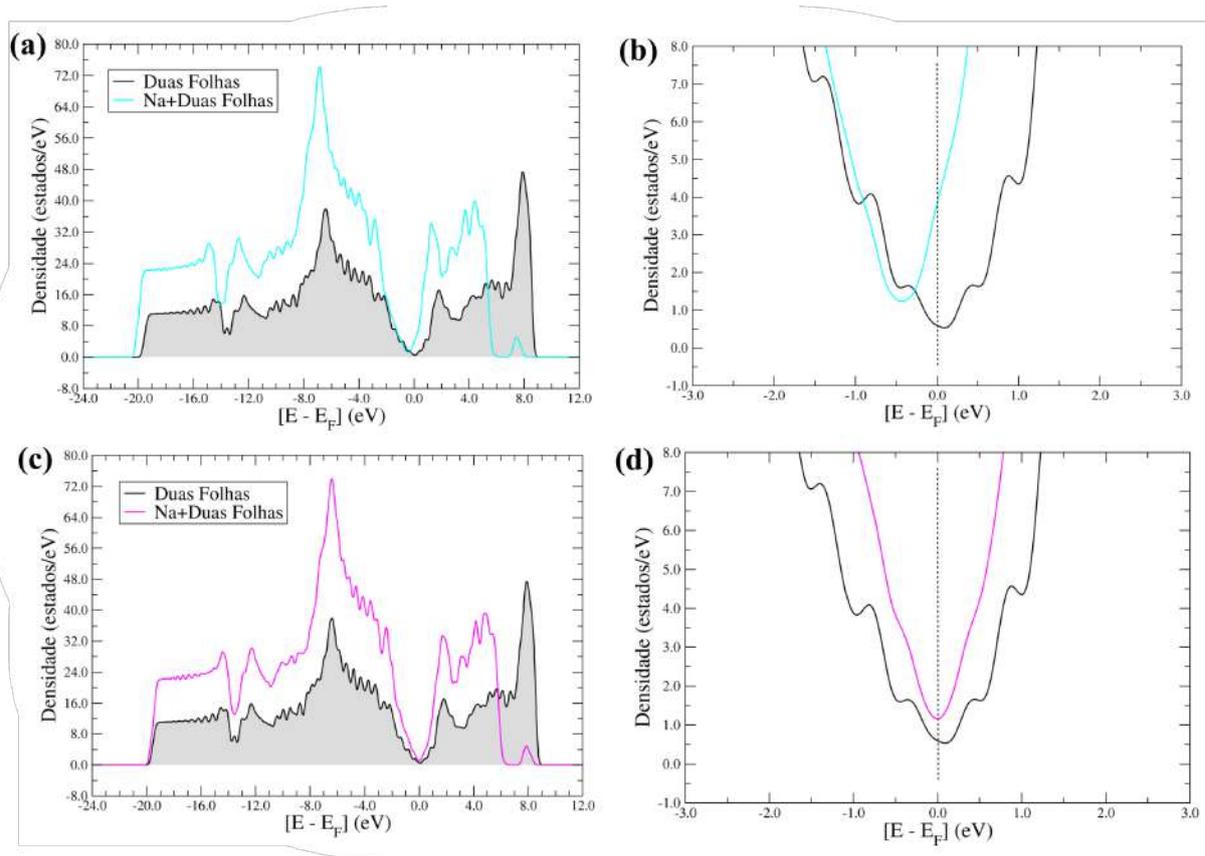


Figura 8.68: (a) e (b) DOS do modelo $C_{144}Na(H)$, na superfície das duas folhas, na configura deslocada, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{144}Na(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, a configura deslocada, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

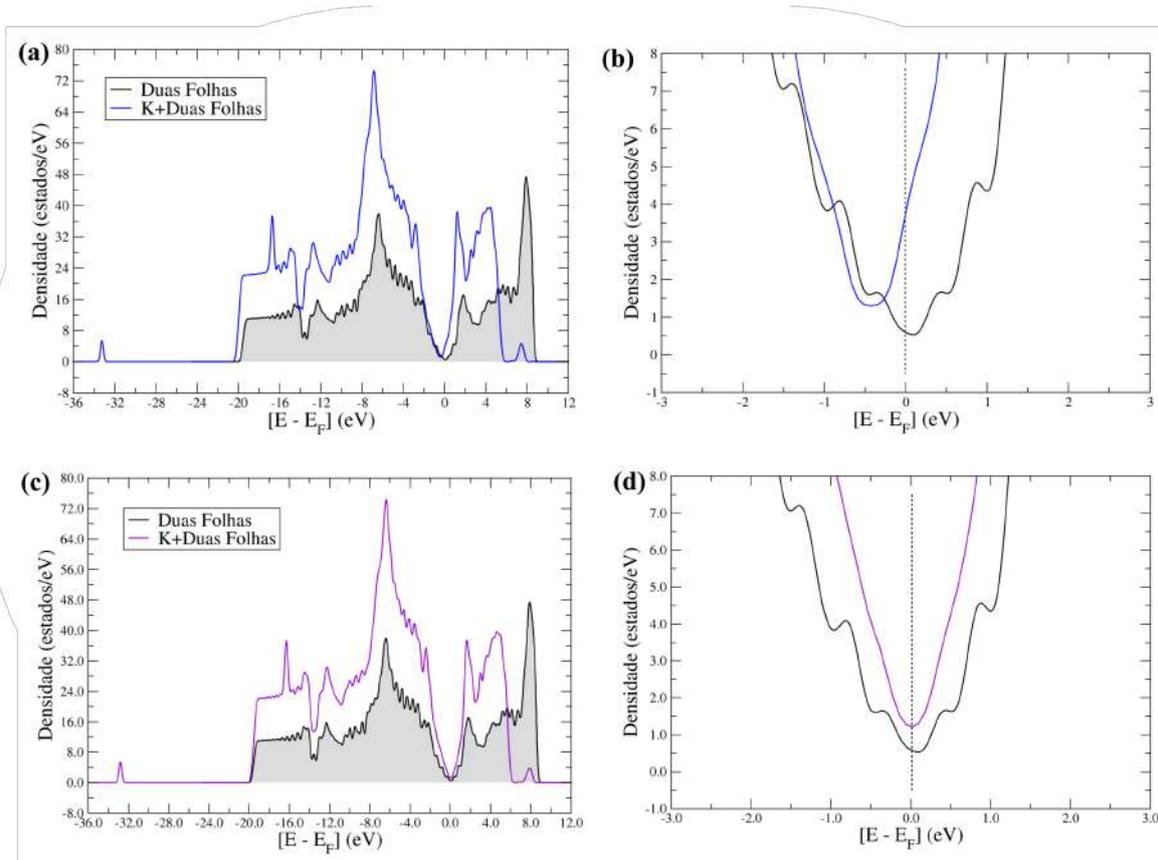


Figura 8.69: (a) e (b) DOS do modelo $C_{144}K(H)$, na superfície das duas folhas, na configura deslocada, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, comparado com o DOS de uma folha de grafeno; (c) e (d) Aproximação do DOS do modelo $C_{144}K(H)$, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, a configura deslocada, com spin igual a zero e $\frac{1}{2}$, respectivamente, na região próxima ao nível de Fermi. O nível de Fermi está localizado em 0 eV, em todas as figuras, e a linha vertical tracejada preta indica o nível de Fermi.

8 Referências Bibliográficas

- (1) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- (2) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nature Materials* **2007**, *6*, 183–191.
- (3) Lee, H.; Choi, T. K.; Lee, Y. B.; Cho, H. R.; Ghaffari, R.; Wang, L.; Choi, H. J.; Chung, T. D.; Lu, N.; Hyeon, T.; Choi, S. H.; Kim, D.-H. *Nature Nanotechnology* **2016**, *11*, 566–572.
- (4) Ruiyi, L.; Fangchao, C.; Haiyan, Z.; Xiulan, S.; Zaijun, L. *Biosensors & bioelectronics* **2018**, *119*, Place: England, 156–162.
- (5) Scidà, A.; Haque, S.; Treossi, E.; Robinson, A.; Smerzi, S.; Ravesi, S.; Borini, S.; Palermo, V. *Materials Today* **2018**, *21*, 223–230.
- (6) El-Kady, M. F.; Shao, Y.; Kaner, R. B. *Nature Reviews Materials* **2016**, *1*, 16033.
- (7) Chaichi, A.; Wang, Y.; Gartia, M. R. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, Publisher: American Chemical Society, 21235–21245.
- (8) Qiao, Y.; Li, X.; Hirtz, T.; Deng, G.; Wei, Y.; Li, M.; Ji, S.; Wu, Q.; Jian, J.; Wu, F.; Shen, Y.; Tian, H.; Yang, Y.; Ren, T.-L. *Nanoscale* **2019**, *11*, Publisher: The Royal Society of Chemistry, 18923–18945.
- (9) Lebedev, A. A.; Lebedev, S. P.; Novikov, S. N.; Davydov, V. Y.; Smirnov, A. N.; Litvin, D. P.; Makarov, Y. N.; Levitskii, V. S. *Technical Physics* **2016**, *61*, 453–457.
- (10) Tu, R.; Liang, Y.; Zhang, C.; Li, J.; Zhang, S.; Yang, M.; Li, Q.; Goto, T.; Zhang, L.; Shi, J.; Li, H.; Ohmori, H.; Kosinova, M.; Basu, B. *Applied Surface Science* **2018**, *445*, 204–210.
- (11) Pumera, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, Publisher: The Royal Society of Chemistry, 4146–4157.
- (12) Paterno, L. G.; Soler, M. A. G. *JOM* **2013**, *65*, 709–719.

- (13) Malyi, O. I.; Sopiha, K.; Kulish, V. V.; Tan, T. L.; Manzhos, S.; Persson, C. *Applied Surface Science* **2015**, *333*, 235–243.
- (14) Ullah, S.; Denis, P. A.; Sato, F. *International Journal of Quantum Chemistry* **2019**, *119*, e25900.
- (15) Fan, X.; Zheng, W. T.; Kuo, J.-L.; Singh, D. J. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, Publisher: American Chemical Society, 7793–7797.
- (16) Jiao, J.; Xiao, R.; Tian, M.; Wang, Z.; Chen, L. *Electrochimica Acta* **2018**, *282*, 205–212.
- (17) Denis, P. A. *Chemical Physics Letters* **2017**, *672*, 70–79.
- (18) Amirov, R. R.; Shayimova, J.; Nasirova, Z.; Solodov, A.; Dimiev, A. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, Publisher: The Royal Society of Chemistry, 2320–2329.
- (19) Georgakilas, V.; Tiwari, J. N.; Kemp, K. C.; Perman, J. A.; Bourlinos, A. B.; Kim, K. S.; Zboril, R. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, Publisher: American Chemical Society, 5464–5519.
- (20) Diklić, N. P.; Dobrota, A. S.; Pašti, I. A.; Mentus, S. V.; Johansson, B.; Skorodumova, N. V. *Electrochimica Acta* **2019**, *297*, 523–528.
- (21) Xinxiang, S.; Guang, Y.; Meifeng, D.; Mimura, H.; Chun, L.; Mang, N. *Chemical Physics Letters* **2018**, *694*, 1–6.
- (22) Dimakis, N.; Flor, F. A.; Salgado, A.; Adjibi, K.; Vargas, S.; Saenz, J. *Applied Surface Science* **2017**, *421*, 252–259.
- (23) Foundations, C.; Applications Maguire, M. E. Alkali Metals <https://www.encyclopedia.com/science-and-technology/chemistry/compounds-and-elements/alkali-metals>.
- (24) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 3906–3924.
- (25) Dartora, C. A.; Jimenez, M. J. S.; Zanella, F. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2015**, *37*, 3301–1 – 3301–13.

- (26) Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109–162.
- (27) Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 8^a ed.; Wiley: 2004.
- (28) Dronskowski, R., *Computational Chemistry of Solid State Materials*, 1st Edition; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim: Aachen, Germany, 2005; 253 pp.
- (29) Bloch, F. *Zeitschrift fur Physik* **1929**, *52*, 555–600.
- (30) Sholl, D. S.; Steckel, J. A., *DENSITY FUNCTIONAL THEORY: A Pratical Approach*, 1st Edition; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, New Jersey, 2009.
- (31) Wallace, P. R. *Phys. Rev.* **1947**, *71*, Publisher: American Physical Society, 622–634.
- (32) Berber, S.; Kwon, Y.-K.; Tománek, D. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, Publisher: American Physical Society, 4613–4616.
- (33) Frank, I. W.; Tanenbaum, D. M.; van der Zande, A. M.; McEuen, P. L. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **2007**, *25*, 2558–2561.
- (34) Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K. *Science (New York, N.Y.)* **2008**, *320*, 1308.
- (35) Shtepliuk, I.; Vagin, M.; Yakimova, R. *Applied Sciences* **2020**, *10*, 1405.
- (36) Kruskopf, M.; Elmquist, R. E. *Metrologia* **2018**, *55*, R27–R36.
- (37) Anemone, G.; Climent-Pascual, E.; Taleb, A. A.; Yu, H. K.; Jiménez-Villacorta, F.; Prieto, C.; Wodtke, A. M.; Andrés, A. D.; Farías, D. *Carbon* **2018**, *139*, 593–598.
- (38) Feicht, P.; Biskupek, J.; Gorelik, T.; Renner, J.; Halbig, C.; Maranska, M.; Puchtler, F.; Kaiser, U.; Eigler, S. *Chemistry* **2019**, *25*.
- (39) Pedrosa, M.; Silva, E. S. D.; Pastrana-Martínez, L. M.; Drazic, G.; Falaras, P.; Faria, J. L.; Figueiredo, J. L.; Silva, A. M. T. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, *567*, 243–255.

- (40) Zhao, S.; Zheng, M.; Shen, K. *The Journal of The Textile Institute* **2020**, *0*, 1–7.
- (41) Esmaeili, A.; Entezari, M. H.; Goharshadi, E. K. *Applied Surface Science* **2018**, *451*, 112–120.
- (42) Galvão, N.; Vasconcelos, G.; Pessoa, R.; Machado, J.; Guerino, M.; Fraga, M.; Manzolli Rodrigues, B.; Camus, J.; Djouadi, A.; Maciel, H. *Materials* **2018**, *11*.
- (43) Babar, R.; Kabir, M. *Phys. Rev. B* **2019**, *99*, 115442.
- (44) Giovannetti, G.; Khomyakov, P. A.; Brocks, G.; Karpan, V. M.; van den Brink, J.; Kelly, P. J. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 026803.
- (45) Qu, L.; Liu, Y.; Baek, J.-B.; Dai, L. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1321–1326.
- (46) Wei, D.; Liu, Y.; Wang, Y.; Zhang, H.; Huang, L.; Yu, G. *Nano Letters* **2009**, *9*, 1752–1758.
- (47) Weik, N.; Schindler, J.; Bera, S.; Solomon, G. C.; Evers, F. *Phys. Rev. B* **2016**, *94*, 064204.
- (48) Ovdut, O.; Don, Y.; Akkermans, E. *Phys. Rev. B* **2020**, *102*, 075109.
- (49) Fan, K.; Tang, J.; Wu, S.; Yang, C.; Hao, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 267–275.
- (50) Shaidu, Y.; Küçükbenli, E.; de Gironcoli, S. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 20800–20808.
- (51) Garay-Tapia, A.; Romero, A.; Barone, V. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2012**, *8*, 1064–1071.
- (52) Valencia, F.; Romero, A. H.; Ancilotto, F.; Silvestrelli, P. L. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 14832–14841.
- (53) Ji, K.; Han, J.; Hirata, A.; Fujita, T.; Shen, Y.; Ning, S.; Liu, P.; Kashani, H.; Tian, Y.; Ito, Y.; Fujita, J.-i.; Oyama, Y. *Nature Communications* **2019**, *10*, 275.
- (54) Chan, K. T.; Neaton, J. B.; Cohen, M. L. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 235430.
- (55) Lee, E.; Persson, K. A. *Nano Letters* **2012**, *12*, 4624–4628.
- (56) Yoon, G.; Kim, H.; Park, I.; Kang, K. *Advanced Energy Materials* **2017**, *7*, 1601519.

- (57) Xu, Z.; Lv, X.; Chen, J.; Jiang, L.; Lai, Y.; Li, J. *Carbon* **2016**, *107*, 885–894.
- (58) Bommier, C.; Ji, X.; Greaney, P. A. *Chemistry of Materials* **2019**, *31*, 658–677.
- (59) Huang, J.-X.; Csányi, G.; Zhao, J.-B.; Cheng, J.; Deringer, V. L. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 19070–19080.
- (60) Lenchuk, O.; Adelhelm, P.; Mollenhauer, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 19378–19390.
- (61) Liu, Y.; Merinov, B. V.; Goddard, W. A. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2016**, *113*, 3735–3739.
- (62) Moriwake, H.; Kuwabara, A.; Fisher, C. A. J.; Ikuhara, Y. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 36550–36554.
- (63) Ni, K.; Wang, X.; Tao, Z.; Yang, J.; Shu, N.; Ye, J.; Pan, F.; Xie, J.; Tan, Z.; Sun, X.; Liu, J.; Qi, Z.; Chen, Y.; Wu, X.; Zhu, Y. *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1808091.
- (64) Piela, L. in *Ideas of Quantum Chemistry (Second Edition)*, Piela, L., ed., Second Edition; Elsevier: Oxford, 2014, pp. 793–882.
- (65) Moriwake, H.; Kuwabara, A.; Fisher, C. A. J.; Ikuhara, Y. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 36550–36554.
- (66) Dimakis, N.; Salas, I.; Gonzalez, L.; Vadodaria, O.; Ruiz, K.; Bhatti, M. I. *Molecules (Basel, Switzerland)* **2019**, *24*.
- (67) Niaei, A. H. F.; Hussain, T.; Hankel, M.; Searles, D. J. *Carbon* **2018**, *136*, 73–84.
- (68) Yang, S.; Li, S.; Tang, S.; Shen, D.; Dong, W.; Sun, W. *Surface Science* **2017**, *658*, 31–37.
- (69) Maezono, R.; Towler, M. D.; Lee, Y.; Needs, R. J. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 165103.
- (70) Dobrota, A. S.; Pašti, I. A.; Mentus, S. V.; Johansson, B.; Skorodumova, N. V. *Electrochimica Acta* **2017**, *250*, 185–195.
- (71) Nigar, S.; Wang, H.; Imtiaz, M.; Yu, J.; Zhou, Z. *Applied Surface Science* **2019**, *481*, 1466–1473.
- (72) Singla, P.; Riyaz, M.; Singhal, S.; Goel, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 5597–5604.

- (73) Simon, J. D., *Physical chemistry: a molecular approach*, 1st edition; University Science Books: Sausalito, Calif, 1997; 1270 pp.
- (74) Morgon, N.; Coutinho, K., *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, 1a. Edição; José Roberto Marinho. Livraria da Física: São Paulo, Brasil, 2007.
- (75) Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1293–1322.
- (76) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- (77) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- (78) Em *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Section: 4; John Wiley & Sons, Ltd: 2001, pp. 33–40.
- (79) Em *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Section: 5; John Wiley & Sons, Ltd: 2001, pp. 41–64.
- (80) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Physical review letters* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (81) Rêgo, C.; Oliveira, L.; Tereshchuk, P.; Da Silva, J. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2015**, *27*, 415502.
- (82) Grimme, S. *WIREs Computational Molecular Science* **2011**, *1*, 211–228.
- (83) Dion, M.; Rydberg, H.; Schröder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 246401.
- (84) Román-Pérez, G.; Soler, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 096102.
- (85) Klimeš, J. ř.; Bowler, D. R.; Michaelides, A. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 195131.
- (86) Grimme, S. *Journal of Computational Chemistry* **2006**, *27*, 1787–1799.
- (87) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 154104.
- (88) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*, 1456–1465.

- (89) Adamo, C.; Barone, V. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 6158–6170.
- (90) Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- (91) Chadi, D. J. *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 1746–1747.
- (92) Thonhauser, T.; Cooper, V. R.; Li, S.; Puzder, A.; Hyldgaard, P.; Langreth, D. C. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 125112.
- (93) Klimeš, J.; Bowler, D. R.; Michaelides, A. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, *22*, 022201.
- (94) Lee, K.; Murray, É. D.; Kong, L.; Lundqvist, B. I.; Langreth, D. C. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 081101.
- (95) Savin, A.; Jepsen, O.; Flad, J.; Andersen, O. K.; Preuss, H.; von Schnering, H. G. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1992**, *31*, 187–188.
- (96) Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *92*, 5397–5403.
- (97) Silvi, B.; Savin, A. *Nature* **1994**, *371*, 683–686.
- (98) Brown, L.; Hovden, R.; Huang, P.; Wojcik, M.; Muller, D. A.; Park, J. *Nano Letters* **2012**, *12*, 1609–1615.
- (99) Birowska, M.; Milowska, K.; Majewski, J. *Acta Physica Polonica Series a* **2011**, *120*, 845–848.
- (100) Lebedeva, I. V.; Lebedev, A. V.; Popov, A. M.; Knizhnik, A. A. *Computational Materials Science* **2017**, *128*, 45–58.
- (101) Benedict, L. X.; Chopra, N. G.; Cohen, M. L.; Zettl, A.; Louie, S. G.; Crespi, V. H. *Chemical Physics Letters* **1998**, *286*, 490–496.
- (102) Girifalco, L. A.; Lad, R. A. *The Journal of Chemical Physics* **1956**, *25*, 693–697.
- (103) Zacharia, R.; Ulbricht, H.; Hertel, T. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 155406.

- (104) Qiao, L.; Qu, C. Q.; Zhang, H. Z.; Yu, S. S.; Hu, X. Y.; Zhang, X. M.; Bi, D. M.; Jiang, Q.; Zheng, W. T. *Diamond and Related Materials* **2010**, *19*, 1377–1381.
- (105) Yang, S.; Li, S.; Tang, S.; Dong, W.; Sun, W.; Shen, D.; Wang, M. *Theoretical Chemistry Accounts* **2016**, *135*, 164.
- (106) Wang, Z.; Selbach, S. M.; Grande, T. *RSC Adv.* **2014**, *4*, Publisher: The Royal Society of Chemistry, 4069–4079.

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, (dia) de (mês) de (ano).

Brasília, 26 de novembro de 2021.

Assinatura do/a discente: Beatriz Costa Guedes

Programa: PPGA - Químico

Nome completo: Beatriz Costa Guedes

Título do Trabalho: Conhecimento e adesão às metas acadêmicas: Uma abordagem teórica

Nível: Mestrado () Doutorado

Orientador/a: José Roberto da Sampaio Palti