Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Estudo *Ab initio* de poliaceno dopado com enxofre

Rodrigo Castellanos Caro

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física para a obtenção do título de Mestre em Ciências

---

Esta versão inclui as sugestões indicadas pela Comissão Examinadora

Comissão examinadora:
Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos (IFUSP)
Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo (IFUSP)
Profa. Dra. Maria Oswald Machado de Matos (PUC-RJ)

São Paulo
2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Caro, Rodrigo Castellanos
Estudio *Ab inito* de poliaceno dopado com enxofre — São Paulo, 2013.

Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo. Instituto de Física — Departamento de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos

Área de Concentração: Física Atômica e Molecular

Unitermos: 1. Física Atômica; 2. Física do Estado Sólido; 3. Propriedades dos Sólidos; 4. Materiais Nanoestruturados.

USP/IF/SBI-097/2012

à minha mãe e a Veronica

Agradecimentos

O conjunto de pessoas que quero agradecer é razoavelmente grande, tanto por motivos acadêmicos como pessoais. Primeiro gostaria agradecer à **Profª Drª Maria Cristina dos Santos** pela orientação, conselhos, dedicação, sugestões e a imensurável paciência durante todos estes anos.

Agradeço também aos meus amigos e colegas no Instituto de Física: **Jeconias Guimarães**, **Elton Carvalho** e **Claudio Padilha**. Sua colaboração para este trabalho em diversas formas foi fundamental e agradeço principalmente pelo apoio acadêmico e a amizade.

A **minha mãe**, **Cecilia**, por que foi ela quem me formou para ser a pessoa que sou hoje. Pelo carinho, compreensão e paciência infinita que sempre me demostrou e sempre dando apoio para mim nos momentos mais difíceis.

A **minha noiva**, **Veronica**, quem nunca deixou de me apoiar durante todo este processo apesar da distância. Compartilhamos momentos felizes e outros difíceis, mas sempre sem esquecer os nossos objetivos. Agradeço-a com todo meu amor do fundo do coração.

Minha gratidão também é para o **CNPQ** e a **CAPES**, os quais forneceram o apoio financeiro através da bolsa que recebi durante estes anos de pesquisa. Sem isso este trabalho não teria sido possível.

O resto da minha família e muitas outras pessoas que conheci no Brasil

foram de grande importância para o desenvolvimento da pesquisa e da minha vida aqui. Sempre serei grato com vocês e nunca vou esquecer.

Resumo

Estudos teóricos recentes afirmaram que cadeias longas de poliaceno exibem um estado fundamental ferromagnético e uma alternância de ligações simples-duplas considerável. O estudo de nanoestruturas com propriedades magnéticas tem se tornado relevante para campos como a eletrônica molecular ou a spintrônica. A principal desvantagem do poliaceno é sua instabilidade química, porque sua estrutura é altamente reativa. Os resultados experimentais indicam que atualmente só é possível fabricar oligômeros pequenos.

Neste trabalho estudamos a estrutura eletrônica de fitas de poliaceno sob o efeito da substituição de átomos de enxofre nas bordas. Buscamos com isso investigar a estabilidade química da fita sem a perda do estado ferromagnético intrínseco da estrutura pura. Os cálculos foram baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional híbrido B3LYP. Na primeira etapa observamos o efeito da concentração e posição do enxofre dentro da estrutura em função do gap de energia. Grandes concentrações de enxofre mostraram que a estrutura sofre distorções geométricas severas provocando mudanças significativas no gap. Para as diversas configurações da dopagem foram testados vários tamanhos da célula unitária, proporcionando mais graus de liberdade para a relaxação do sistema. Na maioria dos

casos a diferença da energia por célula unitária entre os estados magnéticos e não magnéticos foi pequena (da ordem da energia térmica para temperatura ambiente). Isso indica que qualquer configuração com uma diferença de energia dessa ordem pode ser facilmente induzida através de perturbações externas para que fique no estado magnético. O enxofre então pode ser um dopante viável dentro destas estruturas de carbono conservando as propriedades intrínsecas junto com a estabilidade.

Abstract

Recent theoretical studies reported that long polyacene chains exhibit a ferromagnetic ground state and a considerable alternation between single and double bonds. The study of nanostructures with magnetic properties has become relevant in fields such as molecular electronics and spintronics. The main disadvantage of polyacene is the chemical instability because it's structure is highly reactive. Experimental results indicate that only small oligomers, up to heptacene, are stable.

We study the electronic structure of polyacene chains substitutionally doped by sulfur. The aim of the present study is to investigate the doping by sulfur at the chain edges and it's influence on magnetic states. The calculations were based on the Density Functional Theory (DFT) with the hybrid functional B3LYP. Firstly, we adopted a small oligomer to study the effects of the position and concentration of sulfur on the structure and on the energy gap. Large concentrations of sulfur provoke severe geometric distortions causing significant changes on the energy gap. Multiple configurations of doping were tested by adopting large unit cells, which provide more degrees of freedom to the relaxation of the system. In most cases the difference of energy per unit cell between the magnetic and non-magnetic states was small (of the

order of the thermal energy). This indicates that these systems can easily be excited by external disturbances to reach a magnetic state. Therefore sulfur could be a viable dopant on these carbon structures since the chemical stability is increased while retaining some of the desired electronic and magnetic properties.

Sumário

Resumo **vii**

Abstract **ix**

1 Introdução **1**

2 Estruturas de Carbono **5**

2.1 Hibridização 6

2.2 Formas alotrópicas de carbono 8

2.2.1 Grafeno e Grafite 8

2.2.2 Diamante 11

2.2.3 Fulerenos 11

2.2.4 Nanotubos de carbono 12

2.2.5 Nanofitas de grafeno 15

2.2.5.1 Poliaceno 17

2.2.5.2 Distorção de Peierls 20

2.2.5.3 Métodos de fabricação de GNRs 22

3 Metodologia **27**

3.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT) 27
3.2 Dopagem 33

4 Resultados **37**
4.1 Otimização da geometria 38
4.1.1 Parâmetro de ordem 46
4.2 Diagramas de Bandas 56

5 Conclusões **61**

Capítulo 1

Introdução

O carbono é um dos elementos mais interessantes da natureza. Ele compõe uma grande variedade de materiais, entre os quais os famosos grafite e diamante são conhecidos desde a antiguidade. Além deles existe uma nova classe de materiais derivados do carbono recentemente descobertos, que têm chamado a atenção da comunidade científica pelas diversas propriedades de transporte eletrônico, óticas e mecânicas[1–10].

Em 2003, um grupo de cientistas da Universidade de Manchester conseguiu produzir um destes novos materiais, através de um bloco de grafite, um pouco de fita adesiva e junto com muita paciência e persistência. O novo material é chamado grafeno: ele é 1 milhão de vezes mais fino do que o papel, mais forte do que o diamante, e possui uma condutividade elétrica alta. Sua estrutura é planar, formada por uma rede de hexágonos de átomos de carbono. No ano 2004 o primeiro artigo sobre este material foi publicado e marcou o início do interesse no estudo do grafeno, que na ultima década teve um aumento vertiginoso[1]. Os cientistas que fizeram a descoberta do grafeno

foram K. Novoselov e A. Geim, tendo recebido o Prêmio Nobel de Física no ano 2010.

O grafeno mostrou diversas propriedades que tem chamado a atenção dos cientistas, principalmente por que ele exibe, por exemplo, um efeito de campo elétrico ambipolar, uma alta mobilidade de portadores de carga, um efeito Hall quântico anômalo e seu comportamento pode ser modelado como se tivesse associado a portadores relativísticos sem massa (férmions de Dirac). Além disso, o grafeno é um semicondutor de gap zero, ou seja a banda de valência e a banda de condução se tocam no ponto $K = 0$ da zona de Brillouin[11;12].

Com o surgimento de novas formas de síntese e aplicações do grafeno, tornou-se assunto de grande relevância o estudo das relações entre a estrutura e as propriedades deste novo material. A fim de procurar o melhor das suas características eletrônicas e magnéticas para aplicações nas diversas áreas de nanotecnologia tem-se estudado o efeito da introdução de novos elementos químicos nas estruturas de carbono (dopagem)[6;13–20].

Dentre as configurações derivadas do grafeno destacam-se as chamadas GNR's (*Graphene Nano Ribbons*) ou nanofitas de grafeno (Fig. 1.1), as quais são constituídas por um pedaço de grafeno de largura pequena. As propriedades eletrônicas dos materiais estão fortemente relacionadas com sua dimensão[21–23], então quando uma folha de grafeno (2D) é cortada em pequenas nanofitas aparece um gap de energia entre a banda de condução e a banda de valência, isto pelos efeitos de borda e o confinamento dos elétrons e buracos numa estrutura quase-unidimensional (1D). As nanofitas de grafeno possuem propriedades dos semicondutores e podem ser uma alternativa

tecnológica para semicondutores de silício[12]. Na Figura 1.2 estão ilustradas imagens de GNR´s obtidas quimicamente. Uma estrutura particular, o poliaceno, é um composto orgânico ideal constituído por anéis de benzeno unidos linearmente (Fig. 1.1 a) e claramente é a menor fita de grafeno (a nanofita mais estreita possível).

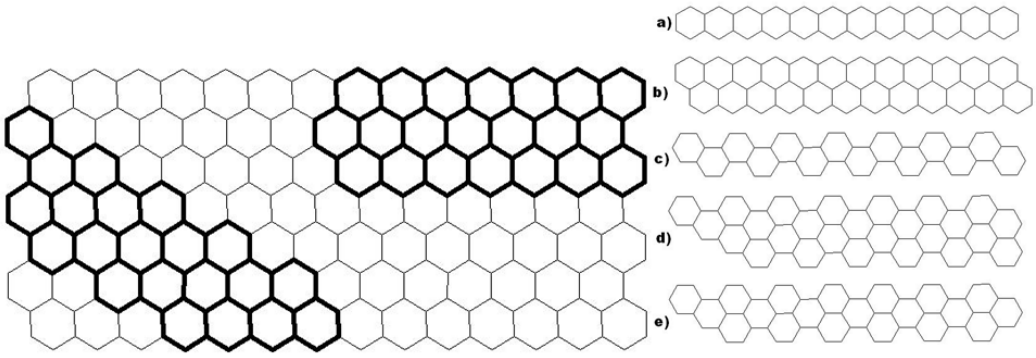

Figura 1.1: Estruturas típicas de nanofitas de grafeno (GNR - Graphene Nano Ribbons). A nanofita é formada pela união de uma quantidade de hexágonos de carbono. **a**. ,**b**. poliaceno, **c**. ,**d**. polifenantreno, **e**. poliperileno

É de especial interesse procurar moléculas que possuem propriedades magnéticas, para criar dispositivos onde se tem controle dos estados de spin (spintrônica) e, além disso, propriedades semicondutoras. Normalmente para fitas de poliaceno, o estado fundamental ficaria na configuração de spin singleto, mas recentes estudos teóricos baseados na Teoria do Funcional da Densidade[3] mostraram que a estrutura eletrônica de cadeias longas de poliaceno tem estado fundamental ferromagnético e considerável alternância de ligações simples-duplas. O problema principal do poliaceno é sua instabilidade estrutural, já que do ponto de vista químico estas fitas são estruturas altamente reativas (poliradicais).

Neste trabalho, nosso interesse principal é estudar as propriedades ele-

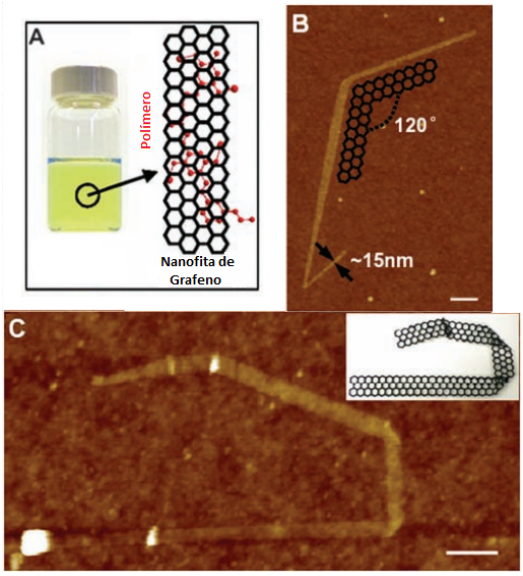

Figura 1.2: Nanofitas de grafeno sintetizadas quimicamente. a. Imagem de uma solução de polímeros PmPV/DCE com GNR suspensos. **b**. ,**c**. Imagem de AFM (Atomic Force Microscope) de GNR. Figura adaptada da referência[11]

trônicas e magnéticas de fitas de grafeno (poliaceno) dopadas. Em nosso caso adotamos o enxofre para fazer a saturação da borda da fita, trocando um par $C-H$ por um átomo de enxofre, com a expectativa de melhorar a estabilidade e manipular as propriedades eletrônicas. Resultados de experimentos recentes mostraram uma boa afinidade do enxofre com as estruturas de carbono[15;16;19].

Essa dissertação começa com um capítulo sobre estruturas de carbono (capitulo 2) no qual são introduzidas as nanofitas e suas propriedades eletrônicas. No capitulo 3 encontra-se a metodologia do trabalho, onde descrevemos os métodos e parâmetros utilizados. No capitulo 4 são apresentados os resultados de cálculos *ab initio* das nanofitas puras e dopadas, e termina com as conclusões e perspectivas.

Capítulo 2

Estruturas de Carbono

O carbono pode formar um vasto número de compostos, mais do que todos os outros elementos combinados com exceção do hidrogênio, isso devido a sua estrutura eletrônica. O átomo de carbono tem seis elétrons, dois ligados firmemente perto do núcleo e os quatro restantes como elétrons de valência, na configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$ (Fig. 2.1).

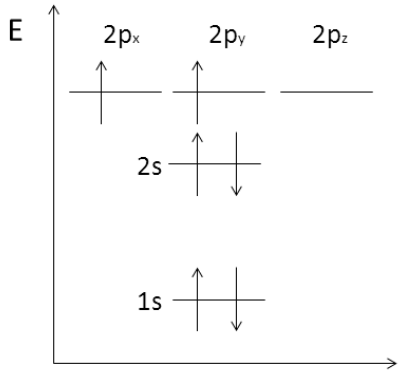

Figura 2.1: Configuração eletrônica do carbono

Cada átomo de carbono pode ligar-se covalentemente com até outros quatro átomos. Uma explicação para estas ligações covalentes aparece do fato

que a diferença das energias do orbital $2s$ e o orbital $2p$ é muito pequena[24;25]. O modelo da hibridização destes orbitais fornece as bases para mostrar como o átomo pode atingir estados excitados que levam à formação de até quatro ligações covalentes.

2.1 Hibridização

O modelo de hibridização aparece como a explicação das ligações covalentes formadas por alguns elementos químicos, os quais não apresentam um número fixo de tais ligações como era esperado (Número de elétrons desemparelhados na camada de valência). Segundo o modelo, combinam-se linearmente os orbitais $2s$ e $2p$ (o orbital $2s$ com três orbitais $2p$), dando como resultado as hibridizações sp, sp^2 e sp^3[26].

A hibridização sp é a combinação de um orbital $2s$ com um orbital $2p$, dando como resultado dois novos orbitais:

$$\begin{aligned} |sp_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|2s\rangle + |2p_i\rangle\right) \\ |sp_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|2s\rangle - |2p_i\rangle\right) \end{aligned} \tag{2.1}$$

onde $i = x, y, z$. Nesse caso de hibridização os dois novos orbitais estão orientados na direção do eixo i em direções opostas. Geralmente aparece uma ligação de tipo σ, formada pela combinação do orbital $|sp_1\rangle$ de um átomo com algum orbital de um átomo vizinho. As outras ligações aparecem pela combinação dos orbitais $|2p_j\rangle$ dos mesmos dois átomos e pela combinação dos orbitais $|2p_k\rangle$, onde $i \neq j \neq k$, formando cada um o chamado orbital

π. Vemos que três orbitais de cada átomo participam na ligação (ligação tripla). Esse tipo de hibridização é encontrado, por exemplo, na molécula de acetileno ($H - C \equiv C - H$).

A hibridização sp^2 resulta da combinação do orbital $2s$ com dois orbitais $2p$, formando três orbitais:

$$\begin{aligned}
\left|sp_1^2\right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left|2s\right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\left|2p_y\right\rangle \\
\left|sp_2^2\right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left|2s\right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\left|2p_x\right\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}\left|2p_y\right\rangle \\
\left|sp_3^2\right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left|2s\right\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\left|2p_x\right\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}\left|2p_y\right\rangle
\end{aligned} \tag{2.2}$$

Para estabelecer os coeficientes destas combinações lineares, deve-se lembrar que as ligações das moléculas para este tipo de hibridização formam um ângulo próximo de 120° entre elas e que os orbitais híbridos formados devem cumprir a condição de ortonormalidade entre eles ($\left\langle sp_i^2 | sp_j^2 \right\rangle = 0$ para $i \neq j$ e $\left\langle sp_i^2 | sp_j^2 \right\rangle = 1$ para $i = j$). Quando vemos as combinações dos orbitais sp^2 percebemos a possibilidade de se obter três ligações do tipo σ (no mesmo plano), enquanto o orbital $|2p_z\rangle$, que não foi usado nas combinações lineares, fica disponível para fazer uma ligação do tipo π. Estruturas representativas deste tipo de hibridização são os nanotubos de carbono, o grafeno e os fulerenos.

Finalmente para mostrar que o carbono pode realizar até quatro ligações covalentes, usamos o modelo de hibridização sp^3, onde o orbital $2s$ se combina com os três orbitais $2p$, formando quatro orbitais atômicos híbridos e

equivalentes:

$$
\begin{aligned}
\left|sp_1^3\right\rangle &= \frac{1}{2}\left(|2s\rangle + |2p_x\rangle + |2p_y\rangle + |2p_z\rangle\right) \\
\left|sp_2^3\right\rangle &= \frac{1}{2}\left(|2s\rangle - |2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle\right) \\
\left|sp_3^3\right\rangle &= \frac{1}{2}\left(|2s\rangle - |2p_x\rangle + |2p_y\rangle - |2p_z\rangle\right) \\
\left|sp_4^3\right\rangle &= \frac{1}{2}\left(|2s\rangle + |2p_x\rangle - |2p_y\rangle - |2p_z\rangle\right)
\end{aligned}
\tag{2.3}
$$

Assim o carbono forma estruturas com quatro ligações do tipo σ (tetragonais). Estruturas representativas deste tipo de hibridização são o diamante e o metano (CH_4).

2.2 Formas alotrópicas de carbono

Através dos três tipos de hibridização, o carbono consegue formar uma variada gama de estruturas, cada uma das quais tem suas próprias características eletrônicas. Esses compostos tem uma geometria que corresponde ao tipo de hibridização que apresentam.

2.2.1 Grafeno e Grafite

Como foi descrito anteriormente, um átomo de carbono sp^2 pode formar três ligações coplanares. Quando se faz uma associação de vários átomos com essa condição, são produzidas estruturas planares de anéis hexagonais, como na Fig. 1.1, com cada átomo de carbono ligado a três vizinhos por ligações covalentes. Cada uma destas estruturas bidimensionais é chamada de grafeno. Ao empilhar as lâminas de grafeno umas sobre as outras, dando

origem ao grafite (Fig. 2.2), a interação predominante entre os planos é a de van der Waals, a qual desloca as bandas de valência e de condução, com isso, o grafite passa a ter o comportamento de um semimetal.

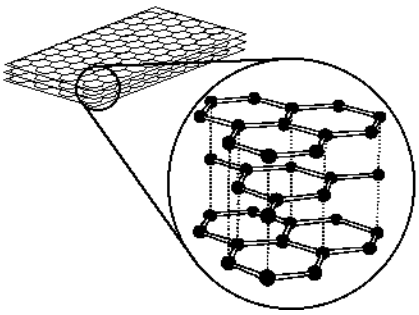

Figura 2.2: Estrutura do Grafite[27]

Através do dobramento de uma folha de grafeno podem-se desenhar ilustrativamente estruturas como nanotubos de carbono ou fulerenos, em formato cilíndrico no caso dos primeiros e formando uma estrutura aproximadamente esférica no caso dos últimos (Fig. 2.3).

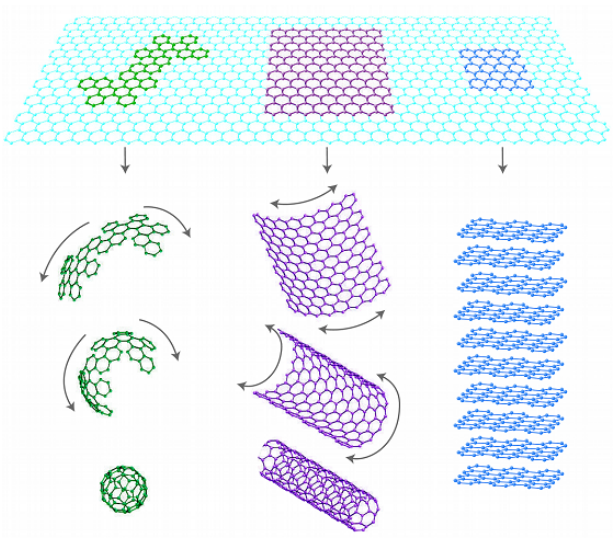

Figura 2.3: Modelo ilustrativo de como a partir de uma folha de grafeno podem derivar-se outras estruturas de carbono como fulerenos, nanotubos e grafite.[1]

Através de cálculos $tight - binding$[12;26], é possível obter as bandas de energia do grafeno, dadas por:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm t\omega(\mathbf{k})}{1 \pm s\omega(\mathbf{k})} \tag{2.4}$$

onde ϵ_{2p} é a energia do orbital $2p$ do carbono, $s = \langle \phi_A(\mathbf{r}_A) | \phi_B(\mathbf{r}_B) \rangle$ é a integral de sobreposição entre dois orbitais da base, $t = \langle \phi_A(\mathbf{r}_A) | H | \phi_B(\mathbf{r}_B) \rangle$ é a integral de transferência entre dois átomos e

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \tag{2.5}$$

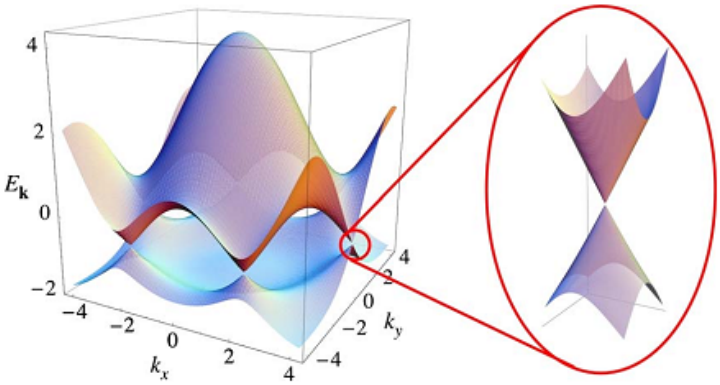

Figura 2.4: Estrutura de bandas do grafeno desenhada sobre toda a extensão da zona de Brillouin. A zona destacada em vermelho apresenta uma das zonas de *gap* zero.[12]

Na Fig. 2.4 mostra-se as bandas do grafeno, como obtidas pela Eq 2.4. Nessa figura é possível observar que o *gap* é zero nos vértices da primeira zona de Brillouin. Essa é a causa pela qual o grafeno é classificado como semicondutor de *gap* nulo.

2.2.2 Diamante

No diamante cada átomo de carbono tem quatro primeiros vizinhos situados nos vértices de um tetraedro (Fig. 2.5), sendo essa geometria compatível com a hibridização sp^3. Todas as ligações no diamante são uniformes (1,5445Å).

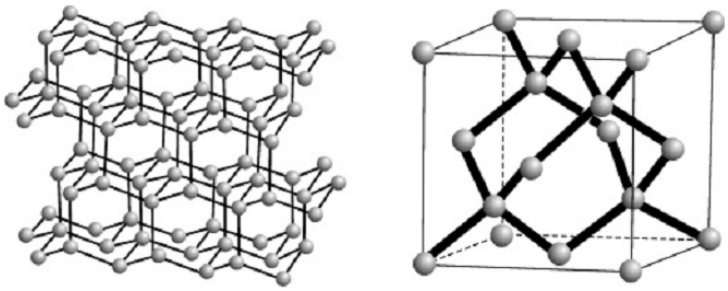

Figura 2.5: Estrutura do diamante cúbico e sua célula primitiva.[27]

É o material natural mais duro que se conhece. O diamante sem defeitos é um isolante elétrico com um *gap* de energia de 5,5eV. Ele é usado comumente por suas propriedades óticas: além de ter um índice de refração alto, apresenta uma considerável dispersão.

2.2.3 Fulerenos

Um fulereno é ilustrativamente uma gaiola de átomos de carbono (Fig 2.6). A descoberta foi registrada no ano 1985 pelos cientistas H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R. F. Curl e R. Smalley. Sua experiência consistiu na focalização de um feixe de laser pulsado sobre um alvo de grafite sob uma corrente de hélio e, depois, as partículas formadas foram analisadas em um espectrômetro de massa. Principalmente detetaram moléculas com composições de HC_7N e HC_9N, as quais são também predominantes no

espaço interestelar, mas fazendo modificações das condições experimentais, de repente, encontraram os espectros dominados por um sinal em $m/z = 720$ (m/z é a relação massa/carga). Além disso, outro pico em $m/z = 820$ foi observado, o qual se relaciona com o C_{70} . Por essa descoberta Kroto, Smalley e Curl receberam o Prêmio Nobel de Química no ano 1996[27].

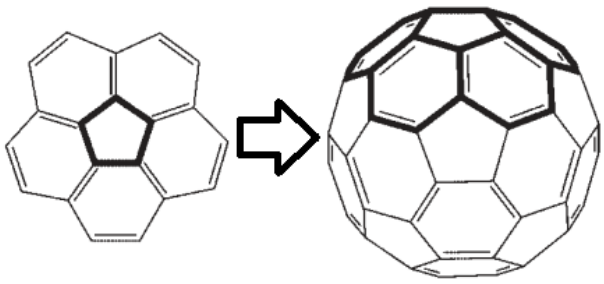

Figura 2.6: Fulereno C_{60} [27]

Desde então, moléculas similares, com outras quantidades de átomos de carbono, foram intituladas com o nome de fulerenos. Sua forma característica é a de um poliedro esferoide, formado totalmente por átomos de carbono, cada um fazendo três ligações (hibridização sp^2). O fulereno consegue fechar a forma esferóide incluindo pentágonos dentro da rede hexagonal (Fig 2.6).

Desde sua descoberta, as perspectivas e aplicações dos fulerenos têm sido dirigidas para o campo da biologia, medicina, eletrônica molecular e principalmente na fabricação de células solares[28].

2.2.4 Nanotubos de carbono

Imagine uma folha de papel enrolada e unida pelas bordas formando um cilindro oco. Se trocamos a folha de papel por uma folha de grafeno temos a ideia ilustrativa do que é um nanotubo de carbono (CNT). A descoberta

destas particulares estruturas foi feita pelo cientista S. Iijima em 1991[2]. Ele conseguiu sintetizar os CNT quando entre duas pontas de grafite fez saltar um arco elétrico.

Os nanotubos podem ter diâmetros variando na ordem de nanômetros e comprimentos até a ordem de milímetros. Há duas variedades de nanotubos, segundo o método de síntese empregado; os primeiros são os denominados nanotubos de parede simples (*SWCNT - Single Wall CNT*) e os segundos são os nanotubos de paredes múltiplas (*MWCNT - Multi Wall CNT*). A diferença entre esses tipos de nanotubos é que o *SWCNT* é formado por um cilindro único e o *MWCNT* é formado por cilindros dentro de outros cilindros constituindo uma estrutura do tipo *cebola*.

Os nanotubos de parede simples são os que mais interesse despertaram porque sua geometria influência diretamente as suas propriedades eletrônicas. Além disso são materiais altamente resistentes e flexíveis.

Quando a folha é enrolada cria-se uma condição de contorno cíclica na direção $\mathbf{C} = n\mathbf{a_1} + m\mathbf{a_2}$ do denominado vetor quiral, onde $\mathbf{a_1}$ e $\mathbf{a_2}$ são os vetores primitivos da rede do grafeno. O vetor $\mathbf{T}$ é um vetor de translação o qual determina a célula primitiva do nanotubo (Fig. 2.7).

Os índices (n, m) permitem classificar os nanotubos e obter parâmetros geométricos importantes: o diâmetro d e o ângulo quiral θ. As duas propriedades são determinadas através de relações geométricas com o vetor quiral[29;26].

$$d = \frac{|\mathbf{C}|}{\pi} = \frac{a}{\pi}\sqrt{n^2 + m^2 + mn} \tag{2.6}$$

$$\cos\theta = \frac{\mathbf{C} \bullet \mathbf{a_1}}{|\mathbf{C}| \bullet |\mathbf{a_1}|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}} \tag{2.7}$$

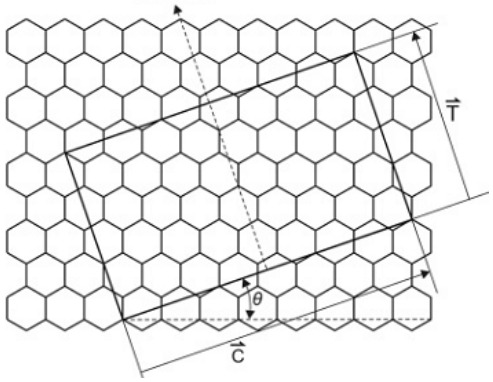

Figura 2.7: Estrutura geométrica dos nanotubos de carbono.[27]

Assim a classificação dos nanotubos fica dividida em três grupos: os nanotubos *zigzag* (quando $m = 0$), os *armchair* (quando $n = m$) e os quirais (para n, m quaisquer) (Fig. 2.8).

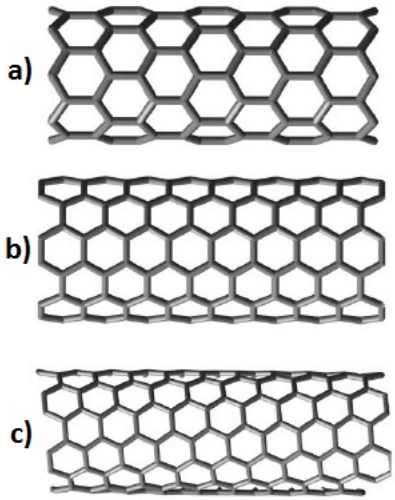

Figura 2.8: Nanotubos de diferentes quiralidades. **a**. Zigzag, **b**. Armchair e **c**. Quiral

2.2.5 Nanofitas de grafeno

Uma nanofita de grafeno basicamente é uma tira fina cortada em uma orientação cristalográfica do plano do grafeno (Fig 2.9). No ano 2006, M. Ezawa propôs um sistema de classificação para nanofitas baseado na classificação usada para os nanotubos de carbono através do vetor quiral[23]. Usando um conjunto de dois números inteiros $\langle p, q\rangle$, define-se o tipo da borda e a largura da nanofita em termos desses índices. Em uma rede de grafeno (Fig. 2.9), um ponto arbitrário pode ser descrito através de um vetor $\mathbf{R} = \alpha\mathbf{a}+\beta\mathbf{b}$, onde $\mathbf{a}$ e $\mathbf{b}$ são os vetores primitivos da rede de grafeno enquanto α e β são dois números inteiros.

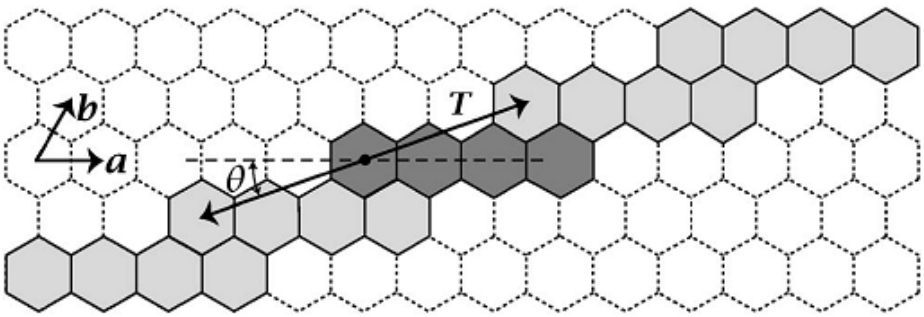

Figura 2.9: Nanofita construída através de uma cadeia de m hexágonos e um vetor de translação T. No exemplo da figura $m = 4, p = 2, q = 2$.[23]

Para fazer a construção geométrica das nanofitas, primeiro se estabelece uma cadeia básica inicial constituída por m hexágonos de carbono ligados. Em seguida, usando o vetor de translação $\mathbf{T} = \pm q\mathbf{a} + \mathbf{b}$, onde o índice q é um inteiro arbitrário ($q < m$), consegue-se duplicar e transladar a cadeia inicial até formar a fita. Fazendo este procedimento é possível indexar as estruturas com os valores $\langle p, q\rangle$, onde $p = m-q$. Os índices p e q determinam o tipo de nanofita. Especificamente, o caso $q = 0$ representa uma nanofita

zigzag (borda zigzag), o caso $q = 1$ representa uma nanofita *armchair* (borda armchair), como se pode observar na Fig. 2.10.

Ezawa propõe definir a largura da nanofita mediante a equação:

$$W = 2m \sin\theta = \frac{2(p+q)}{\sqrt{3(2q+1)^2+9}} \tag{2.8}$$

onde θ é o ângulo formado entre o eixo da cadeia básica inicial e o vetor de translação.

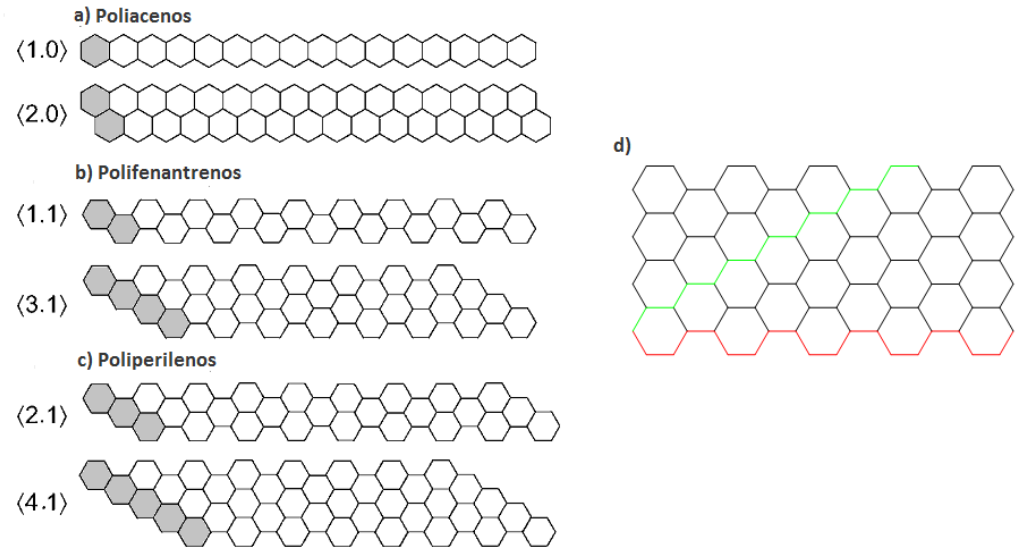

Figura 2.10: Classificação geométrica de: a. Poliacenos, **b**. Polifenantrenos e **c**. Poliperilenos. Os hexágonos de cor cinza representam a cadeia de índice m. **d**. Bordas tipo *Zigzag* (verde) e tipo *Armchair* (vermelho). Imagem apadtada da referência[23].

Para os casos de nanofitas *zigzag* $(p, 0)$ e *armchair* $(p, 1)$, pode-se simplificar a expressão 2.8 da largura:

$$W_Z = \frac{p}{\sqrt{3}} \tag{2.9}$$

$$W_A = \frac{p+1}{3} \tag{2.10}$$

onde W_Z é a largura da nanofita *zigzag* e W_A a largura da nanofita *armchair*. Dessa forma, com a classificação das nanofitas derivada da classificação dos nanotubos através do vetor quiral, a largura de uma nanofita corresponde ao diâmetro de um nanotubo. Trabalhos de outros autores tem mostrado o efeito da largura nas propriedades eletrônicas da nanofita[21;30;31;5;13].

2.2.5.1 Poliaceno

O poliaceno é um polímero orgânico hipotético formado de uma cadeia linear infinita de acenos do tipo $[(C_4H_2)_x]$ como é apresentado na Fig 2.11. Até agora experimentalmente só foi possível fabricar oligômeros pequenos, do Naftaleno até o Heptaceno[32]. Cadeias maiores são muito reativas e instáveis. Há mais de 30 anos as propriedades desse polímero hipotético têm sido estudadas teoricamente, destacando algumas onde o poliaceno apresenta *gap* zero e supercondutividade[32].

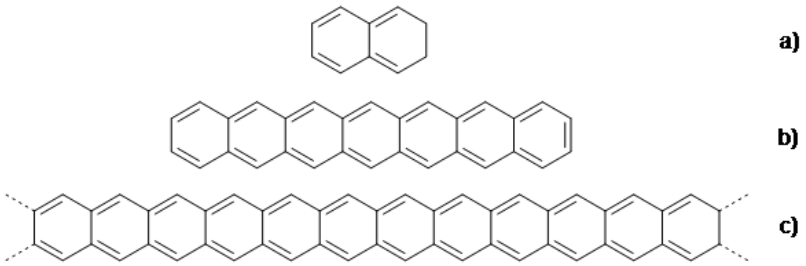

Figura 2.11: **a**. Naftaleno, **b**. Heptaceno e **c**. Poliaceno

Uma característica interessante do poliaceno, prevista na teoria, é que suas propriedades eletrônicas são afetadas pelo comprimento da cadeia[32]. No caso de cadeias finitas, os níveis de energia são discretos, o qual resulta

na aparição de um *gap* entre o mais alto orbital π ocupado (denominado *HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital*) e o mais baixo orbital π desocupado (denominado *LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), sendo o tamanho desse gap inversamente proporcional ao tamanho da cadeia.

O poliaceno e a estrutura do poliacetileno $[(C_2H_2)_x]$ são formados pelos mesmos componentes, e claramente o poliaceno pode ser visto como duas cadeias de *trans*-poliacetileno (Fig. 2.12) paralelas ligadas covalentemente. Isso significa que os dois materiais compartilham comportamentos físicos similares. Além disso, o uso do poliacetileno é conveniente pela nomenclatura usada para descrever as fases na alternância de ligações. Ele apresenta distorções onde sofre uma alternância entre as ligações químicas simples (ligação longa) e duplas (ligação curta).

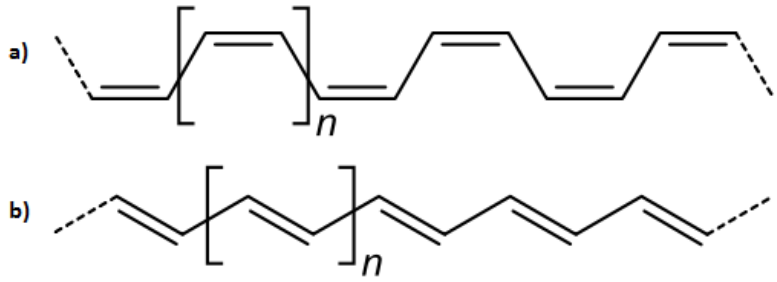

Figura 2.12: Cadeia de poliacetileno. a. *cis*-poliacetileno **b**. *trans*-poliacetileno

Como pode-se ver na Fig 2.13, uma estrutura de poliaceno pode ter vários tipos de configurações, dependendo do comportamento na alternância das ligações. O poliaceno do tipo *simétrico* tem todas as ligações com comprimento uniforme (aromático), uma configuração do tipo *cis* corresponde a uma alternância em fase da ordem das ligações entre a cadeia superior e inferior de poliacetileno enquanto que em uma do tipo *trans* a alternância

das ligações é fora de fase. Trabalhos recentes[33], baseados na aproximação do grupo de normalização da matriz de densidade (*DMRG - Density-Matrix Renormalization Group*), mostraram que a configuração *cis* é a mais estável para cadeias finitas. Outros trabalhos baseados na Teoria do funcional da densidade mostraram que essa configuração além de apresentar esse tipo de alternância, exibe mudanças (do tipo aromática) na periodicidade das ligações pela condição de ser uma cadeia finita[3]. Um exemplo desse caso pode-se observar na Fig 2.13d. Agora, para o caso com condições periódicas de contorno (cadeia infinita), mostraram que o estado de mais baixa energia é o de alternância *trans*.

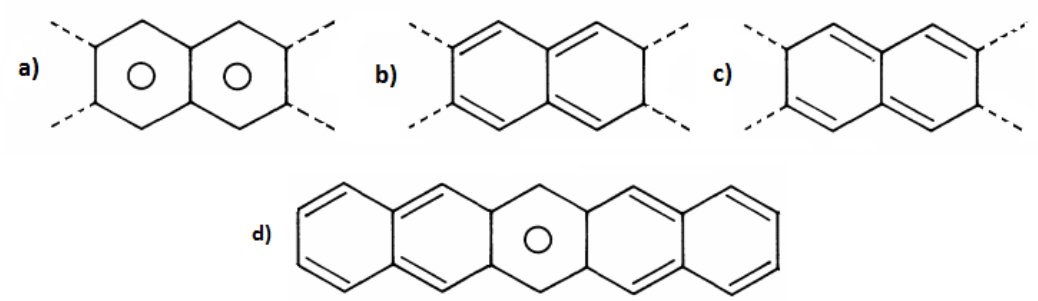

Figura 2.13: Célula unitária do poliaceno a. Configuração Simétrica, onde o comprimento das ligações é o mesmo em toda a molécula. **b**. Configuração *cis*, onde se apresenta uma alternância de ligações simples e duplas em fase. **c**. Configuração *trans*, onde se apresenta uma alternância de ligações simples e duplas fora de fase. **d**. Configuração que exibe mudanças do tipo aromática na periodicidade das ligações

Consideramos a alternância de ligações como um tipo de distorção. Este tipo de distorção é conhecido como distorção de Peierls[34]. Esse fenômeno é apresentado em estruturas unidimensionais onde a banda está parcialmente preenchida. Essa distorção, que ocasiona uma alteração na distância entre átomos vizinhos, provoca uma diminuição na energia eletrônica e um aumento na energia de repulsão entre os núcleos, fazendo que o valor energético total

seja negativo, assim esta configuração com distorções torna-se a mais estável energeticamente.

Inicialmente se pensava que o estado fundamental para o poliaceno tinha que ser singleto (spin total zero), mas estudos recentes baseados na Teoria do funcional da densidade (DFT)[3] mostraram que além de ter gap pequeno, para cadeias muito longas de acenos, o estado fundamental é tripleto por célula unitária. Isto por causa de spins desemparelhados associados aos defeitos na alternância de ligações, espalhados simetricamente na cadeia superior e inferior do poliaceno.

2.2.5.2 Distorção de Peierls

Uma cadeia do tipo apresentado na Fig. 2.14 não será estável se tiver a banda parcialmente preenchida. Essa afirmação surge do teorema enunciado por R. E. Peierls no ano de 1955 no seu livro *Quantum Theory of Solids*[34]. Como foi descrito anteriormente, esse tipo de distorção ocasiona uma alteração na distância entre átomos vizinhos, fazendo que a energia total seja negativa pela diminuição na energia eletrônica eo aumento na energia de repulsão entre os núcleos, assim esta configuração é mais estável energeticamente.

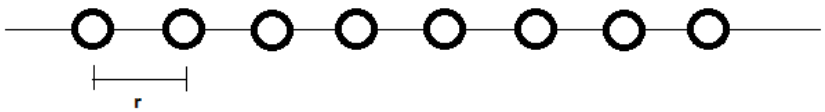

Figura 2.14: Cadeia de íons igualmente espaçados.

É importante ressaltar que este tópico foi abordado pelo fato de ter influência direta dentro de nossos resultados. Teoricamente, o poliaceno pode

ser visto como um material unidimensional e, além disso, trabalhos anteriormente publicados por Su, Schrieffer e Hegger[35] comprovaram que essa distorção aparece em uma cadeia de *trans*-poliacetileno. Como foi ressaltado anteriormente, o poliaceno e a estrutura do poliacetileno são formados pelos mesmos componentes e o poliaceno pode ser visto como duas cadeias de poliacetileno paralelas ligadas covalentemente.

Uma das principais características produzida pela distorção de Peierls é o surgimento de um *gap* de energia no limite da zona de Brillouin na estrutura distorcida. Isso no caso em que a banda de valência está preenchida por uma fração dos elétrons totais permitidos.

Para uma cadeia como a ilustrada na Fig 2.14 supondo que cada átomo contribui com um eletron (banda semi-preenchida) podemos escrever uma hamiltoniana da forma:

$$H = H_0 + V(x) \tag{2.11}$$

onde H_0 é o hamiltoniano de um elétron livre e $V(x)$ um potencial periódico que afeta os elétrons da cadeia (período r). Logo, usando a teoria de perturbação de primeira e segunda ordem para estados degenerados[36], devido à periodicidade do potencial $V(x)$, pode-se determinar os níveis de energia para o caso da banda preenchida até a metade:

$$E_{\pm,kk'} = \frac{1}{2}(E_k^{(0)} + E_{k'}^{(0)}) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(E_k^{(0)} + E_{k'}^{(0)})^2 + |V_{kk'}|} \tag{2.12}$$

com $V_{kk'} = \left\langle \psi_k^{(0)} \middle| V \middle| \psi_{k'}^{(0)} \right\rangle$ e $E_k^{(0)}, E_{k'}^{(0)}$ as energias não perturbadas, e k um ponto na superfície de Fermi. Mas no caso onde os valores de k são muito

próximos à *superfície* de Fermi temos que a diferença de energia é:

$$\Delta E = E_{+,k\to l\pi/a} - E_{-,k\to l\pi/a} = 2\left|V_{kk'}\right| \tag{2.13}$$

A equação 2.13 claramente apresenta uma abertura (*gap*) nos níveis de energia perto de regiões próximas à superfície de Fermi.

Então, com isso pode-se comprovar que um sistema unidimensional com a banda de valência preenchida numa fração de sua totalidade sofre uma distorção surgindo um *gap* entre as bandas de condução e de valência. Assim sistemas que teoricamente tinham um comportamento de condutor tornam-se semicondutores[37].

2.2.5.3 Métodos de fabricação de GNRs

Existe uma ampla variedade de métodos para produzir nanofitas de grafeno, desde métodos litográficos, passando por tratamento químico do grafite, até abrir nanotubos de carbono.

Métodos litográficos do tipo $Top - down$ e $Bottom - up$

As técnicas do tipo $Top - down$ são caracterizadas pelo uso de um pedaço macroscópico do material, o qual é modelado removendo excessos de material até obter a nanoestrutura desejada. Por outro lado, as técnicas do tipo $Bottom - up$, iniciam o desenho a partir de estruturas nanométricas, como átomos e moléculas, e através de um processo de montagem ou auto-montagem são criadas estruturas maiores.

A litografia, por seu lado, é um processo no qual se faz a impressão de

um padrão sobre uma superfície. O primeiro passo é cobrir o material a ser trabalhado (neste caso o grafeno) com uma fina camada de um polímero que ao ser exposto na luz, se tornará insolúvel em algumas regiões específicas da amostra, segundo um desenho pré-estabelecido. Finalmente, a amostra é exposta a uma solução corrosiva que remove o excesso de material polimérico que não foi exposto à luz, deixando assim o grafeno exposto segundo o padrão desejado[13].

Na área das nanofitas os métodos litográficos deste tipo tem se mostrado convenientes para fabrica-las, porque basicamente uma nanofita de grafeno é um pedaço de grafeno recortado com a forma de uma fita. Os métodos mais utilizados são a fotolitografia, a litografia por um feixe de elétrons ($e-beam$), litografia por um feixe de íons focalizado e litografia por microscopia de força atômica (AFM) principalmente[11].

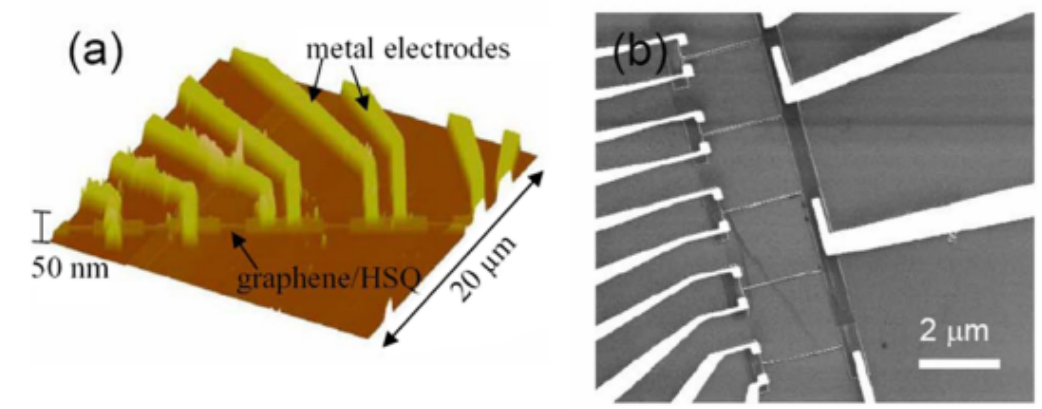

Figura 2.15: Fabricação de GNRs a traves de litografia com feixe de elétrons[31]. **a**. Imagem AFM de GNRs cobertas com uma mascara HSQ. **b**. Imagem SEM de GNRs fabricadas paralelamente.

As primeiras nanofitas de grafeno obtidas mediante métodos deste tipo foram reportadas por Chen $et.al$[31] e Han $et.al$[38] no 2007, usando o método

de litografia por feixe de elétrons ($e - beam$). Esse método consiste em usar o feixe de elétrons sobre um filme de grafeno para criar uma máscara anticorrosiva (Fig 2.15a), depois é submetido a um tratamento com plasma de oxigênio para corroer as zonas sem proteção no filme de grafeno e deixar o padrão desenhado pelo feixe, neste caso uma fita. Com esse método é possível obter nanofitas com larguras mínimas na ordem de $10nm$. Os principais problemas desse tipo de método são que não é possível estabelecer o tipo de borda desejada na nanofita e que o processo de corrosão cria impurezas que podem contaminar as nanofitas com outros elementos não desejados[11].

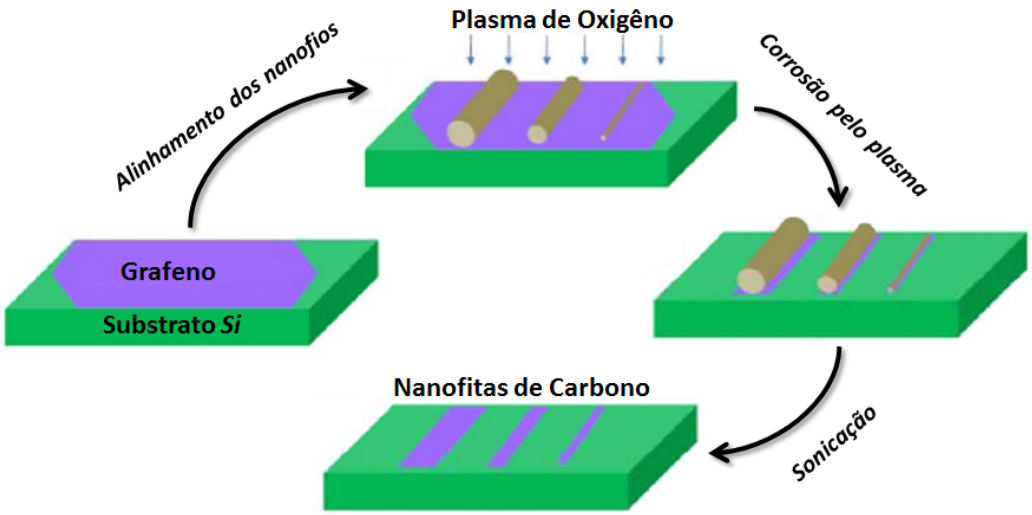

Figura 2.16: Fabricação de GNRs usando nanofios como mascara protetora. Imagem adaptada da referência[11]

Um método recente, publicado por Huang $et.al$[39], sugere uma estratégia para obter nanofitas com menores larguras, abaixo dos $10nm$. O que eles propõem é usar nanofios pre-sintetizados como máscara protetora para o grafeno. O processo é esquematizado na Fig 2.16. A vantagen desse método é obter nanofitas com larguras da ordem de 1 ou $2nm$. As desvantagens são

as mesmas do método descrito anteriormente.

Métodos para abrir nanotubos de carbono

Usualmente os nanotubos são descritos como folhas de grafeno enroladas, então parece natural dizer que, se pudessem ser desenroladas, teríamos uma forma para obter fitas de grafeno[40]. Em 2009 isso foi realizado experimentalmente pela primeira vez[41]. Desde aquele momento começaram aparecer novos métodos para abrir nanotubos de carbono e obter dessa forma nanofitas. Os métodos mais relevantes são esquematizados na Fig 2.17.

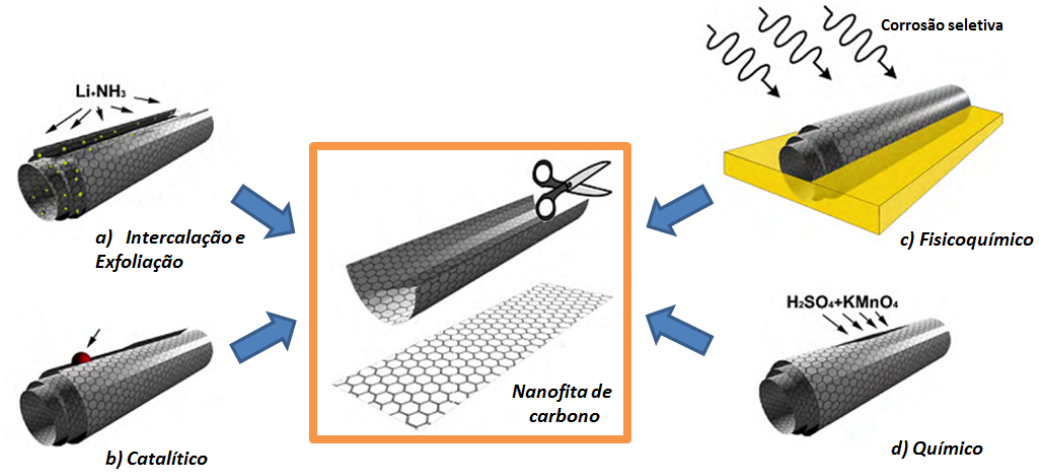

Figura 2.17: Metodos de fabricação de GNRs usando nanotubos de carbono. Imagem adaptada da referência[13]

Os métodos são caracterizados pela procura da quebra das ligações $C-C$ numa única direção sobre a superfície do nanotubo, principalmente através de reações químicas. A clara vantagem deste tipo de método é que permite selecionar o tipo de borda da sua nanofita (*armchair* ou *zigzag*). Alguns dos problemas que esse tipo de técnica apresenta são: a saturação não controlada das bordas por outros elementos diferentes ao hidrogênio, o que pode causar

uma mudança não desejada na estrutura eletrônica da nanofita e, além disso, esses métodos tem reportado uma eficácia baixa sobre o total de nanotubos utilizados, ou seja, a quantidade de nanofitas obtidas em cada preparação é muito baixa[13].

Capítulo 3

Metodologia

Estudamos os efeitos da dopagem com enxofre em um oligoaceno do tipo $[C_8H_4]_x$ (Poliaceno) através de cálculos computacionais. Utilizamos os pacotes *Gaussian*03 e *Gaussian*09[42], com os quais se fizeram cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT).

3.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A estrutura eletrônica e a conformação de equilíbrio dos sistemas de interesse foram encontradas através da Teoria do Funcional da Densidade (*DFT - Density functional Theory.* Usando esse método é possível fazer cálculos de sistemas de muitos corpos através da mecânica quântica. Fundamentalmente sua característica principal é fazer uso da densidade eletrônica do sistema para calcular outras grandezas físicas de interesse[43;44].

As origens da teoria do funcional da densidade têm como base os trabalhos publicados por Thomas e Fermi[45;46] no ano 1927 e 1928 respetivamente.

Esses trabalhos foram desenvolvidos de forma independente, porém a fusão das ideias deles criou uma formulação denominada aproximação de Thomas-Fermi. Esse método utilizou-se de argumentos estatísticos para aproximar a distribuição de um gás de elétrons e desenvolver o funcional de energia. Tempo depois essa aproximação foi aperfeiçoada para incluir o termo da energia de troca de um gás de elétrons desenvolvido por Dirac.

No ano 1964, Hohenberg e Kohn retomaram esta teoria, propondo dois teoremas que são a base fundamental da atual Teoria do Funcional da Densidade[47]. O primeiro teorema diz que o funcional externo sentido pelos elétrons no sistema é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$. O segundo teorema demostra que a energia do estado fundamental é calculada através da densidade eletrônica exata.

Em geral, o funcional de Kohn-Sham da energia é descrito pela equação:

$$E[\rho] = \int v(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}d^3rd^3r' + T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \qquad (3.1)$$

onde os dois primeiros termos correspondem às interações coulombianas clássicas: o primeiro representa a interação dos elétrons com os núcleos e o segundo as interações elétron-elétron. Os últimos dois termos são dois funcionais da densidade eletrônica, $T_0[\rho]$ como a parte da energia cinética e $E_{xc}[\rho]$ como a parte de troca-correlação.

O objetivo principal da DFT é minimizar a energia (Eq. 3.1) através do funcional da densidade usando o principio variacional, com a condição de que o numero total de elétrons (N) do sistema permanece invariável, ou seja:

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \tag{3.2}$$

Mas o problema dessa teoria reside no fato de os termos de energia cinética e de troca-correlação exatos serem desconhecidos.

No ano 1965 Kohn e Sham publicaram um trabalho propondo uma solução aproximada para esse problema considerando um sistema de referencia não interagente[48]. Nessa proposta eles construíram a densidade eletrônica a partir de funções $\psi_i(\mathbf{r})$,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{3.3}$$

e partiram da formula exata da energia cinética para o estado fundamental

$$T[\rho] = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \langle\psi_i| \nabla_i^2 |\psi_i\rangle \tag{3.4}$$

Kohn e Sham substituíram a Eq. 3.4 na Eq. 3.1 e a minimizaram variando as funções ψ_i (com a restrição $\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$) para finalmente obter a chamada equação de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ks}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \tag{3.5}$$

Essa equação é semelhante à equação de Schrödinger para um único elétron, mas a função $\psi_i(\mathbf{r})$ não corresponde a um orbital atômico ou molecular. O potencial $v_{ks}(\mathbf{r})$ representa o potencial efetivo no sistema que inclui todos os efeitos de troca-correlação e interação elétron-elétron:

$$v_{ks}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' + v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \tag{3.6}$$

onde $v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \delta E[\rho]/\delta\rho(\mathbf{r})$.

As equações 3.5 são resolvidas através do método auto-consistente. Esse método parte de um valor inicial aproximado para as funções ψ_i, as quais são usadas para construir a densidade eletrônica (Eq. 3.3) e calcular o potencial efetivo (Eq. 3.6). Utilizando o novo potencial calculado se resolvem as Eqs. 3.5 obtendo umas novas funções ψ_i. Esse processo é repetido até que os critérios de convergência estabelecidos sejam atingidos. No entanto, a forma exata do termo de troca-correlação é ainda desconhecido.

Nos últimos anos os pesquisadores têm trabalhado no desenvolvimento de funcionais de troca-correlação adequados, mas atualmente há um consenso de que dificilmente existira um funcional de troca-correlação universal no futuro próximo. Isso significa que o funcional deve ser utilizado em função das propriedades que se desejam calcular.

O funcional *LDA* (*Local Density Approximation* - Aproximação de Densidade Local) foi a primeira proposta para o termo de troca-correlação. Essa aproximação baseia-se na teoria do gás de elétrons homogêneo, onde assume-se que a energia de troca e correlação do sistema é igual à energia de troca e correlação de um gás homogêneo com igual densidade eletrônica. Obtendo assim a expressão:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{h}(\rho)d^3r \tag{3.7}$$

onde a energia de troca-correlação por um elétron em um gás de elétrons

homogêneo é representada por $\epsilon_{xc}^{h}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\rho(\mathbf{r})^{1/3} + \epsilon_c(\rho)$[43].

A pesar da não-homogeneidade da densidade eletrônica nos átomos ou nas moléculas, a aproximação LDA obteve sucesso para sistemas que apresentam características de um gás de elétrons livres, como por exemplo em metais. Para compostos orgânicos os resultados não são bons.

Para melhorar a aproximação LDA, o passo natural foi incluir as correções do gradiente da densidade eletrônica no funcional de troca-correlação (Eq. 3.7), isso para se levar em conta a não homogeneidade da densidade eletrônica real. Essa nova aproximação ficou conhecida como GGA (*Generalized Gradient Approximation*), cuja fórmula é dada por

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d^3r \tag{3.8}$$

A aproximação GGA foi um avanço importante para a DFT, mas ainda não dava conta de todas as discrepâncias. Becke no ano 1993[49] fez a proposta do uso de funcionais híbridos, nos quais a ideia é incluir parte do termo de troca exato do método de Hartree-Fock no funcional GGA, resultando em melhores valores para a energia de dissociação em vários sistemas.

O funcional utilizado neste trabalho foi o B3LYP, o qual é do tipo híbrido. Foi escolhido por que tem se mostrado um dos funcionais mais apropriados para o estudo de estruturas conjugadas e que melhores resultados oferece comparado com resultados experimentais[50;51]. Os funcionais híbridos contém em sua formulação uma contribuição do termo de troca exato vindo do método de Hartree-Fock, junto com o termo de troca e correlação de funci-

onais GGA. Especificamente o B3LYP[49] é formado por um termo de troca desenvolvido por Becke (indicado pela letra B), um termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr[52] (indicado pela sigla LYP) e possui três parâmetros empíricos escolhidos para otimizar sua performance (indicado pelo número 3). Ele é descrito através da seguinte expressão:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \tag{3.9}$$

onde a_0, a_x e a_c são parâmetros empíricos. E_x^{HF} é o termo de troca exato do método de Hartree-Fock. E_x^{GGA} e E_c^{GGA} são Aproximações de Gradiente Generalizada (GGA), o primeiro é o funcional de troca de Becke, o segundo é o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr. E_c^{LDA}, E_x^{LDA} e E_{xc}^{LDA} são as aproximações de densidade local do funcional de correlação, troca e troca-correlação respetivamente.

A base de funções utilizada para obter as densidades eletrônicas foi a 6-31g*. Esta é uma base formada por funções gaussianas do tipo $Split-Valence$, ou seja, de valência desdobrada: descrevem os orbitais mais internos (caroço) com combinações lineares de funções gaussianas contraídas e os orbitais de valência são divididos em dois conjuntos, orbitais de valência interna e orbitais de valência externa. Uma função gaussiana contraída é uma combinação linear de funções gaussianas primitivas centradas no mesmo núcleo atômico incluindo coeficientes de contração, os quais são mantidos fixos durante os cálculos. O uso de funções contraídas reduz o número de incógnitas a serem determinadas num cálculo. Isso leva a uma economia

grande de tempo computacional com uma pequena perda de precisão.

Especificamente a base 6-31g* ou 6-31g(d) é um conjunto de funções de valência desdobrada que inclui funções de polarização do tipo-d. Essa base possui seis funções gaussianas contraídas para descrever os orbitais de caroço, três funções Gaussianas primitivas para descrever a parte de valência interna, uma função Gaussiana expandida para descrever a parte de valência externa e a adição de funções de polarização (d). Essa é a menor base possível para um cálculo envolvendo compostos sulfurados.

3.2 Dopagem

Trabalhos de outros autores têm apresentado grande interesse no estudo de nanofitas de grafeno dopadas, isto para modificar suas propriedades eletrônicas e magnéticas[16;53–59]. Em nosso caso, para estabelecer as configurações ótimas da dopagem, procurando a estabilidade das fitas de poliaceno, a substituição foi especificamente feita nas bordas, trocando os grupos $C-H$ por átomos de enxofre (S) em várias concentrações (Fig. 3.1).

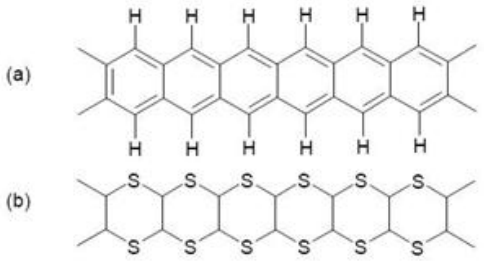

Figura 3.1: Estrutura padrão de fitas de grafeno *zigzag*. **a**. poliaceno, com as ligações de borda saturadas com hidrogênio, **b**. poliaceno com S substituindo totalmente os grupos $C-H$ nas bordas.

Calculamos as propriedades eletrônicas de uma fita finita de poliaceno

(hexaceno) para várias configurações e concentrações de enxofre, com uma grade de integração ultrafina $(99, 590)$ segundo os parâmetros do *Gaussian*, ou seja com 99 pontos na direção radial e 590 pontos na direção angular para cada ponto radial[42]. As diversas configurações de dopante foram testadas. Para os vários testes que fizemos o numero de enxofres foi fixo, isto para poder fazer as comparações entre as estruturas. Utilizando o método da DFT com os parâmetros anteriormente especificados, obtivemos a otimização da geometria, a estrutura eletrônica e os orbitais de Kohn-Sham (Fig. 3.2). Os orbitais de Kohn-Sham são uma aproximação qualitativa dos orbitais moleculares[60].

Além de procurar as configurações com o menor *gap* possível, fizemos os cálculos para as estruturas no estado singleto. Isso permite estabelecer de primeira mão quais são os padrões que poderiam funcionar melhor para cadeias maiores.

Na Fig. 3.2, apresentamos os orbitais de fronteira HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) para o hexaceno com e sem dopagem. E definimos o *gap* como a diferença de energia destes dois orbitais.

Na tabela 3.1 apresentamos os valores obtidos para o *gap* e a energia total das seis configurações estabelecidas na figura 3.2. Nessas configurações observamos as seguintes características: Para o hexaceno puro na Fig 3.2a (sem enxofres) o valor do *gap* foi 1,80eV e os orbitais de Kohn-Sham são estendidos. Estes servirão como padrão para estabelecer quais configurações de enxofre são as melhores. Possuir orbitais de fronteira estendidos é um aspecto relevante do problema uma vez que esperamos um transporte eletrônico

mais eficiente nesses casos do que quando eles são mais localizados.

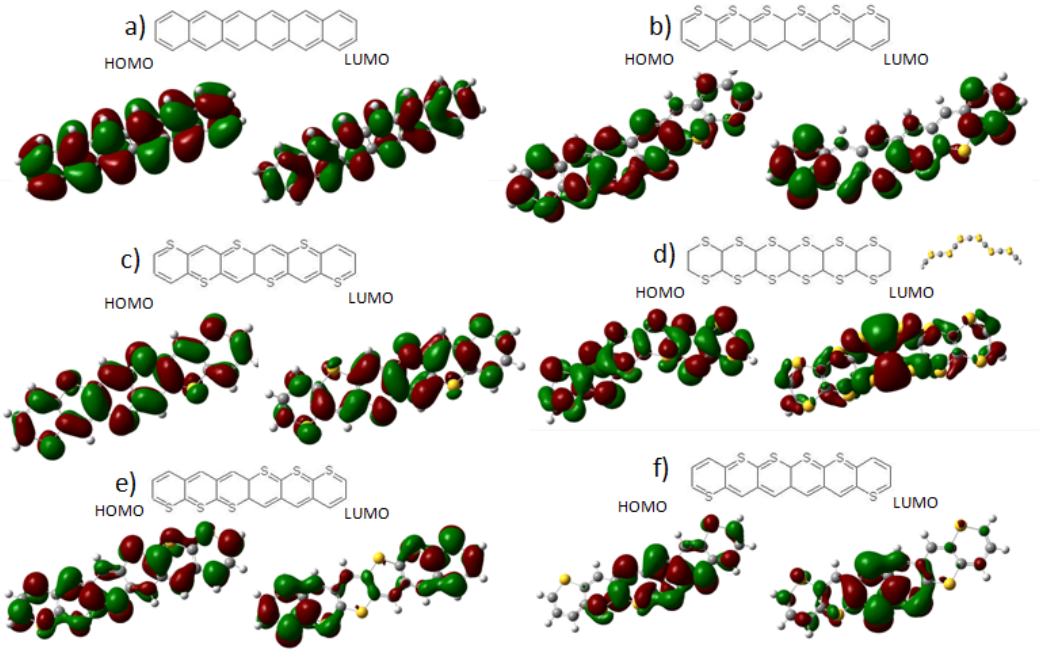

Figura 3.2: Orbitais de Kohn-sham para diferentes esquemas da dopagem com enxofre no hexaceno

Tabela 3.1: *Gap* e Energia total para diversos esquemas de dopagem com enxofre no hexaceno

Estrutura	**Gap** (eV)	**Energia total** (au)
(a)	1,80	-1000,43
(b)	1,04	-3157,06
(c)	1,97	-3157,17
(d)	3,50	-5313,99
(e)	1,26	-3157,09
(f)	1,37	-3157,12

Para as configurações (b), (e) e (f) na mesma figura, ocorreu uma diminuição no *gap* de energia com valores de 1,04eV, 1,26eV e 1,37eV respetivamente. Da mesma forma os orbitais são mais localizados, o que poderia produzir efeitos na estrutura eletrônica e existe a possibilidade que apare-

çam em padrões de enxofre similares para cadeias mais compridas. No caso (b) a localização é consequência da quantidade de enxofre substituído em uma única borda. O excesso de elétrons que aporta o enxofre faz com que os orbitais fiquem localizados em torno deles e isso resulta num curvamento do hexaceno. Nos outros dois casos, (e) e (f), a distorção é pequena por que os padrões têm certa simetria na substituição do enxofre, mas a localização é ainda maior que no primeiro caso, especialmente na configuração (f). Na configuração (d), onde foram totalmente substituídos os grupos $C - H$ das bordas por enxofre, observamos uma distorção total da fita (formando um tipo de cadeira). Isso tem duas consequências drásticas na estrutura: a primeira é que o *gap* tem um valor de $3{,}50eV$, ou seja, aumenta quase o dobro do hexaceno puro ($1{,}8eV$), e além disso os orbitais são menos estendidos e têm uma tendência a ficar localizados bem no meio da cadeia, que é o local onde a fita sofre a maior distorção. Em resumo, esse padrões de substituição não parecem adequados aos nossos objetivos.

Finalmente, no caso de substituição em *zigzag* (c), temos um pequeno aumento do *gap* ($1{,}97eV$) comparado com o hexaceno puro, porém, os orbitais são mais estendidos do que nas outras configurações, devido à menor distorção geométrica. Os padrões utilizados nos próximos cálculos foram baseados nesse padrão particular.

Capítulo 4

Resultados

Nesta parte apresentamos os resultados da DFT para cadeias com diferentes números de células unitárias usando os parâmetros de dopagem estabelecidos na metodologia. A estrutura geométrica e eletrônica do oligômero puro foi, como se mencionou anteriormente, utilizada como padrão nas comparações, análise e teste dos parâmetros da metodologia.

Em todos os casos estudados foram analisadas mudanças na alternância de ligações, estrutura de bandas, comportamento do *gap* e geometria da estrutura, em função da quantidade e posição dos átomos de enxofre na estrutura.

Além de procurar as configurações com o menor *gap* possível, é indispensável fazer os cálculos para as estruturas no estado singleto e tripleto. Isso permite estabelecer se as fitas vão conservar ou não as propriedades magnéticas do poliaceno puro (energia do estado fundamental menor no estado tripleto do que no singleto). Os grupos $C-H$ (trocados na dopagem) têm um número ímpar de elétrons e o enxofre um número par. Para fazer as compara-

ções entre os sistemas, é necessário usar sempre um número par de átomos de enxofre nas substituições. Isso garantirá que todas as configurações possam ser calculadas no estado tripleto.

4.1 Otimização da geometria

Foi calculada a geometria de equilíbrio para todas as configurações de dopagem e multiplicidades de spin 1 (singleto). O cálculo usou condições periódicas de contorno (PBC) na direção longa da cadeia do poliaceno, com 150 pontos k. Usar condições periodicas permite obter o comportamento eletrônico das nossas cadeias no limite de fita infinita. Isso é o mais apropriado para comparação com sistemas reais. Com as estruturas otimizadas pode-se obter as energias totais e os diagramas de bandas. Foram calculadas dez bandas eletrônicas para todos os casos, incluindo as bandas de valência e de condução.

Com a informação adquirida usando o hexaceno dopado com enxofre, obtivemos um panorama mais claro sobre o comportamento do enxofre nas bordas do poliaceno. Testes usando PBC foram realizados para o estado de spin singleto usando duas células primitivas do poliaceno (Fig. 4.1). Utilizamos duas células devido às configurações de enxofre testadas na metodologia, já que usar uma única célula unitária não permite fazer os mesmos padrões. Obtivemos apenas a geometria, energia total e o *gap* das cadeias neste caso.

Foi observado que, conforme a concentração de enxofre aumenta, a estrutura começa a se distorcer (Fig. 4.2). As estruturas ficam totalmente fora do plano como no caso do hexaceno apresentado na metodologia. Especifi-

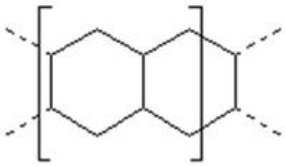

Figura 4.1: Célula unitária do Poliaceno.

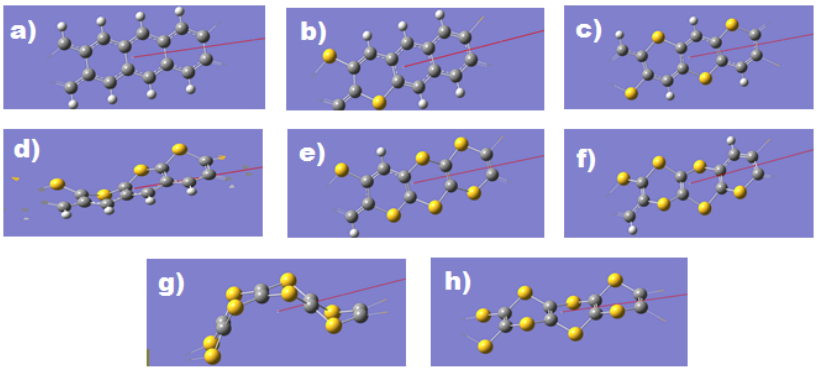

Figura 4.2: Fitas de grafeno de 2 células unitárias nas diferentes configurações testadas anteriormente. (S =Amarelo, C =Cinza, H =branco, linha vermelha é o vetor de translação para o calculo PBC).

camente isso ocorre quando a quantidade de enxofre é maior do que 25% das substituições possíveis.

Os valores dos *gaps* e das energias de incorporação foram comparados para todas as configurações. A energia de incorporação é definida como $(E_x - E_0)/x$, onde E_x é a energia total para a estrutura com x átomos de enxofre e E_0 é a energia total do poliaceno puro. Os resultados são apresentados na tabela 4.1.

Analisando os valores do *gap* das configurações apresentadas na Fig. 4.2 em relação ao valor obtido para a estrutura sem dopagem (a), se observou que para qualquer configuração que contenha enxofre o *gap* aumenta bastante comparado com o poliaceno puro. Isto ocorre porque a concentração de enxofres faz com que a estrutura, que no começo era planar, fique fora do

Tabela 4.1: Valores do *Gap* e da energia de incorporação para as estruturas da Fig. 4.2

Estrutura	**Gap** (eV)	**Energia de incorporação** (au)
(a)	0,49	—
(b)	2,04	-359,38
(c)	1,43	-359,40
(d)	1,35	-359,44
(e)	2,52	-359,41
(f)	2,52	-359,41
(g)	3,49	-359,42
(h)	3,30	-359,47

plano, alterando assim o comportamento eletrônico. O aumento no *gap* é três ou até quatro vezes o valor do *gap* da fita sem dopagem, dependendo da quantidade de enxofre. Mas como demostrou a configuração (b) essa relação não é proporcional.

A estrutura (b) teve um *gap* de $2,04eV$, que é mais de quatro vezes o valor do *gap* da fita sem dopagem. A origem deste comportamento deve-se à presença dos átomos de enxofre em uma região particular da fita, o que induz à localização dos elétrons. Elétrons menos estendidos são mais profundos energeticamente, isso leva a um aumento no *gap* eletrônico. Para as estruturas (c) e (d), com 4 enxofres nas bordas, o *gap* é o menor entre todas as estruturas dopadas. Para casos com mais enxofre, estruturas (e) até (h), o *gap* aumenta mais de cinco vezes. Aqui temos a primeira indicação sobre a quantidade necessária de enxofre para ter o mínimo *gap*, aproximadamente 25% do enxofre sobre a quantidade total de carbonos na fita (Fig. 4.3).

Uma acumulação maior de átomos de enxofre (entre $37,5\%$ até 50% dos átomos na estrutura) causa uma distorção maior na cadeia, deixando-a totalmente fora do plano. Essa distorção e a quantidade de elétrons fornecidos

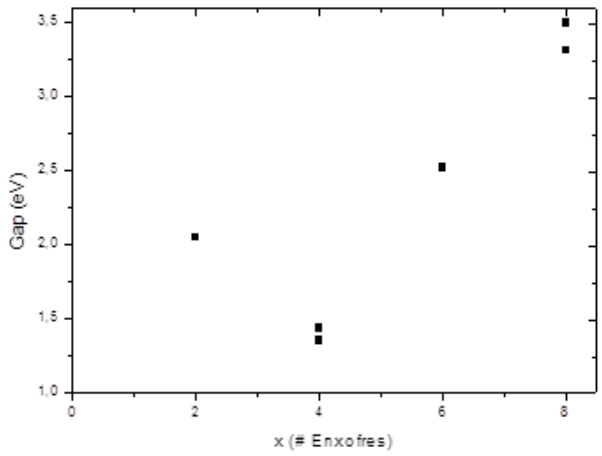

Figura 4.3: *Gap* **de energia vs quantidade de enxofres nas bordas.**

pelos enxofres faz com que o *gap* aumente notavelmente.

Entretanto, no caso de 25% de substituição o que acontece é bem diferente: se o enxofre ficar regularmente espaçado na fita (e em alguns casos com simetria) evitando muita acumulação em alguma região em particular, a distorção que a cadeia sofre é bem menor, como se pode observar na Fig. 4.2c-d. Esse espaçamento dos átomos de enxofre faz com que a fita apresente estados eletrônicos mais estendidos do que em outras configurações, como no caso do hexaceno dopado.

Quando calculamos a energia de incorporação obtemos o valor de energia que se precisa para colocar um átomo de enxofre em uma determinada configuração dentro da estrutura. Isto pode ajudar a estimar quais são as configurações de dopagem mais viáveis, já que uma menor energia de incorporação indica o padrão de dopagem mais provável. Na tabela 4.1 pode-se observar que, para padrões de dopagem onde ocorre alternância dos átomos de enxofre entre as bordas (Fig. 4.2c,e,f), a energia de incorporação é menor que no caso de só uma borda dopada (Fig 4.2d). Então, a alternância na

dopagem das bordas permite que as estruturas apresentem uma menor distorção e, portanto, uma energia mais baixa do que em outras configurações.

Ao aplicarmos as condições periódicas de contorno podemos calcular as bandas de energia. Consideramos só as estruturas (a), (b), (c) e (e) da Fig. 4.2.

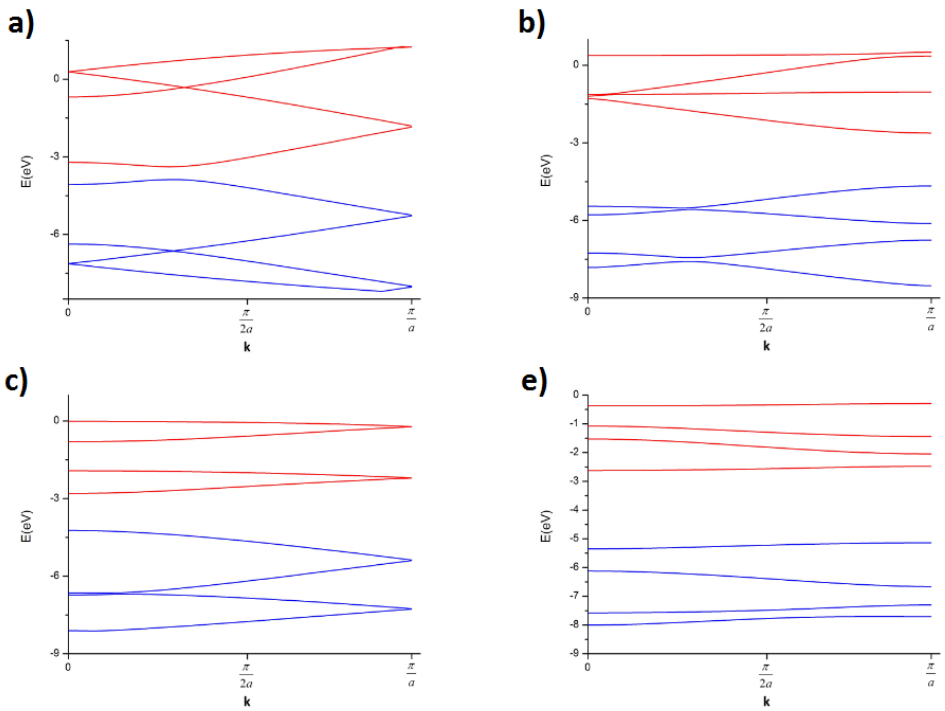

Figura 4.4: Estruturas de bandas para as estruturas escolhidas da Fig. 4.2 (Azul=Ocupado, Vermelho=Desocupado).

As estruturas de bandas (Fig. 4.4) fornecem um comportamento curioso no que se refere à posição do *gap* de energia, nos sistemas dopados o *gap* encontra-se no ponto Gama, diferentemente do que ocorre no sistema puro. Analisando os outros diagramas de bandas com diferentes quantidades de átomos de enxofre, pode-se verificar que, quando a concentração de enxofre aumenta, as bandas ficam mais planas. Então, pode-se dizer que para maiores

concentrações de enxofre (superiores ao 25%), do ponto de vista eletrônico, o sistema tende a um estado isolante.

A interpretação que estes resultados indicam é que para se obter a melhor configuração eletrônica as quantidades substituídas de enxofre não devem ser grandes, mas também não muito pequenas. A melhor opção (Tab. 4.1) é colocar aproximadamente 25% de enxofres sobre a quantidade total de carbonos da fita. Entretanto, o *gap* depende, para uma mesma quantidade de enxofre, da configuração de substituição.

Depois de obter as energias totais e fazer a análise da estrutura de bandas para todos os padrões da dopagem, é possível ter dois critérios para dizer quais são as melhores configurações dopadas com átomos de enxofre. O primeiro é a variação do *gap* e a distorção na estrutura de bandas, o segundo é a conservação das propriedades magnéticas da fita.

Novamente duplicamos a célula que usamos anteriormente, de forma que a célula unitária agora contém quatro células primitivas do poliaceno (Fig. 4.5), para proporcionar uma maior possibilidade de configurações de dopagem. Como a célula primitiva foi duplicada tivemos que usar a metade de pontos k nos cálculos (70 pontos) o que favorece e permite a comparação entre as estruturas com diferente número de células unitárias.

Usamos padrões similares aos já descritos, obtendo assim padrões semelhantes e calculando as mesmas grandezas físicas do caso anterior. Neste passo incluímos os cálculos para os estados singleto e tripleto (multiplicidade de spin 1 e 3 respetivamente). Esses resultados são apresentados na Tabela 4.2. Definimos o valor das diferenças totais de energia por célula unitária como $\Delta E = \frac{E_T - E_S}{\#cel}$, onde E_T é a energia do estado tripleto, E_S a energia do

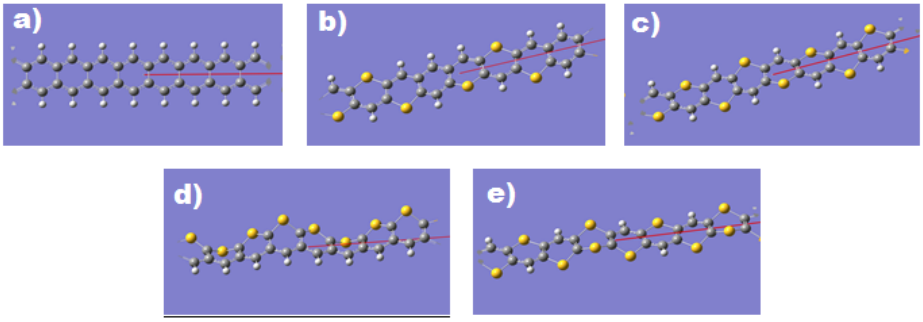

Figura 4.5: Fitas formadas por 4 celulas unitarias (poliaceno). **a**. poliaceno, com as ligações de borda saturadas com hidrogênio; **b**. ,**c**. ,**d**. **e**. poliaceno tio-substituído.

singleto e $\#cel$ é o número de células unitárias de poliaceno que conforma a estrutura. Um valor negativo de ΔE indica que o estado mais estável é o tripleto e um valor positivo significa que é o singleto.

Tabela 4.2: Valores da diferença de energia por célula unitária entre os estados tripleto-singleto e do *gap* para as estruturas da Fig. 4.5.

Estrutura	ΔE (eV)	**Gap Singleto** (eV)	**Gap Tripleto** (eV)
(a)	-0,03993	0,49	0,70
(b)	$*$	$*$	1,86
(c)	0,09070	1,43	1,69
(d)	$*$	1,28	$*$
(e)	-0,10308	0,50	1,93

$*$Estes cálculos não convergiram.

Fazendo a comparação entre os valores de energia no singleto e no tripleto para todas as estruturas, com exceção das configurações (b) e (d) por problemas de convergência, pode-se observar que o estado tripleto corresponde à energia mais baixa para o ultimo caso (e). Baseado nesses resultados não é possível determinar o estado no qual as fitas com dopagem vão ficar. Dependendo da configuração dos átomos de enxofre a fita pode apresentar estados

tripleto ou singleto. Isso significa que elas podem ficar em um estado ferromagnético inclusive com a substituição de enxofre. Configurações de fitas em estados antiferromagnéticos (multiplicidade spin 1) poderiam ter sido calculadas, mas nesse caso a contaminação de spin torna-se grande e por tanto os cálculos não apresentariam resultados confiáveis e relevantes.

Assim, a dopagem com enxofre pode afetar o caráter magnético intrínseco do poliaceno. Entretanto, usando as configurações certas de átomos de enxofre na quantidade e posições indicadas poderia abrir a possibilidade que a fita se torne estável quimicamente, eliminando os radicais, e que não perca as propriedades magnéticas originais. Ainda assim, não podemos generalizar o resultado dado que algumas estruturas não convergiram.

A diferença da energia por célula unitária entre os estados tripleto e singleto é muito pequena (Tab 4.2). Lembrando que o valor de energia k_BT é 25,6meV para um sistema com temperatura media de $T = 300K$ (k_B é a constante de Boltzmann), podemos fazer uma comparação entre esse valor e os obtidos para ΔE notando que são quantidades da mesma ordem. Nossos cálculos foram realizados para temperatura zero, isso significa que o sistema em qualquer uma das configurações de enxofre poderia ser facilmente induzido para beneficiar a aparição de estados magnéticos. Para conseguir esse resultado pode-se someter a estrutura a condições externas para alterar seu estado, como por exemplo: com calor, usando campos magnéticos ou através de estres mecânico.

4.1.1 Parâmetro de ordem

Usaremos a seguir o parâmetro de ordem para estudar o comportamento da alternância nas ligações. O parâmetro de ordem é definido como $U_{i_{C-X}} = (-1)^i(R_i - R_{C-X})$, onde R_i é o i-ésimo comprimento de ligação superior ou inferior da cadeia. R_{C-X} representa o comprimento de ligação para uma estrutura uniforme, com $R_{C-C} = 1,403$Å(ligação $C - C$ poliaceno puro) e $R_{C-S} = 1,760$Å(ligação $C - S$ no Tiofeno)[3;43]. Calculamos esse parâmetro para os padrões (a), (c) e (e) da fig. 4.5 para o estado tripleto, o qual foi o mais estável. A numeração das ligações está liustrada na Fig. 4.6.

Como os padrões da dopagem, na sua maioria, são simétricos, assumimos que as alternâncias superior e inferior são iguais. Quando analisamos o parâmetro de ordem, devem-se observar os pontos onde ele muda de sinal. Isso indica as aparições de defeitos de alternância na estrutura, ou seja, dentro de alguns anéis das fitas aparecem ligações aromáticas. Isso pode explicar o comportamento magnético. Essas distorções nas ligações são similares a sólitons no poliacetileno[61]. Sua aparição é causada pela impossibilidade de a estrutura manter a alternância de ligações inicial.

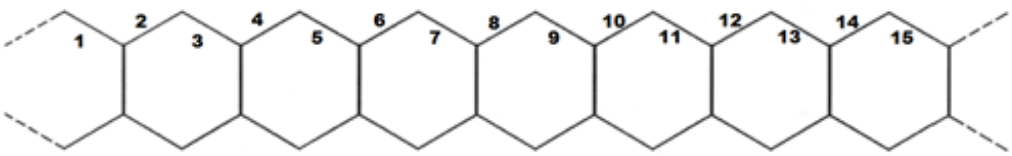

Figura 4.6: Numeração das ligações para a cadeia de poliaceno (4 células unitárias).

O parâmetro de ordem (Fig. 4.7) foi calculado para as configurações (a), (c) e (e) da Fig. 4.5. Na Figura 4.7a comparamos os resultados do estado

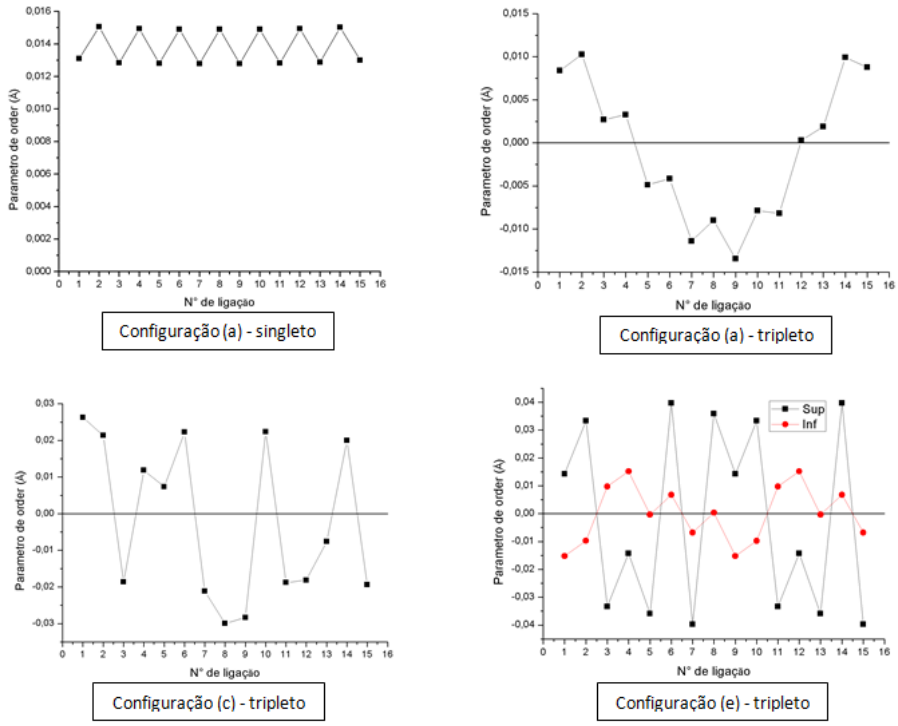

Figura 4.7: Parâmetro de ordem para as configurações da Fig. 4.5.

singleto com o do tripleto. A configuração no singleto exibe alternância de ligações na configuração *trans*. O tripleto apresenta o comportamento esperado[3], com duas zonas dentro da cadeia apresentando troca de sinal. Isso significa que a alternância nas ligações teve uma mudança na fase, ou seja, algumas ligações se tornaram ressonantes (distorção). Para a configuração (c) o comportamento foi mais desordenado, indicando que a cadeia começou a se distorcer fora do plano (distorção geométrica). Para a configuração (e) fizemos uma comparação entre o parâmetro de ordem da borda superior e inferior, isto porque para esse número de átomos de enxofre a quantidade e posição em cada borda são diferentes. O resultado apresenta uma borda superior com um comportamento desordenado similar ao obtido para (c). O

parâmetro de ordem da borda inferior apresenta uma tendência como a obtida na fita pura para o tripleto. A relação entre o estado e a alternância das ligações seria estabelecida segundo a quantidade de ligações ressonantes na estrutura, um número maior no estado tripleto indicaria que é o mais estável. Na cadeia de poliaceno sem dopagem a aparição das ligações ressonantes ocorreu em duas zonas, ou seja, o parâmetro de ordem teve troca de sinal duas vezes ao longo da borda. Para (c) e (e) o número dessas trocas de sinal aumentou mais do dobro.

Uma forma para tentar resolver o problema da convergência dos cálculos em estados magnéticos é usar uma estrutura com um número semi-inteiro de células unitárias. Isso gera uma quebra da simetria e permite que a estrutura se relaxe de outra forma, formando distorções (mudanças na alternância das ligações) que poderiam ajudar estabilizar o estado magnético.

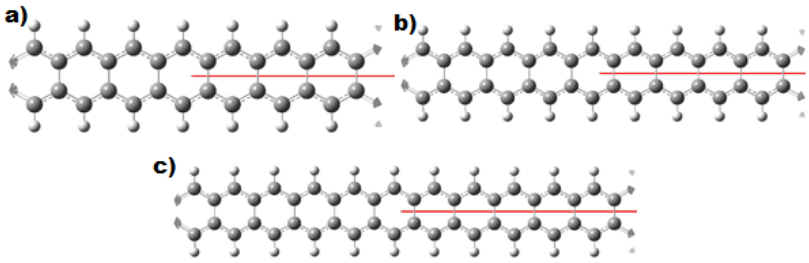

Figura 4.8: Cadeias do Poliaceno usadas para estabelecer o numero de células unitárias ótimas para fazer os cálculos. **a**. $3,5$ células unitárias, **b**. $4,5$ células unitárias e **c**. $5,5$ células unitárias.

Em seguida testamos estruturas de poliaceno com 3,5, 4,5 e 5,5 células unitárias (Fig. 4.8) no estado tripleto. O resultado na mudança da energia total por célula unitária foi pequeno (Tab. 4.3). Particularmente a estrutura de 4,5 células unitárias apresenta a menor energia entre as três configura-

ções. Isto indica uma maior disposição a criar distorções dentro da fita, o que permite relaxar melhor a estrutura usando condições periódicas. Ela foi escolhida para fazer os cálculos finais das estruturas com dopagem em padrões similares aos já usados. Quando comparamos as energias por célula unitária para o estado tripleto entre as configurações de 4 (E_4) e 4,5 ($E_{4,5}$) células unitárias obtivemos uma diferença de $E_{4,5} - E_4 \approx 1meV$, favorecendo a configuração de 4,5. Ou seja, com esse resultado pode-se apreciar uma convergência da energia para uma configuração com esse numero de células unitárias (4,5) o que indica que é a mais estável entre todas e a mais adecuada para nossos cálculos. Ainda assim o valor da diferença é bem pequeno.

Tabela 4.3: Energia por célula unitária para diferentes comprimentos da cadeia de Poliaceno (Tripleto).

# **células unitárias**	**Energia total** (au)	**Energia/cél.unitária** (au)
3,5	-1075,44	-307,26898
4,5	-1382,71	-307,26918
5,5	-1689,98	-307,26891

Para estabelecer o padrão que será usado para comparar nossos resultados e como um teste da metodologia, novamente foi calculada a energia, geometria no estado base e o diagrama de bandas do policeno puro para o estado singleto e tripleto, respectivamente. Para entender o efeito dos átomos de enxofre nas bordas da nanofita usamos de novo o parâmetro de ordem[3]. Isso permite observar a alternância de ligações e identificar a localização dos defeitos. Além disso, foram obtidas as bandas de energia.

Na Fig. 4.9 estão ilustrados os padrões da dopagem que foram escolhidos para estes cálculos finais. Na Tabela 4.4, apresenta-se um resumo dos resultados (diferença de energia singleto-tripleto e *gap*) para cada concen-

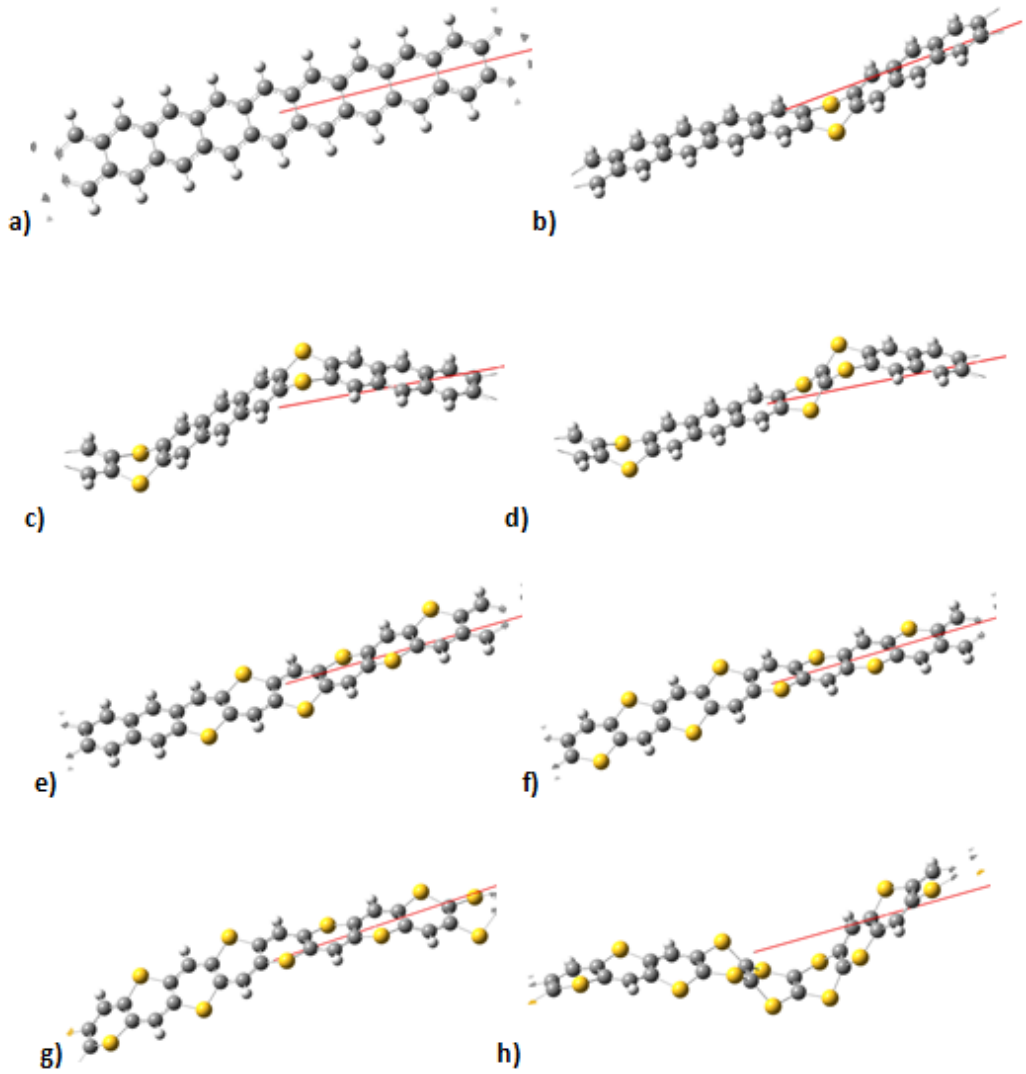

Figura 4.9: Cadeia de poliaceno (4.5 células unitárias) com geometria optimizada para diferentes concentrações de enxofre nas bordas. a. Cadeia pura, **b**. $5,5\%$ de enxofre, **c**. $11,1\%$ de enxofre, **d**. **e**. $16,7\%$ de enxofre, **f**. $22,2\%$ de enxofre, **g**. $27,8\%$ de enxofre, **h**. $33,3\%$ de enxofre

tração de dopantes. Os padrões de dopagem escolhidos levaram em conta os padrões usados anteriormente e optamos por colocar enxofres nas zonas exatas onde o poliaceno puro apresenta as ligações aromáticas (Fig. 4.9b-d). Eventualmente as posições onde ocorrem mudanças de sinal no parâmetro de

ordem são as ideais para introduzir o átomo dopante, uma vez que as geometrias optimizadas nos casos anteriores apontavam para uma uniformização das ligações entorno do dopante.

Tabela 4.4: Gap e diferença de energia por célula unitária para diferentes concentrações de enxofre na cadeia (4,5 célula unitária).

Configurações	ΔE (eV)	**Gap** (eV)		**Concentração de enxofre** (%)
		Singleto	**Tripleto**	
(a)	-0,04065	0,49	**0,65**	0
(b)	0,01928	**1,13**	1,63	5,5
(c)	0,25696	**2,53**	1,74	11,1
(d)	0,38086	**3,13**	1,50	16,7
(e)	0,11322	**1,60**	1,52	16,7
(f)	0,08446	**1,43**	1,36	22,2
(g)	0,06847	**1,68**	1,78	27,8
(h)	-0,03684	1,04	**2,05**	33,3

Como era esperado de resultados anteriores, na Fig. 4.9 observamos que quanto maior a concentração de enxofre, maior a distorção na cadeia. Novamente comparamos as duas configurações magnéticas possíveis em cada estrutura. Na tabela 4.4 temos as diferenças entre as energias totais (ΔE), o valor do *gap* de energia para os dois estados e a concentração de enxofre para cada configuração.

Obtivemos que nos casos (b) até o (g), predomina o estado singleto (Tab. 4.4). Como era esperado de resultados obtidos por outros autores[3], o estado tripleto é o que predomina numa fita de poliaceno pura. Por outro lado, particularmente na configuração (h), o estado tripleto é o mais estável, com uma diferença de energia comparável à do caso sem dopante. Essa configuração é compatível com a porcentagem de enxofre que tinha sido estabelecida para obter estados magnéticos como foi apresentado em resultados anteriores para

duas e quatro células unitárias (enxofre acima de 25%). Novamente os resultados mostraram que para as configurações (a), (b), (f), (g) e (h) a diferença da energia por célula unitária entre os estados tripleto e singleto é pequena e da ordem de k_BT (para $T = 300K$), ou seja, qualquer configuração das mencionadas anteriormente pode ser induzida ao estado magnético através de variações externas.

Com relação ao *gap*, observa-se que a dopagem com enxofre no mínimo duplica seu valor, como vemos nas estruturas (b) áte (g). Aparentemente a fita torna-se isolante quando a quantidade de enxofre introduzida aumenta, devido à distorção sofrida na estrutura pela acumulação de elétrons deslocados pelo enxofre. Nos casos (c) e (d), onde as zonas com altas concentrações de átomos de enxofre foram mais localizadas do que no resto das configurações, o valor do *gap* aumentou bastante (2,53eV e 3,13eV, respectivamente). Nesses casos, vemos que o aumento é consequência direta da localização dos elétrons do enxofre, afetando a estrutura eletronicamente. Para o caso do estado tripleto (h), o *gap* foi quase quatro vezes maior do que o *gap* da estrutura pura.

O parâmetro de ordem permite observar os defeitos estruturais através da oscilação na alternância das ligações, identificando a localização das distorções. Para a análise desse parâmetro fizemos uma enumeração de todas as ligações superiores ou todas as ligações inferiores da cadeia (Fig. 4.10). O parâmetro de ordem foi calculado para as configurações da Fig. 4.9.

Utilizamos o padrão de enumeração das ligações adaptado ao novo tamanho da cadeia, o qual permite fazer as comparações entre todas as estruturas (Fig. 4.10). Para todos os casos usamos a borda superior da fita para de-

senhar o parâmetro de ordem. No último caso (h), usamos as duas bordas (superior e inferior) para fazer as comparações.

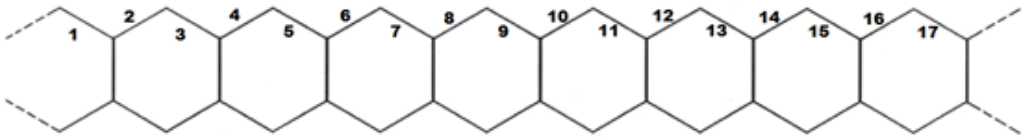

Figura 4.10: Numeração das ligações para a cadeia de poliaceno (4.5 células unitárias).

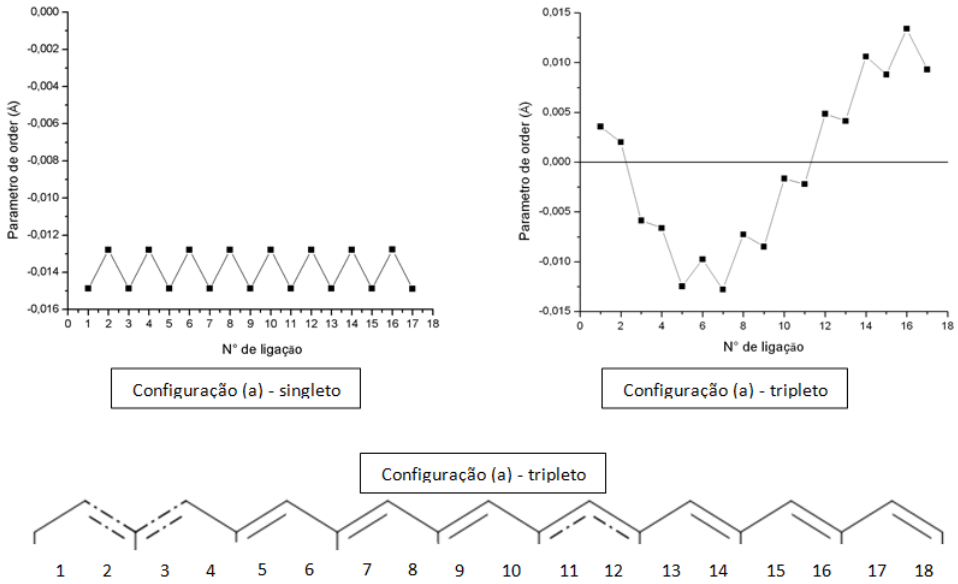

Figura 4.11: . Parâmetro de ordem para o poliaceno puro (singleto e tripleto). Imagem inferior: Esquematização da alternância das ligações para o poliaceno puro no estado tripleto

O parâmetro de ordem obtido no poliaceno puro (singleto e tripleto) concorda com o obtido em outros trabalhos[3]. A troca de sinais no parâmetro de ordem indica que a fase da alternância das ligações mudou, criando uma distorção (ligação aromática) entre as fases das ligações (Fig. 4.11). Esses pontos de troca de sinais indicam que as ligações, que vêm num padrão

cis, nesse anel particular da cadeia são iguais, ou seja, a ligação torna-se aromática.

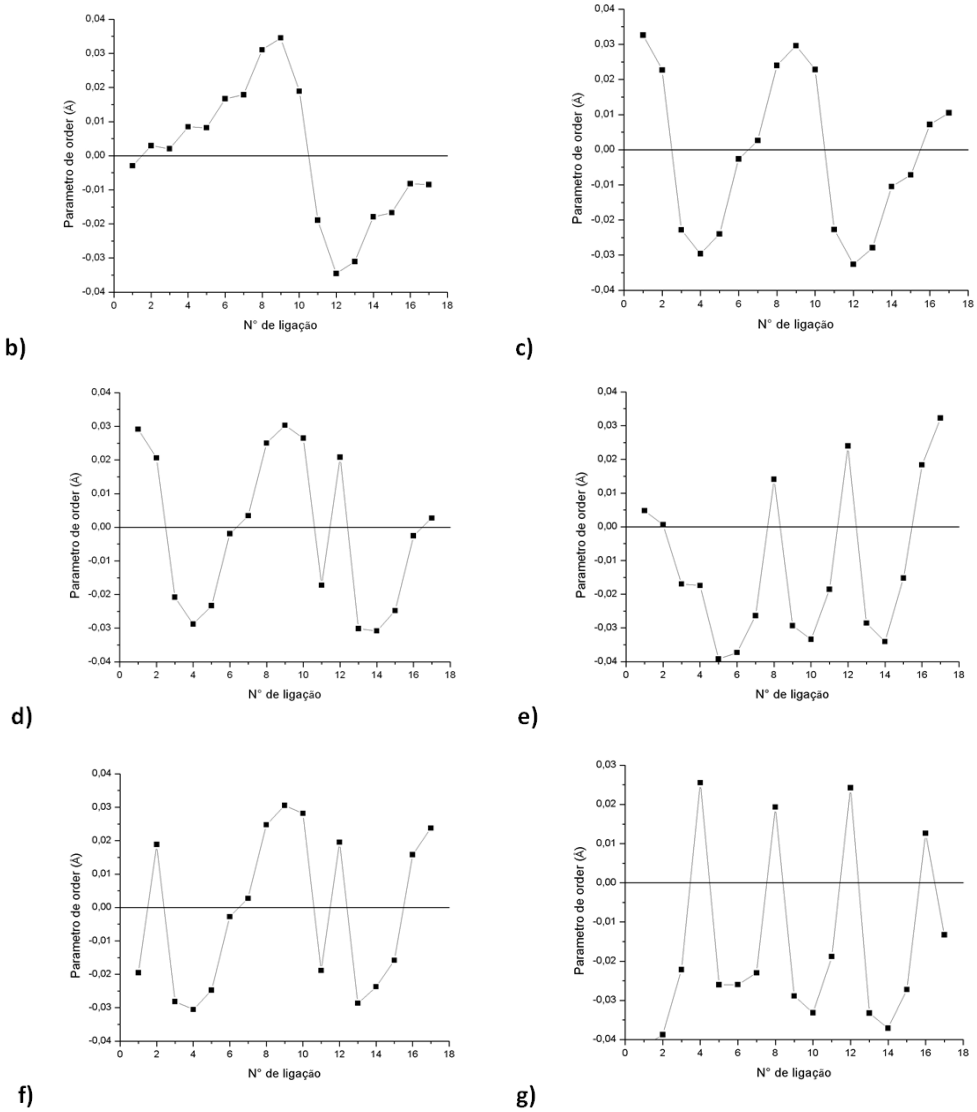

Figura 4.12: Parâmetro de ordem para as configurações $b-g$ da Fig. 4.9 (Todas no estado singleto).

Com os resultados da Tabela 4.4, pode-se apreciar que para todas as configurações com enxofre o estado fundamental obtido foi o singleto, assim como observamos na Fig. 4.12. Todas apresentam também anéis aromáticos

em vários pontos da cadeia, no mínimo em duas regiões. À medida que a quantidade de enxofre aumenta, cresce também o número de anéis com ligações de comprimento muito similar. É evidente a evolução da desordem geométrica quando a concentração de enxofre aumenta. Essa desordem esta associada à natureza não planar da fita.

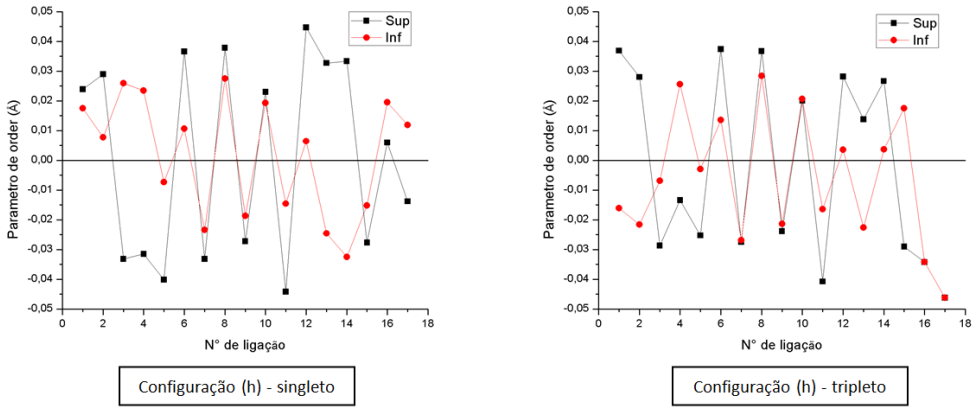

Figura 4.13: Parâmetro de ordem para a configuração (h) da Fig. 4.9 para as bordas superior e inferior (Singleto e Tripleto).

Na Fig. 4.13 é possível observar que, quando comparamos o tripleto da configuração (h) com os outros casos, o número de vezes em que o parâmetro de ordem troca de sinal é sempre maior do que dois. Pela quantidade de enxofre introduzido nesse caso, a desordem na alternância das ligações tornou-se mais relevante, tornando difícil discernir a causa de o tripleto ser o mais estável, mas o estado tripleto certamente apresenta um número maior de ligações com comportamento aromático, com parâmetro de ordem mais próximo de zero.

4.2 Diagramas de Bandas

Neste tópico analisaremos o comportamento do *gap* de energia entre a banda de valência e a banda de condução, procurando as configurações de enxofre que produzem os menores valores no *gap* de energia, como mostrado na Tabela 4.4. O comportamento das bandas de energia permite estabelecer se o enxofre na estrutura conserva ou não a característica semicondutora do poliaceno.

Na Fig. 4.14 observamos os diagramas de bandas para a fita sem enxofre, sendo o primeiro gráfico para o estado singleto e os outros dois correspondem ao estado tripleto para spin alfa e beta. As bandas fornecem uma ferramenta muito útil na análise das propriedades eletrônicas dos sistemas dopados. Outro detalhe interessante para ver é que teoricamente espera-se que bandas de energia para sistemas unidimensionais apresentem um comportamento divergente, ou seja, o *gap* sempre esta localizado no ponto gama. É importante ressaltar que no resultado obtido para o poliaceno puro o *gap* de energia está localizado fora do ponto Gama ($k = 0$) no caso do estado singleto. Para o estado magnético o sistema apresenta uma estrutura de bandas, tanto para os spins alfa como os beta, que exibe aquela divergência que comentamos anteriormente. Isso significa que o estado ferromagnético é realmente o mais provável.

Na Fig. 4.15 apresentamos os diagramas da estrutura de bandas, para as configurações (b) até (g) da Fig. 4.9. Todas elas apresentaram um estado singleto como o predominante, como vimos nos resultados da energia total por célula unitária, portanto este foi o estado que ilustramos. Dos diagramas,

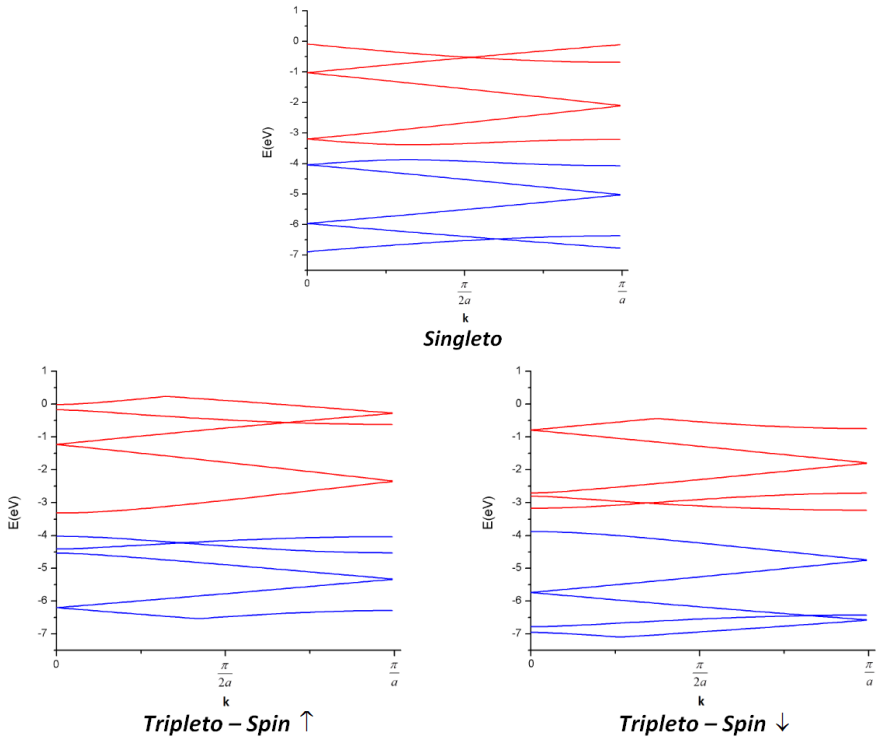

Figura 4.14: Diagrama de bandas para o poliaceno puro (singleto e tripleto com spins alfa e beta).

a primeira informação que obtemos é que a quantidade de enxofre não tem relação direta com o aumento no *gap* de energia, por exemplo, no caso (c) que possui quatro átomos de enxofre e o caso (d) que possui seis átomos de enxofre o aumento do *gap* é enorme comparado com as outras quatro configurações. Isto é uma consequência direta da posição dos dopantes dentro da estrutura. Se os átomos de enxofre ficam muito distantes um do outro, o valor do *gap* vai aumentar pela localização de elétrons. Quando a quantidade de dopante aumenta um pouco, o *gap* diminui novamente, portanto espalhar uniformemente o enxofre (sem saturar totalmente as bordas) é uma forma de evitar a localização eletrônica.

Ainda assim, o aumento da quantidade de átomos de enxofre faz com que

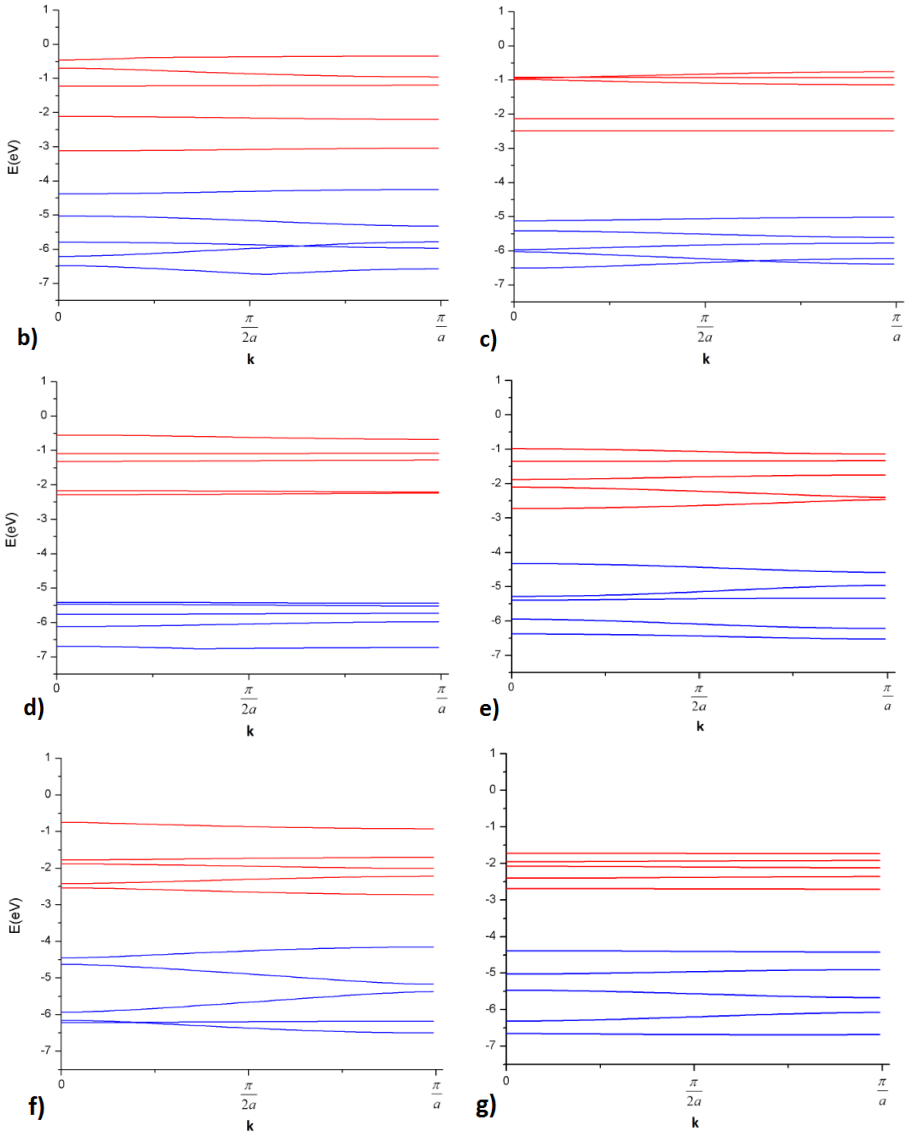

Figura 4.15: Diagrama de bandas para as configurações $b-g$ da Fig. 4.9 (Todas no estado singleto).

as bandas de energia fiquem gradualmente mais planas, isso significa que a fita tem um comportamento de isolante. No caso (h), onde foi obtido um estado tripleto, as bandas apresentadas na Fig. 4.16 exibiram um comportamento planar similar às configurações anteriores. Isto ratifica que é por causa da concentração de enxofre na fita.

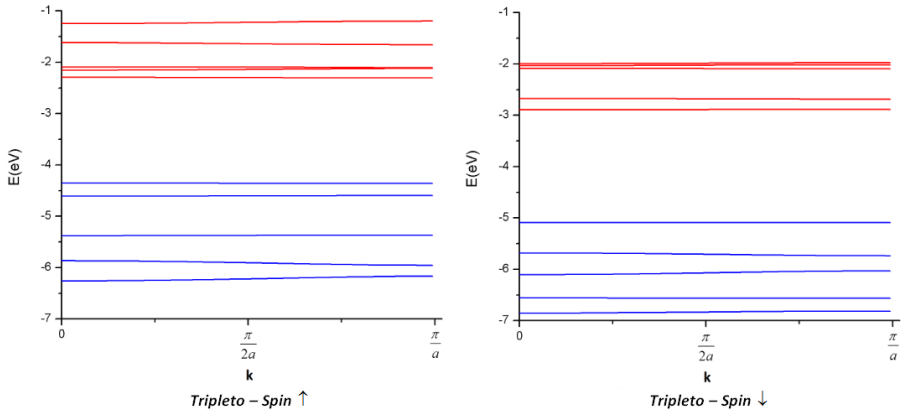

Figura 4.16: Diagrama de bandas para a configuração h da Fig. 4.9 (Tripleto).

Depois de obter as energias totais e fazer a análise da estrutura de bandas para todos os padrões da dopagem, é possível garantir dois critérios para dizer quais são as configurações viáveis com o enxofre dentro do poliaceno: o primeiro é verificar a variação do *gap* e a distorção na estrutura de bandas procurando os valores mínimos em função da concentração de enxofre. O segundo é observar o comportamento da alternância das ligações segundo as posições e a porcentagem de enxofre na estrutura. Esses dois critérios devem ser usados para procurar a conservação das propriedades magnéticas da fita.

Outro aspecto a se destacar é o comprimento da fita. Os resultados mostraram que usar células unitárias maiores do que a célula unitária original do poliaceno (4 e $4,5$) permite a aparição de ligações aromáticas nas bordas da fita, o que beneficia o estado magnético. Esses resultados evidenciam que o enxofre, dependendo das condições iniciais dentro da fita como a posição e a concentração, permite conservar o estado ferromagnético intrínseco do poliaceno.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho estudamos o efeito da substituição de átomos de enxofre nas bordas de uma cadeia de poliaceno mediante cálculos baseados na Teoria do funcional da densidade com o funcional híbrido B3LYP. As mudanças provocadas pelo enxofre dentro da estrutura foram apresentadas em função da sua concentração e posição específica na borda. Para grandes quantidades de enxofre (acima de 25%) a estrutura sofre distorções severas saindo totalmente do plano comparado com a estrutura do poliaceno puro. A distorção geométrica tem relação direta com a quantidade de enxofre, mas foi mostrado que a região onde for colocado o dopante dentro da estrutura altera essa distorção. O gap de energia não é igual para padrões diferentes com a mesma quantidade de dopantes. A análise dos diagramas de bandas mostrou que o aumento gradual da quantidade de átomos de enxofre faz com que as bandas de energia fiquem planas, ou seja, a fita tende para um comportamento de isolante.

A escolha do tamanho da célula unitária foi um ponto crítico dentro do

trabalho, porque isso permite (além de uma maior quantidade de padrões com o enxofre) que no processo da optimização da geometria as ligações possam *relaxar* e apresentem mudanças de fase na alternância das ligações. Isso seria impossível usando uma única célula unitária e, além disso, o resultado é mais próximo ao comportamento real de uma cadeia longa.

Diversos padrões de dopagem foram testados e o tamanho da célula unitária foi adaptado para computar as diversas distribuições. Elas foram escolhidas pelos testes realizados em estruturas finitas (hexaceno) e com duas células unitárias, mostrando os melhores resultados para distribuições uniformes do que segregadas. Dentro dessas distribuições, a alternância de quantidades de átomos de enxofre entre a borda inferior e superior é uma boa opção, isto pelo valor razoável do gap e a pouca distorção geométrica. Os resultados indicaram que a quantidade necessária de enxofre para ter o mínimo gap, aproximadamente 25% do enxofre sobre a quantidade total de carbonos na fita.

Os padrões de dopagem estabelecidos foram usados em duas estruturas formadas por 4 e 4,5 células unitárias do poliaceno. Utilizamos essa ultima célula unitária pelo fato de ser não inteira, o que poderia em principio beneficiar a aparição de estados magnéticos dentro da estrutura. Para os dois casos os resultados mostraram que o predomínio do estado magnético da fita depende exclusivamente da posição e quantidade de átomos de enxofre.

O parâmetro de ordem foi calculado para todas as configurações de dopagem. Os resultados permitem observar que o comportamento do parâmetro de ordem em presença do enxofre é mais desordenado, indicando uma clara distorção geométrica na fita (não planar). Para configurações com número

diferente de enxofres na borda superior e inferior o resultado foi um pouco diferente. A borda superior é desordenada, mas a borda inferior teve um comportamento similar ao observado na fita pura no estado tripleto. Então, pode-se estabelecer uma relação entre o tripleto e a alternância das ligações. Um parâmetro de ordem que tenha oscilações bem comportadas (como no poliaceno puro) pode beneficiar a aparição de estados magnéticos. (ver Cap. 4)

Finalmente, poucos casos resultaram com o estado tripleto como o mais provável. Porém a diferença da energia por célula unitária entre os estados tripleto e singleto foi pequena. Esses resultados mostraram que esse valor da diferença de energia é da ordem de $25,6meV$ para temperatura ambiente. Portanto, qualquer configuração que tivesse uma diferença de energia dessa ordem entre os estados tripleto e singleto pode ser facilmente induzida através de perturbações externas (calor, campos magnéticos, etc) para que ficasse no estado magnético. Isso indica que o enxofre é um claro candidato para dopante dentro de estruturas de carbono conservando as propriedades intrínsecas originais e teoricamente mais favorecendo a estabilidade do sistema.

Referências Bibliográficas

[1] Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials* **6**, 183–191 (2007). 1, 9

[2] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991). 13

[3] dos Santos, M. C. Electronic properties of acenes: Oligomer to polymer structure. *Physical Review B* **74**, 045426 (2006). 3, 19, 20, 46, 47, 49, 51, 53

[4] Li, X., Wang, X., Zhang, L., Lee, S. & Dai, H. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science* **319**, 1229–1232 (2008).

[5] Gunlycke, D., Li, J., Mintmire, J. W. & White, C. T. Edges bring new dimension to graphene nanoribbons. *Nano Letters* **10**, 3638–3642 (2010). 17

[6] Mucciolo, E. R. & Lewenkopf, C. H. Disorder and electronic transport in graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 273201 (2010). 2

[7] Rao, C. N. R. *et al.* A study of the synthetic methods and properties of graphenes. *Science and Technology of Advanced Materials* **11**, 054502 (2010).

[8] Poetschke, M., Rocha, C. G., Foa Torres, L. E. F., Roche, S. & Cuniberti, G. Modeling graphene-based nanoelectromechanical devices. *Physical Review B* **81**, 193404 (2010).

[9] Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R. & Kang, Y. S. Synthesis of graphene and its applications: A review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **35**, 52–71 (2010).

[10] Banhart, F., Kotakoski, J. & Krasheninnikov, A. V. Structural defects in graphene. *ACS Nano* **5**, 26–41 (2011). 1

[11] Bai, J. & Huang, Y. Fabrication and electrical properties of graphene nanoribbons. *Materials Science and Engineering R* **70**, 341–353 (2010). 2, 4, 23, 24

[12] Neto, A. H. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* **81**, 109 (2009). 2, 3, 10

[13] Terrones, M. *et al.* Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today* **5**, 351–372 (2010). 2, 17, 23, 25, 26

[14] Liu, H., Liu, Y. & Zhu, D. Chemical doping of graphene. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 3335–3345 (2011).

[15] Denis, P. A., Faccio, R. & Mombru, A. W. Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction. *ChemPhysChem* **10**, 715–722 (2009). 4

[16] Romo-Herrera, J. M. *et al.* The role of sulfur in the synthesis of novel carbon morphologies: From covalent y-junctions to sea-urchin-like structures. *Advanced Functional Materials* **19**, 1193–1199 (2009). 4, 33

[17] Nair, R. R. *et al.* Fluorographene: A two-dimensional counterpart of teflon. *Small* **6**, 2877–2884 (2010).

[18] Yavari, F. *et al.* Tunable bandgap in graphene by the controlled adsorption of water molecules. *Small* **6**, 2535–2538 (2010).

[19] Kopelevich, Y., da Silva, R., Torres, J., Moehlecke, S. & Maple, M. High-temperature local superconductivity in graphite and graphite-sulfur composites. *Physica C: Superconductivity* **408-410**, 77–78 (2004). 4

[20] Wang, Y., Shao, Y., Matson, D., Li, J. & Lin, Y. Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing. *ACS Nano* **4**, 1790–1798 (2010). 2

[21] Son, Y.-W., Cohen, M. L. & Louie, S. G. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters* **97**, 216803 (2006). 2, 17

[22] Dutta, S. & Pati, S. K. Novel properties of graphene nanoribbons: a review. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 8207–8223 (2010).

[23] Ezawa, M. Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons. *Physical Review B* **73**, 045432 (2006). 2, 15, 16

[24] Pauling, L. The nature of the chemical bond. application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal of the American Chemical Society* **53**, 1367–1400 (1931). 6

[25] Duan, F. & Goujin, J. *Introduction to condensed matter physics*, vol. 1 (World Scientific Publishing Company, 2005). 6

[26] Saito, R., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. *Physical properties of carbon nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998). 6, 10, 13

[27] Krueger, A. *Carbon Materials and Nanotechnology* (Wiley-VCH, 2010). 9, 11, 12, 14

[28] Clarke, T. M., Ballantyne, A. M., Nelson, J., Bradley, D. D. C. & Durrant, J. R. Free energy control of charge photogeneration in polythiophene/fullerene solar cells: The influence of thermal annealing on p3ht/pcbm blends. *Advanced Functional Materials* **18**, 4029–4035 (2008). 12

[29] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, 2004). 13

[30] Han, M. Y., Brant, J. C. & Kim, P. Electron transport in disordered graphene nanoribbons. *Physical Review Letters* **104**, 056801 (2010). 17

[31] Chen, Z., Lin, Y.-M., Rooks, M. J. & Avouris, P. Graphene nano-ribbon electronics. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **40**, 228 – 232 (2007). 17, 23

[32] Kivelson, S. & Chapman, O. L. Polyacene and a new class of quasi-one-dimensional conductors. *Physical Review B* **28**, 7236–7243 (1983). 17

[33] Raghu, C., Pati, Y. A. & Ramasesha, S. Structural and electronic instabilities in polyacenes: Density-matrix renormalization group study of a long-range interacting model. *Physical Review B* **65**, 155204 (2002). 19

[34] Peierls, R. E. *Quantum Theory of Solids* (Oxford University Press, 2001). 19, 20

[35] Su, W. P., Schrieffer, J. R. & Heeger, A. J. Soliton excitations in polyacetylene. *Physical Review B* **22**, 2099–2111 (1980). 21

[36] Sakurai, J. J. *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Wesley Publishing Company, 1994). 21

[37] Park, S. J., Yeom, H. W., Min, S. H., Park, D. H. & Lyo, I. W. Direct evidence of the charge ordered phase transition of indium nanowires on si(111). *Physical Review Letters* **93**, 106402 (2004). 22

[38] Han, M. Y., Özyilmaz, B., Zhang, Y. & Kim, P. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters* **98**, 206805 (2007). 23

[39] Bai, J., Duan, X. & Huang, Y. Rational fabrication of graphene nanoribbons using a nanowire etch mask. *Nano Letters* **9**, 2083–2087 (2009). 24

[40] Terrones, M. Sharpening the chemical scissors to unzip carbon nanotubes: Crystalline graphene nanoribbons. *ACS Nano* **4**, 1775–1781 (2010). 25

[41] Cano-Marquez, A. G. *et al.* Ex-mwnts: Graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. *Nano Letters* **9**, 1527–1533 (2009). 25

[42] Frisch, M. J. *et al.* Gaussian 09 Revision A.1. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009. 27, 34

[43] Parr, R. G. & Yang, W. *Density-Functional Theory of atoms and molecules* (Oxford Science Publications, 1989). 27, 31, 46

[44] Morgon, N. H. & Coutinho, K. *Metodos de quimica teorica e modelagem molecular* (Livraria da Física, 2007). 27

[45] Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **23**, 542–548 (1927). 27

[46] Fermi, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik* **48**, 73–79 (1928). 27

[47] Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* **136**, B864–B871 (1964). 28

[48] Kohn, W. & Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* **140**, A1133–A1138 (1965). 29

[49] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **98**, 5648–5652 (1993). 31, 32

[50] Szekeres, Z., Bogár, F. & Ladik, J. B3lyp, blyp and pbe dft band structures of the nucleotide base stacks. *International Journal of Quantum Chemistry* **102**, 422–426 (2005). 31

[51] De La Pierre, M. *et al.* Performance of six functionals (lda, pbe, pbesol, b3lyp, pbe0, and wc1lyp) in the simulation of vibrational and dielectric properties of crystalline compounds. the case of forsterite mg2sio4. *Journal of Computational Chemistry* **32**, 1775–1784 (2011). 31

[52] Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **37**, 785–789 (1988). 32

[53] Peköz, R. & Şakir Erkoç. A theoretical study of chemical doping and width effect on zigzag graphene nanoribbons. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **42**, 110–115 (2009). 33

[54] Pisani, L., Chan, J. A., Montanari, B. & Harrison, N. M. Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons. *Physical Review B* **75**, 064418 (2007).

[55] Jung, J. & MacDonald, A. H. Magnetoelectric coupling in zigzag graphene nanoribbons. *Physical Review B* **81**, 195408 (2010).

[56] Yu, S., Zheng, W., Wen, Q. & Jiang, Q. First principle calculations

of the electronic properties of nitrogen-doped carbon nanoribbons with zigzag edges. *Carbon* **46**, 537 – 543 (2008).

[57] Li, Y., Zhou, Z., Shen, P. & Chen, Z. Structural and electronic properties of graphane nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 15043–15045 (2009).

[58] Kudin, K. N. Zigzag graphene nanoribbons with saturated edges. *ACS Nano* **2**, 516–522 (2008).

[59] Li, Y., Zhou, Z., Shen, P. & Chen, Z. Spin gapless semiconductor-metal-half-metal properties in nitrogen-doped zigzag graphene nanoribbons. *ACS Nano* **3**, 1952–1958 (2009). 33

[60] Stowasser, R. & Hoffmann, R. What do the kohn-sham orbitals and eigenvalues mean? *Journal of the American Chemical Society* **121**, 3414–3420 (1999). 34

[61] Su, W. P., Schrieffer, J. R. & Heeger, A. J. Solitons in polyacetylene. *Physical Review Letters* **42**, 1698–1701 (1979). 46