



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
FÍSICA DE MATERIAIS

GENILSON DE MELO CARVALHO

SISTEMAS ORGÂNICOS AUTOCONSTRUÍDOS E SUA
INTERAÇÃO COM MATERIAIS BIDIMENSIONAIS:
UMA ABORDAGEM DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

OURO PRETO / MG
20 DE JUNHO DE 2017

GENILSON DE MELO CARVALHO

**SISTEMAS ORGÂNICOS AUTOCONSTRUÍDOS E SUA
INTERAÇÃO COM MATERIAIS BIDIMENSIONAIS:
UMA ABORDAGEM DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências - Física de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Matheus Josué de Souza Matos

Coorientador:

Prof. Dr. Ronaldo Júnio Campos Batista

OURO PRETO / MG
20 DE JUNHO DE 2017

C331s Carvalho, Genilson de Melo.
Sistemas orgânicos autoconstruídos e sua interação com materiais bidimensionais [manuscrito]: uma abordagem de primeiros princípios / Genilson de Melo Carvalho. - 2017.
61f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Matheus Josué de Souza Matos.
Coorientador: Prof. Dr. Ronaldo Júnio Campos Batista.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Ciências.
Área de Concentração: Física de Materiais.

1. Teoria do Funcional da Densidade. 2. Ácido Retinóico. 3. Grafeno. 4. Nitreto de Boro. 5. Dissulfeto de Molibdênio. I. Matos, Matheus Josué de Souza. II. Batista, Ronaldo Júnio Campos. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 501:620



UFOP
Universidade Federal
de Ouro Preto

Ministério da Educação
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-graduação em Ciências - Física de Materiais
ICEB - Campus – Morro do Cruzeiro
Ouro Preto – MG – CEP 35.400-000
Fone: (031)3559-1669
E-mail: secretaria@fimat.ufop.br

“Sistemas orgânicos autoconstruídos e sua interação com materiais bidimensionais: uma abordagem de primeiros princípios”

Autor: Genilson de Melo Carvalho

Dissertação defendida e aprovada, em 16 de março de 2017, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Matheus Josué de Souza Matos

Professor Dr. Matheus Josué de Souza Matos
Universidade Federal de Ouro Preto

Regiane do Nascimento

Dra. Regiane do Nascimento
Universidade Federal de Ouro Preto

Bernardo Ruegger Almeida Neves

Professor Dr. Bernardo Ruegger Almeida Neves
Universidade Federal de Minas Gerais

Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni

Professor Dr. Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni
Universidade Federal de Minas Gerais

À minha família e aos amigos do FIMAT / UFOP.

Agradecimentos

- À Energia Suprema que sustenta o Universo;
- À toda minha família, em especial aos meus pais (Deuzimar e Maria) e a minha filha (Gesline), pela força e certeza de que devo continuar;
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Matheus Matos, pela confiança, amizade, disponibilidade e apoio no FIMAT, meu sincero agradecimento;
- Aos professores da UFMG: Mário Mazzoni, Hélio Chacham, Simone Alexandre e Ricardo Wagner, pela oportunidade de utilização do cluster Jlborges, sem o qual esse projeto não teria sido realizado. E aos professores Alan Barros e Ronaldo Batista pela utilização do cluster Dínamo.
- Agradecimento ao professor Bernardo Neves pela proposta do tema de estudo;
- Aos professores do FIMAT, em especial aos que me deram aulas: Alan Oliveira, Melissa Savedra, Rodrigo Bianchi, Ronaldo Batista, Silmar Travain, Thiago Cazati e Everaldo Arashiro, obrigado pelos ensinamentos;
- Aos professores Jorge Everaldo, Rodrigo Gester, Tarciso Filho, Emerson Correia, Tiago Carvalho, Mateus Lima, Luiz Moreira, Francisco Ferreira, Edney Grahen e Fernanda Carla, pelos ensinamentos durante a graduação;
- Aos amigos das turmas 2014 e 2015 do FIMAT, da UFOP e “das Minas Gerais”;
- A todos meus amigos, em especial aos que se aventuraram na trajetória acadêmica: Cleiton Guedes, Geanso Moura, Lendel Rodrigues, Milton Junior, Osmar Sousa, Raiane Araújo e Ronaldo Santos.
- Gostaria de agradecer a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos por todas as conversas, discussões, dicas e momentos alegres vividos. Vocês contribuíram muito com minha formação. Muito obrigado!

*“Nenhum problema pode ser resolvido pelo mesmo estado
de consciência que o criou. É preciso ir mais longe.
Eu penso várias vezes e nada descubro.
Deixo de pensar, mergulho em um grande
silêncio e a verdade me é revelada”.*

—ALBERT EINSTEIN

Resumo

Sistemas Orgânicos Autoconstruídos (SAM) são de grande importância, pois possuem diversas aplicações em Nanociência, assim como em caracterização de materiais bidimensionais. Neste trabalho, estudamos as propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais de uma molécula orgânica, o Ácido Retinóico (RA), depositada em materiais bidimensionais como o grafeno, hBN e MoS₂. Para isso, utilizamos cálculos de primeiros princípios usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com um funcional que leva em conta as interações de van der Waals, implementado no Código SIESTA. Investigamos a interação do RA com diferentes substratos para analisar as formas de empilhamentos, as propriedades eletrônicas e a formação de camadas de RA. Para a interação do RA com cada substrato escolhemos cinco configurações diferentes, sendo que em três delas o RA está deitado em relação ao substrato, enquanto nas outras está em pé. Dos resultados obtidos vimos que a forma de empilhamento mais estável (configuração *a*) é aquela em que a molécula está deitada, com o anel de carbono paralelo ao plano dos substratos. Isso é verdade para todos os substratos estudados: grafeno, hBN e MoS₂. O grafeno apresenta uma dopagem do tipo *p* ao interagir com a molécula. Além disso, os resultados também mostram que para formação de camadas de RA, a configuração mais estável é aquela em que molécula tem uma interação calda-calda (entre grupos OH). Ao interagir com o hBN o gap do RA foi alterado de 1.85 eV para 1.70 eV, porém o gap do hBN permaneceu inalterado. A curva de absorção óptica da configuração (*a*) é a única que não vai a zero após 2.6 eV, por isso pode existir transições da molécula para o hBN. Em todas as configurações o RA introduz estados dentro do gap dos sistemas (hBN+RA e MoS₂+RA). Os resultados para o grafeno estão de acordo com experimentos de AFM e EFM realizados pelo Prof. Bernardo Neves e a Prof^a. Karolline Araújo, onde o arranjo observado experimentalmente para o RA no grafeno mostra uma periodicidade de 2.7 nm.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade, Ácido Retinóico, Grafeno, Nitreto de Boro, Dissulfeto de Molibdênio.

Abstract

Self-assembled organic systems (SAM) are of great importance because they have many applications in nanoscience, as well as in two-dimensional materials characterization. In this work, we use first principles calculations based on the density functional theory formalism with an exchange-correlation functional that takes into account the van der Waals interactions and is implemented by the SIESTA Code. The calculations are performed to describe structural, energetic and electronic properties of Retinoic Acid (RA) atop two-dimensional materials, like graphene, hBN and MoS₂. We investigated the interaction of RA with different substrates to analyze stacking types and the formation of RA layers in these substrates. For the interaction of RA with each substrate we chose five different configurations. In three of them the RA is lying on the substrate, while in the other two the molecule is standing. The results show that the lying down configuration (configuration *a*) is the most stable for all tested two-dimensional materials, with carbon ring parallel to the plane of the substrates. For graphene, the results show a p-type doping. The results also show that in the formation of RA layers, the most stable configuration is that with tail-tail (OH groups) interaction. When hBN interacts with RA, the molecule energy gap changes of 1.85 eV to 1.7 eV, but the energy gap of hBN remains the same. The absorption curve for hBN+RA (configuration *a*) never goes to zero after 2.6 eV. This may indicate that some transitions may occur between the hBN and RA molecule. For hBN and MoS₂ the RA molecule introduces states in the middle of the energy gap. The results found for graphene agree with AFM and EFM experiments performed by Prof. Bernardo Neves e a Prof^a. Karolline Araújo where the observed arrangement for RA in the graphene have a periodicity of 2.7 nm.

Keywords: Density Functional Theory, Retinoic Acid, Graphene, Boron Nitride, Molybdenum Disulfide.

Conteúdo

Agradecimentos	6
Resumo	8
Abstract	9
Lista de Figuras	12
Lista de Tabelas	14
INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO	15
1 METODOLOGIA	18
1.1 Teoria Quântica de Muitos Corpos	18
1.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	19
1.2 Teoria do Funcional da Densidade	20
1.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	21
1.2.2 Equações de Kohn-Sham	22
1.2.3 Aproximações para o Potencial de Troca-Correlação	23
1.3 Código SIESTA e Modelos	24
2 MATERIAIS BIDIMENSIONAIS E MOLÉCULAS ORGÂNICAS	26
2.1 Materiais Bidimensionais	26
2.1.1 Grafeno	26
2.1.2 Nitreto de Boro hexagonal (hBN)	28
2.1.3 Dissulfeto de Molibdênio (MoS ₂)	30
2.2 Moléculas Orgânicas: Ácido Retinóico (RA)	32
3 DEPOSIÇÃO DE RA EM MATERIAIS BIDIMENSIONAIS: GRAFENO, hBN E MoS₂	35
3.1 Deposição de RA em Materiais Bidimensionais: Grafeno, hBN e MoS ₂	35
3.1.1 Interações entre o Grafeno e o RA	35
3.1.2 Interações entre o hBN e o RA	42
3.1.3 Interações entre o MoS ₂ e o RA	49

CONCLUSÕES PARCIAIS E PERSPECTIVAS	53
Conclusões	53
Perspectivas	54
Interações de RA com o grafeno	54
Interações de RA com o hBN e o MoS ₂	55
Referências Bibliográficas	56

Lista de Figuras

1	(a) Tipos de ácidos fosfônicos: OPA e TPA (OPA - OctadecylPhosphonic Acid, TPA TetradecylPhosphonic Acid). (b) Modelo teórico de TPA depositado sobre grafeno. (c) Representação estrutural do ácido retinóico, com fórmula molecular $C_{20}H_{28}O_2$. Figura adaptada de [1].	15
2	(a) e (b) representam a imagem de AFM das monocamadas de RA sobre o floco de grafite. A altura das monocamadas é de aproximadamente 4Å. (c) inserida imagem FFT da imagem de adesão, mostrando a periodicidade da molécula de RA. Figura adaptada de [2].	16
1.1	Ciclo autoconsistente da equação de Kohn-Sham [2].	23
2.1	Uma folha de átomos de carbono (2D) dispostos numa rede hexagonal que tem apenas um átomo de espessura.	27
2.2	Supercélula do grafeno usadas como substrato do Ácido Retinóico.	28
2.3	Estrutura do Nitreto de Boro hexagonal (hBN) com apenas um átomo de espessura.	29
2.4	Supercélula de hBN usadas como substrato do Ácido Retinóico.	30
2.5	(a) Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2). (b) Cristais de Molibdenita (forma bruta obtida do IGME - Instituto Geológico y Minero de España).	30
2.6	Átomos de molibdênio (Mo) no centro do prisma triangular com átomos de enxofre (S) nos vértices.	31
2.7	Supercélula de MoS_2 usadas como substrato do Ácido Retinóico.	32
2.8	Acima: Estrutura do Ácido Retinóico (RA). Abaixo: (a) níveis de energia da molécula (a linha tracejada indica o Nível de Fermi E_F) com (b) a projeção dos estados no HOMO (linha abaixo de E_F) e LUMO (linha acima de E_F). Cálculo realizado com o funcional GGA/PBE	33
2.9	Imagem periódica do Ácido Retinóico (3x3x1).	34

3.1	Configurações de interações consideradas para o RA com o grafeno: em (a) a molécula está paralela ao plano do substrato, (b) paralela ao plano do substrato e rotacionada 90°, (c) paralela ao plano do substrato e rotacionada 270°, todas em relação ao seu próprio eixo em relação a configuração (a); (d) RA sobre o grafeno, em pé, rotacionada 90° e (e) rotacionada 270° em relação à (a).	36
3.2	(a) Estrutura de bandas para supercélula do grafeno mais RA e sua densidade de estados (b) Espectro de absorção óptica para o caso do grafeno puro e grafeno mais RA.	39
3.3	(a) e (b) Repetição periódica das supercélulas das configurações (c) (β) e (d) (α), respectivamente.	41
3.4	Configurações de interações consideradas para o RA com o hBN.	42
3.5	Estrutura de bandas do sistema hBN+RA para a configuração (a). Em (a) temos a estrutura de bandas para o hBN isolado, (b) os níveis de energias para a molécula de RA e (c) temos o RA depositado no hBN.	44
3.6	Esquema para estrutura de bandas para semicondutores doo tipo- <i>p</i> e tipo- <i>n</i> . Figura adaptada da referência [3].	45
3.7	Estrutura de bandas para supercélula do hBN+RA e sua densidade de estados para cada configuração.	46
3.8	Absorção óptica para as cinco configurações estudadas de interação entre o hBN e o RA. O gráfico de baixo é um zoom para picos com menores intensidades.	47
3.9	Configurações de interações consideradas para o RA com o MoS ₂	49
3.10	Estrutura de bandas do sistema MoS ₂ +RA para a configuração (a). Em (a) temos a estrutura de bandas para o MoS ₂ isolado, (b) as energias para a molécula de RA e (c) temos o RA depositado no MoS ₂	50
3.11	Absorção óptica para o MoS ₂ +RA para configuração (b).	51
3.12	Estrutura de bandas para supercélula do MoS ₂ +RA e sua densidade de estados.	52

Lista de Tabelas

3.1	Resultados de energia de ligação entre o RA e o grafeno. As medidas de energias estão em elétron-volt (eV) e as distâncias em ångström (Å).	38
3.2	Variação da energia total ΔE (em eV) em relação a configuração mais estável (a) para deslocamentos Δx na direção x (do eixo da molécula) e Δy na direção de y (perpendicular ao eixo da molécula).	40
3.3	Energia de ligação do hBN para as cinco configurações usadas. As configurações (a), (b) e (c) possuem o mesmo número de átomos (232), já as configurações (d) e (e) possuem 124 átomos cada uma. As medidas de energias estão em elétron-volt (eV) e as distâncias em ångström (Å).	43
3.4	(I) Energias de alguns estados da molécula RA e o valor de energia do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução do hBN e as possíveis transições eletrônicas, (II e III) vindas da estrutura de bandas da figura 3.7 e (IV) da absorção óptica da figura 3.8 . Todos os valores estão em eV.	48
3.5	Energia de ligação do MoS ₂ para as cinco configurações usadas. Todas as configurações possuem (230) átomos. As medidas de energias estão em elétron-volt (eV) e as distâncias em ångström (Å).	50

INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO

Monocamadas autoconstruídas (Self-Assembled Monolayers - SAMs) ou sistemas autoconstruídos são aqueles nos quais componentes pré-existentes formam estruturas ou padrões devido às interações específicas locais entre os constituintes e com o meio que o cerca, sem intervenção externa [4]. Esses sistemas podem formar multicamadas [5] ou monocamadas [1] de moléculas orgânicas em arquiteturas altamente ordenadas. Dependendo do substrato no qual tais sistemas são depositados tais moléculas podem apresentar diferentes propriedades, é o caso, por exemplo, de ácidos fosfônicos depositados sobre grafeno (apolar) [1] (ver figura 1 (b)) ou mica polar) [6]. Quando depositado sobre grafeno, nitreto de boro hexagonal (hBN) ou dissulfeto de molibdênio (MoS_2) os ácidos fosfônicos seguem a simetria da rede, com caracterização das direções cristalográficas, como armchair e zigzag, no grafeno, hBN e MoS_2 [1, 7] e caracterizando fronteiras de grão no MoS_2 [8].

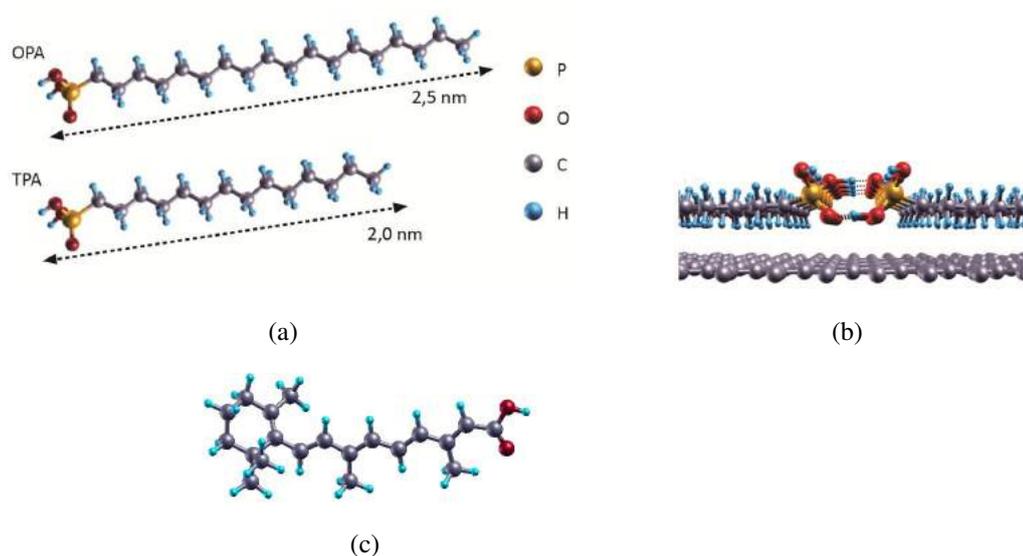


Figura 1 (a) Tipos de ácidos fosfônicos: OPA e TPA (OPA - OctadecylPhosphonic Acid, TPA TetradecylPhosphonic Acid). (b) Modelo teórico de TPA depositado sobre grafeno. (c) Representação estrutural do ácido retinóico, com fórmula molecular $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Figura adaptada de [1].

Outros tipos de moléculas orgânicas podem ser utilizadas para o estudo das SAMs, é o caso do ácido retinóico (RA) (ver figura 1 (c)). Essa molécula é a forma ácida da vitamina A e é utilizada nas indústrias farmacêuticas para o tratamento de acne e tratamento e prevenção

de rugas. No trabalho da Karolline, ex-aluna de doutorado do professor Bernardo Neves do Departamento de Física da UFMG, foi iniciado o estudo de caracterização dessas moléculas com deposição em diferentes substratos como o HOPG (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite* - HOPG), o MoS₂ e a mica, utilizando microscopia de força atômica e elétrica [2].

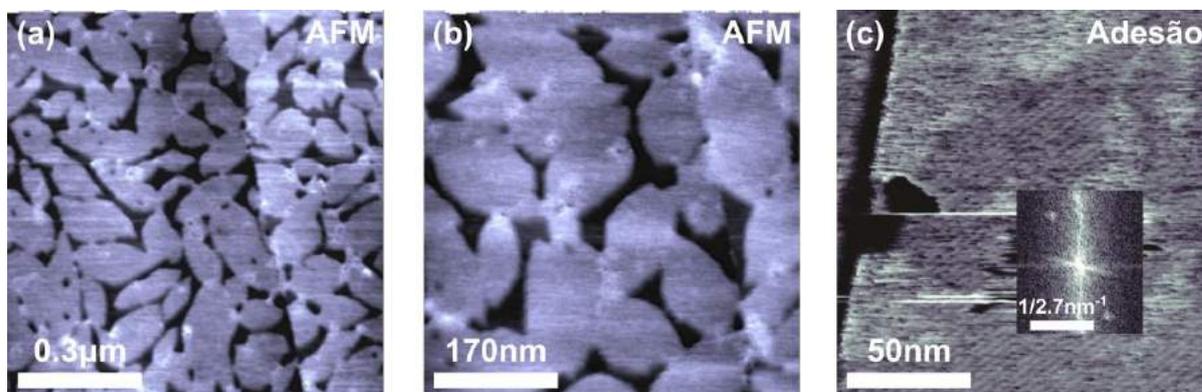


Figura 2 (a) e (b) representam a imagem de AFM das monocamadas de RA sobre o floco de grafite. A altura das monocamadas é de aproximadamente 4 Å. (c) inserida imagem FFT da imagem de adesão, mostrando a periodicidade da molécula de RA. Figura adaptada de [2].

A figura 2 mostra o resultado da deposição do RA sobre o HOPG caracterizado com microscopia de força atômica (Atomic Force Microscope - AFM) [2]. É possível notar a formação de monocamadas de alturas de aproximadamente 4 Å. A transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transform - FFT) mostra que existe um ordenamento das moléculas com periodicidade de aproximadamente 2.7 nm. Esse resultado indica a formação de SAMs do RA no HOPG e também pode ser caracterizado com cálculos de primeiros princípios, que faremos neste trabalho. Além do HOPG ou grafeno, essa molécula também pode ser facilmente depositada em outros substratos como o hBN ou MoS₂ [2].

Os sistemas formados da interação desses materiais podem ser interessantes do ponto de vista de transferência de carga dos substratos, isolantes ou semicondutores, para a molécula. Pois essa ou sua forma organizada pode criar um alinhamento de bandas que podem contribuir para um controle das propriedades eletrônicas dos sistemas. De fato, esse estudo de SAMs com o MoS₂ já está sendo conduzido por nossos colaboradores, mostrando um possível efeito de dopagem desse material. Também pretendemos analisar a transferência de carga entre a molécula e os substratos (grafeno, hBN e MoS₂) através dos métodos de População de Milliken e os métodos de Hirshfeld e Voronoi [9–11] para identificar possível dopagem nesses materiais.

Nesse trabalho, portanto, pretendemos estudar, utilizando cálculos de primeiros princípios, a descrição microscópica desse sistema determinando como as moléculas podem estar depositadas sobre os substratos e descrevendo a estrutura eletrônica desses sistemas com vistas a aplicações em dispositivos. Dessa forma, esse trabalho estará dividido da seguinte forma. No

capítulo 1, discutiremos a metodologia para o estudo por primeiros princípios de sistemas de muitos corpos e as aproximações fundamentais dessa teoria. No capítulo 2, faremos uma revisão bibliográfica sobre o material de estudo: os materiais bidimensionais e o RA. No capítulo 3, apresentaremos os resultados obtidos. Por fim, apresentaremos nossas conclusões e perspectivas do trabalho.

METODOLOGIA

“Não existem métodos fáceis para resolver problemas difíceis”.

—RENÉ DESCARTES

1.1 Teoria Quântica de Muitos Corpos

O problema de muitos corpos em Mecânica Quântica surge da equação de Erwin Schrödinger ao se tratar o problema que envolve a interação entre muitos elétrons e seus núcleos no hamiltoniano desse sistema. Uma possível solução para esse problema viria da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha), \quad (1.1)$$

e, assim, poderíamos determinar as propriedades de sistemas quânticos não relativístico. Porém a equação (1.1) se torna praticamente impossível de ser resolvida, mesmo computacionalmente, para átomos maiores que o de Hidrogênio. Portanto, para se trabalhar com átomos grandes, moléculas ou sistemas de muitos corpos precisamos usar técnicas de aproximação.

O operador \hat{H} da equação (1.1) é o Hamiltoniano do sistema enquanto que o $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ é a função de onda de todas as coordenadas eletrônicas e nucleares, onde \vec{r}_i representa a posição dos elétrons e \vec{R}_α a dos núcleos. O Hamiltoniano é formado pela soma dos operadores energias cinética e potencial devido as interações coulombianas entre os elétrons e os núcleos, sendo mostrado na equação abaixo utilizando o sistema de unidades atômicas, onde $\hbar = |e| = m_e = 1$:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta=1}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}, \end{aligned} \quad (1.2)$$

onde T_e representa a energia cinética dos diversos elétrons que compõem o sistema, T_n a energia cinética dos núcleos, V_{en} a energia potencial da interação atrativa elétron-núcleo, V_{ee} a energia potencial da interação repulsiva elétron-elétron e V_{nn} a energia potencial da interação repulsiva

núcleo-núcleo. O potencial V_{en} é também chamado de “Potencial Externo”, é o potencial dos núcleos atuando nos elétrons.

Como foi mencionado acima, para determinarmos as propriedades de átomos, moléculas ou sistemas de muitos corpos seria necessário resolver a Equação de Schrödinger (1.1) usando o Hamiltoniano da equação (1.2), o que é muito computacionalmente custoso. Para simplificar o problema e encontrar soluções usamos algumas aproximações, que estão descritas nas próximas seções.

1.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Nos átomos, existe um acoplamento do movimento dos elétrons com o movimento nuclear que dificulta a obtenção da solução da eq. (1.1) por conta do alto custo computacional. Porém, o problema se torna mais simples com a aproximação de Born-Oppenheimer, que desacopla os movimentos eletrônicos e nucleares permitindo que a função de onda do sistema seja escrita como produto das funções de ondas eletrônicas e nucleares [12, 13]. Sendo assim, os núcleos são mantidos fixos, pois esses possuem massa muito maior que a massa dos elétrons, que se organizam facilmente de acordo com a acomodação dos núcleos. Por isso podemos considerar que os núcleos estão parados e os elétrons estão se movimentando através de um potencial externo fixo, devido aos núcleos.

Usando a aproximação de Born-Oppenheimer poderemos trabalhar o problema eletrônico separadamente, tratando todas as interações nucleares como um potencial externo aos elétrons (V_{ext}). Assim, podemos reescrever um Hamiltoniano eletrônico, como:

$$H_{el} = T_e + V_{ee} + V_{ext}. \quad (1.3)$$

Como os núcleos estão fixos podemos desconsiderar a energia cinética T_n (equação 1.2) e escrever o potencial externo como:

$$V_{ext} = V_{en} + V_{nn}, \quad (1.4)$$

sendo que todas as informações do sistema estão contidas no V_{ext} . O problema foi simplificado, mas, mesmo com a Aproximação de Born-Oppenheimer, ainda não temos a solução exata para a Equação de Schrödinger (1.1). Pois os elétrons estão acoplados e a repulsão eletrônica é alterada de acordo com o movimento dos n elétrons do sistema. Para resolver o problema eletrônico precisamos usar uma teoria que trata os elétrons adequadamente, como a Teoria do Funcional da Densidade, que será apresentada nas próximas seções.

1.2 Teoria do Funcional da Densidade

Nesse trabalho, utilizaremos a Teoria do Funcional da Densidade implementada no Código SIESTA para estudar os problemas propostos [14]. A Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory - DFT) é uma teoria de primeiros princípios baseada na Mecânica Quântica, que tem sua origem nos teoremas dos físicos Pierre Hohenberg e Walter Kohn, que foram publicados em um artigo no *Physical Review Letters* em 1964 [15]. Na DFT, toda informação referente aos átomos, moléculas ou sólidos está relacionada com a densidade eletrônica do sistema e, além disso, essa densidade que leva à menor energia é a densidade do estado fundamental deste sistema. Dessa forma, a DFT é poderosa porque substitui o problema que contém a busca por uma grandeza física de $3N$ variáveis (onde N indica a quantidade de elétrons sem considerar o spin) por um problema de apenas três variáveis: a densidade eletrônica.

A DFT baseia-se no uso da densidade eletrônica como variável básica. Mostra-se que as propriedades do sistema podem ser escritas em termos dela (Teoremas de Hohenberg-Kohn (HK)). Então, pode-se escrever que a energia do sistema é um funcional da densidade eletrônica, $E = E[n]$. Em seguida, estabelece-se um princípio variacional associado à essa nova variável n , $\frac{\delta E[n]}{\delta n} = 0$, o qual conduz às equações de Kohn-Sham [16]. O funcional $E[n]$ é desconhecido. O grande desafio da teoria DFT colocado por Hohenberg-Kohn é como utilizar seus teoremas na prática. Por isso, na construção do funcional $E[n]$, utiliza-se um sistema fictício de partículas não interagentes, cuja forma da energia cinética é conhecida. É preciso ter em mente que os elétrons “reais” são substituídos por elétrons “efetivos” com a mesma densidade total, movendo-se como partículas independentes num potencial efetivo. Sendo este potencial dividido em três partes: a primeira é o potencial externo (que pode ser o potencial cristalino que atua nos elétrons em um sólido); a segunda é o potencial de Hartree ou potencial coulombiano médio; e a terceira é o termo de troca e correlação eletrônica contendo, inclusive, a contribuição da energia cinética devido às partículas serem interagentes.

Essa metodologia é eficiente em determinar as propriedades estruturais, eletrônicas, podendo ser utilizada em propostas de mecanismos para modulação dessas propriedades visando a aplicação em nanotecnologia. A utilização da DFT envolve cálculos numéricos complexos que exige sofisticados computadores para o estudo das propriedades de materiais. Apesar disso, a DFT é uma teoria poderosa, com custos computacionais relativamente inferiores às teorias que usam resolver a equação de Schrödinger via funções de onda.

Utilizaremos um método de DFT que inclui as interações de van der Waals (vdW) com uma implementação autoconsistente [17], desenvolvido por pesquisadores da “Chalmers University of Technology at Göteborg (Sweden)” e da “The State University of New Jersey (USA)”, Dion *et al.* [18]. A teoria do funcional da densidade com o correto tratamento das interações de vdW (vdW-DF) pode descrever uma grande faixa de materiais, que inclui as interações fracas

e ligações covalentes para qualquer geometria [19]. É esse tipo de tratamento que precisamos no objeto de estudo desse trabalho. A seguir, trataremos mais detalhadamente os teoremas de Hohenberg-Kohn.

1.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em 1964, os físicos teóricos Walter Kohn e Pierre Hohenberg apresentaram uma nova formulação para o tratamento de problemas complexos de sistemas quânticos com muitos elétrons, ou seja, surgia uma forma mais simples de trabalhar com sistemas de muitos corpos. Eles propuseram uma formulação da mecânica quântica que se baseia na densidade eletrônica do sistema, em vez da função de onda de cada componente do sistema. A chamada densidade eletrônica, $n(\vec{r})$, que é uma função tridimensional do estado fundamental e contém toda a informação relevante do sistema, é uma função da posição (x,y,z) , isso diminui muito o número de variáveis envolvidas no problema [4, 15].

Hohenberg e Kohn mostraram que conhecida $n(\vec{r})$, definida como a densidade eletrônica do estado fundamental para um sistema de N elétrons, o hamiltoniano do sistema é unicamente determinado. Ao invés de trabalhar com a função de onda de cada componente, toda informação referente aos átomos, moléculas ou sólidos está relacionada com a densidade eletrônica do sistema. Sendo assim, todos os observáveis podem ser determinados a partir de $n(\vec{r})$, ou seja, são funcionais da densidade.

A DFT é baseada em dois importantes teoremas conhecidos como Teoremas de Hohenberg-Kohn:

- Teorema I: para qualquer sistema de partículas interagentes, o potencial externo é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental.
- Teorema II: um funcional para a energia em termos da densidade pode ser definido, válido para qualquer potencial externo. A energia do estado fundamental é o mínimo global deste funcional e a densidade $n(\vec{r})$ que minimiza o funcional é a densidade do estado fundamental.

A reformulação para o cálculo de sistemas de muitos corpos, proposta por W. Kohn e P. Hohenberg, aliada ao formalismo de Kohn-Sham (que será apresentado na próxima subseção) permite o cálculo teórico das propriedades de um sistema de forma mais sofisticada, barata e menos custosa computacionalmente que algumas aproximações, como a de Hartree-Fock [4].

1.2.2 Equações de Kohn-Sham

A energia do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica, por isso podemos escrevê-la como $E = E[n]$, ou seja, temos a energia em função do número de elétrons do sistema, sendo que n também depende da posição. Dessa forma, pode-se estabelecer um princípio variacional para o funcional energia no qual o mínimo de $E = E[n]$ ocorre para o valor correto de $n(\vec{r})$, para um sistema fixo de partículas [16]. Para termos as equações que descrevem o estado fundamental do sistema, podemos resolver a equação $\frac{\delta E[n]}{\delta n} = 0$ impondo a seguinte restrição: $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$.

A principal dificuldade encontrada era determinar a forma analítica desses funcionais. Mas Walter Kohn e Lu Jeu Sham sugeriram um potencial, que ficou conhecido como potencial de Kohn-Sham (v_{ks}) [16], no qual elétrons “reais” são substituídos por elétrons “efetivos” com a mesma densidade total do estado fundamental, movendo-se como partículas independentes:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (1.5)$$

Então, o funcional $E[n]$ é construído para um sistema fictício de partículas não interagentes [2, 20]. Sendo que o potencial de Kohn-Sham pode ser escrito através da soma de três potenciais:

$$v_{ks}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (1.6)$$

O primeiro termo da equação, $v_{ext}(\vec{r})$, é o potencial externo que atua nos elétrons. O segundo, $v_H(\vec{r})$, é o potencial de Hartree, também conhecido como potencial coulombiano médio, que leva em conta a interação entre o elétron e a densidade média de carga de todos os elétrons do sistema. O último termo da equação é, $v_{xc}(\vec{r})$, denominado potencial de troca e correlação eletrônica. Nele é incluído todos os termos não triviais da interação dos elétrons no sistema. Podemos afirmar que o formalismo de Kohn-Sham consiste na resolução de uma equação similar a de Schrödinger, equação (1.5). Para resolver a equação de Kohn-Sham é necessário usar uma forma aproximada para o potencial de troca e correlação, pois a forma do funcional exato é desconhecido [2].

A Equação de Kohn-Sham (1.5) deve ser resolvida autoconsistentemente, partindo-se de uma densidade inicial, para obter o Hamiltoniano de Kohn-Sham, que é diagonalizado para obtenção dos autovalores ε_i e autovetores $\Psi_i(\vec{r})$. Com isso, uma nova densidade eletrônica é obtida, e o processo continua até alcançar a convergência entre as densidades. A figura (1.1) representa o esquema da busca de uma solução autoconsistente da equação de Kohn-Sham (1.5) [2].

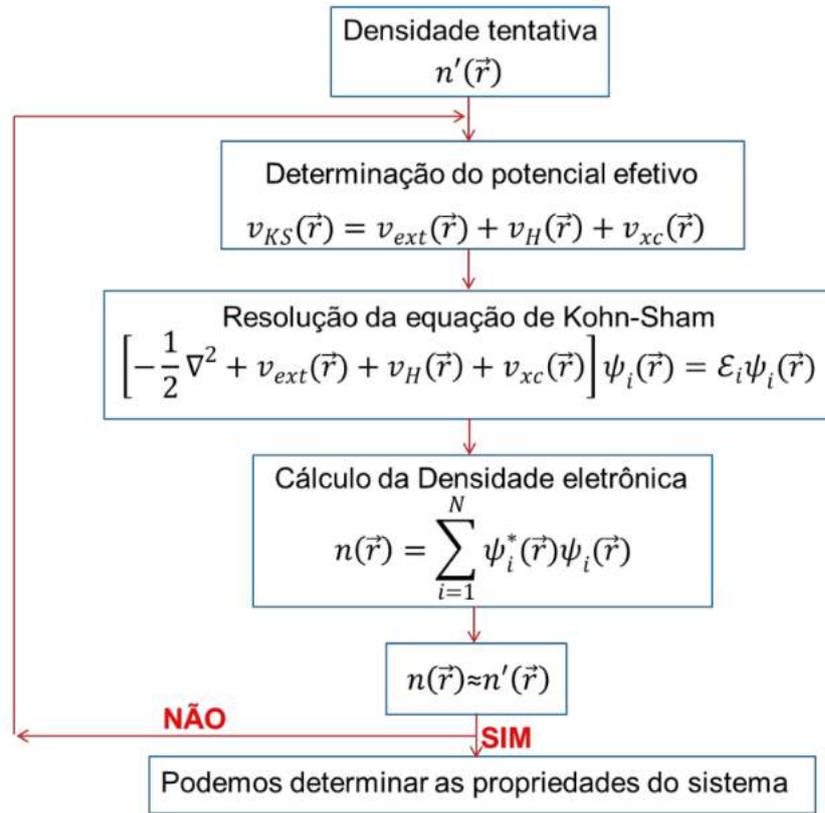


Figura 1.1 Ciclo autoconsistente da equação de Kohn-Sham [2].

1.2.3 Aproximações para o Potencial de Troca-Correlação

Para resolver a equação de Kohn-Sham autoconsistente precisa-se saber o potencial de troca e correção, pelo menos de forma aproximada, já que não sabemos a sua forma exata. Por isso, nas últimas décadas muitas aproximações foram desenvolvidas com intuito de obter esse potencial, dentre elas destacam-se os funcionais locais, semi-locais e não-locais [21]. A obtenção do potencial de troca-correlação ($v_{xc}(\vec{r})$) é extremamente importante, pois o sucesso dos resultados com DFT dependem de uma boa escolha desse potencial [22, 23].

As duas aproximações mais utilizadas para realizar cálculos de estruturas eletrônicas são: Aproximação de Densidade Local (LDA) e Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) [16, 24]. Na aproximação LDA o termo de troca-correlação é descrito como:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (1.7)$$

e para facilitar os cálculos é feito a substituição do funcional de troca e correlação de um sistema de muitos elétrons não-homogêneo pelo de um gás de elétrons homogêneo. Sendo o termo $\epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))$ da equação (1.7) a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo com densidade $n(\vec{r})$. Nessa aproximação a densidade eletrônica vai variando lentamente em cada ponto do espaço, tendo portanto uma natureza local, cada elemento do volume

contribui com a energia total de troca e correlação como se fosse um sistema com a mesma densidade [25].

A aproximação LDA é boa para cálculos de estrutura eletrônica em sólidos, porém não é eficiente para descrever eletronicamente moléculas e proteínas. Sabemos que a densidade eletrônica nesses sistemas não é uniforme, ou seja, a $n(\vec{r})$ varia rapidamente de acordo com a posição [26]. Na tentativa de melhorar os cálculos foram desenvolvidos potenciais alternativos à LDA nos quais descrevessem sistemas não homogêneos em melhor concordância com os resultados experimentais. Dentre estes esta a aproximação generalizada em termos de gradientes (GGA) [27].

A GGA busca fazer a correção da densidade eletrônica local incorporando o gradiente da densidade eletrônica ($\nabla n(\vec{r})$) na equação (1.7). Dessa forma, a energia de troca-correlação pode ser escrita como:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r}) f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (1.8)$$

Com isso, a densidade eletrônica deixa de ser constante e começa a considerar o seu gradiente em torno de uma vizinhança, sendo assim um funcional semi-local [28]. De acordo com a literatura, a GGA se mostrou mais eficiente que a LDA na descrição das propriedades de sólidos, pois conseguiu confirmar resultados experimentais que a LDA considerava incorreto [29].

1.3 Código SIESTA e Modelos

O Código SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), foi desenvolvido por vários cientistas de universidades européias, principalmente da Espanha. Eles usaram um funcional da densidade autoconsistente com o uso de pseudopotenciais de norma conservada e de um conjunto de bases, obtidas da combinação linear de orbitais atômicos, que inclui múltipla- ζ e orbitais polarizados. Existem muitas aproximações implementadas para o potencial de troca e correlação, entre eles temos o LDA e o GGA [30], que são os funcionais mais utilizados atualmente.

No SIESTA, as funções de base e a densidade eletrônica são projetados numa rede do espaço real para calcular os potenciais de Hartree e de troca-correlação juntamente com os elementos de matriz, além de uma série de operações que se expandem de forma linear com o tamanho do sistema. Isso permite calcular de forma precisa e eficiente várias propriedades como a estrutura eletrônica e fazer simulações de dinâmica molecular *ab initio* para moléculas e sólidos [14].

Separamos o estudo da interação do ácido retinóico com os substratos (grafeno, hBN e MoS₂) em duas partes: primeiro analisamos como a molécula isolada interage com o substrato e depois verificamos o efeito de interação das moléculas entre si e das moléculas com o substrato, formando uma rede autoconstruída. No primeiro caso, testamos várias configurações de

interação entre os sistemas, varrendo as várias possibilidades de interação. Uma vez encontrada a configuração mais estável, analisamos o efeito do arranjo periódico da molécula sobre os substratos.

A simulação foi realizada utilizando o método que trata as interações de van der Waals (vdW-DF/DRSLL) [17, 18] para o funcional de troca e correlação, como implementado no Código SIESTA [14, 31]. Utilizamos pseudopotenciais de norma conservadas de Troullier-Martins [32], na forma fatorizada de Kleinman-Bylander [33]. Utilizamos uma base dupla- ζ com orbitais de polarização (DZP) que consiste em pseudofunções atômicas numéricas de alcance finito [34]. O grid utilizado no espaço real possui um mesh-cutoff de 350Ry para o grafeno, de 250Ry para o hBN e de 200Ry para o MoS₂, tendo um grid de 10x10x1 no Monkhorst-Pack [35]. Todas as geometrias foram otimizadas até que qualquer componente da força em qualquer átomo fosse menor 10 meV/Å.

As implementações descritas acima permitem cálculos de estrutura eletrônica de sistemas com um número grande de átomos. As bases dupla- ζ com funções de polarização permitem uma boa precisão para o cálculo de geometrias, densidade de estados, estrutura de bandas e energias de formação. Todos os cálculos realizados tiveram a geometria otimizada por minimização da energia total. Dessa forma, contamos com uma metodologia bem estabelecida e apropriada ao tipo de sistema que pretendemos investigar. Em todos os cálculos da energia de ligação da molécula com o grafeno fizemos a correção do Erro de Superposição do Conjunto de Base (Basis Set Superposition Error - BSSE) levando em consideração alterações da geometria do sistema.

MATERIAIS BIDIMENSIONAIS E MOLÉCULAS ORGÂNICAS

“Conhecer a si próprio é o maior saber”.

—GALILEU GALILEI

2.1 Materiais Bidimensionais

Algumas aplicações tecnológicas e inovadoras são desenvolvidas com a criação de materiais artificiais que combinam várias propriedades únicas e necessárias ao que se deseja. Diversos materiais são criados afim de manipular suas propriedades e potencializá-las. Os Materiais Bidimensionais são exemplos de estruturas com grandes aplicações tecnológicas, como os nanocompósitos ultrafortes, dispositivos eletromecânicos e materiais para células solares. O Grafeno, o Nitreto de Boro hexagonal (hBN) e o Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2) são exemplos desses materiais e trouxeram um grande avanço em pesquisas científicas e tecnológicas, bem como nos campos de investigação da Física de Materiais, Ciência e Engenharia de Materiais [36].

Atualmente existem vários materiais bidimensionais como óxidos, isolantes, semicondutores, entre outros. Com o surgimento desses materiais surgem também novas oportunidades para trabalhar velhos problemas de forma diferenciada, bem como explorar problemas novos. Muitos materiais bidimensionais estão sendo estudados e preparados experimentalmente visando diversas aplicações tecnológicas [36].

2.1.1 Grafeno

Formado unicamente por átomos de carbono, o grafeno é um material bidimensional, com estrutura cristalina hexagonal, conforme figura 2.1. É um material com propriedades excelentes, pois possui condutividade térmica que supera a do diamante combinado com uma alta resistência mecânica, o que possibilita inúmeras aplicações. O grafeno é um semimetal também chamado de “semicondutor de gap nulo” e seus elétrons podem percorrer longas distâncias sem sofrerem espalhamentos, estes se comportam como férmions de Dirac sem massa próximo aos chamados pontos de Dirac, fazendo os se comportarem como partículas “relativísticas” sem

massa [2, 37].

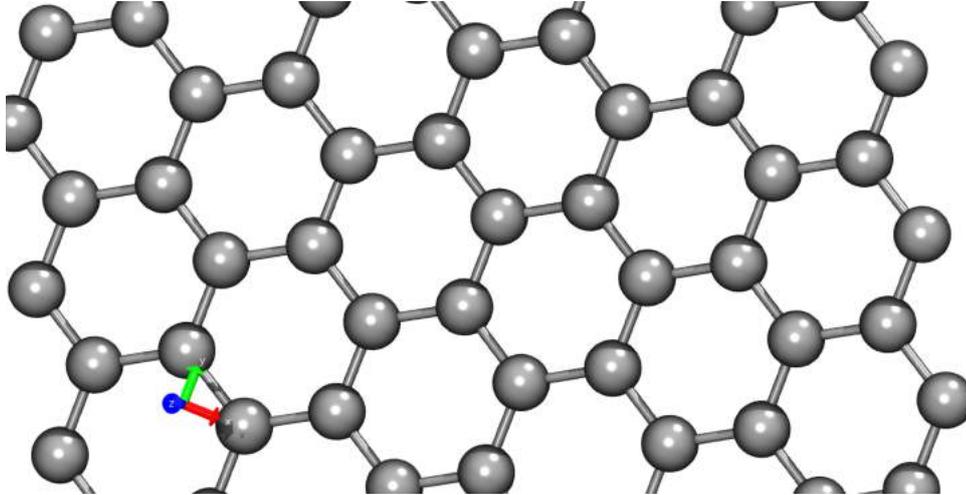


Figura 2.1 Uma folha de átomos de carbono (2D) dispostos numa rede hexagonal que tem apenas um átomo de espessura.

A figura (2.1) mostra uma folha de grafeno, que é formada por uma única camada de átomos de carbono no estado de hibridização sp^2 em uma rede hexagonal bidimensional. Na geometria mostrada nessa figura, o carbono tem três elétrons fazendo ligações covalente com ângulos de 120° entre as ligações e um quarto elétron ocupando um orbital p_z que é perpendicular ao plano da folha de grafeno. Sendo que a fixação dos átomos ocorre devido as ligações covalentes $C-C$ dando-lhes notáveis propriedades mecânicas, como alta rigidez [36, 38].

Existem várias formas de se obter monocamadas de grafeno, dentre elas se destacam as técnicas de esfoliação química e mecânica do grafite, sendo que a última é a mais barata e pode ser feita até mesmo em temperatura ambiente [39]. Usando a esfoliação mecânica obtêm-se um grafeno de boa qualidade, mas não é possível prever seu formato e espessura. Isso impossibilita a produção em grande escala para a indústria [37].

A estrutura cristalina do grafeno é formada por uma célula unitária com uma base de dois átomos de carbono. Usando os vetores de rede dessa célula podemos construir uma rede bidimensional, uma folha de grafeno, bem como mostrado na figura (2.2). Os vetores unitários do grafeno, em coordenadas cartesianas, são dados por:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2}, 0 \right) \\ \vec{a}_2 &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2}, 0 \right)\end{aligned}\quad (2.1)$$

onde $a = \sqrt{3}a_{c-c}$, sendo a_{c-c} a distância entre dois átomos de carbono, que é de $1,42 \text{ \AA}$ [36]. Além dos vetores do espaço real descritos pela equação (2.1) existem os vetores do espaço

recíproco:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}, 0 \right) \\ \vec{b}_2 &= \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a}, 0 \right)\end{aligned}\quad (2.2)$$

esses são construídos usando Transformada de Fourier dos vetores do espaço real [36].

Construímos duas supercélulas de grafeno para servir de substrato para o Ácido Retinóico nas cinco configurações consideradas. Um dos substratos é composto de 182 átomos e foi utilizado para as três configurações da molécula deitada. Já a supercélula com 74 átomos foi usada para as configurações em pé, conforme mostra as figuras 2.2(a) e 2.2(b).

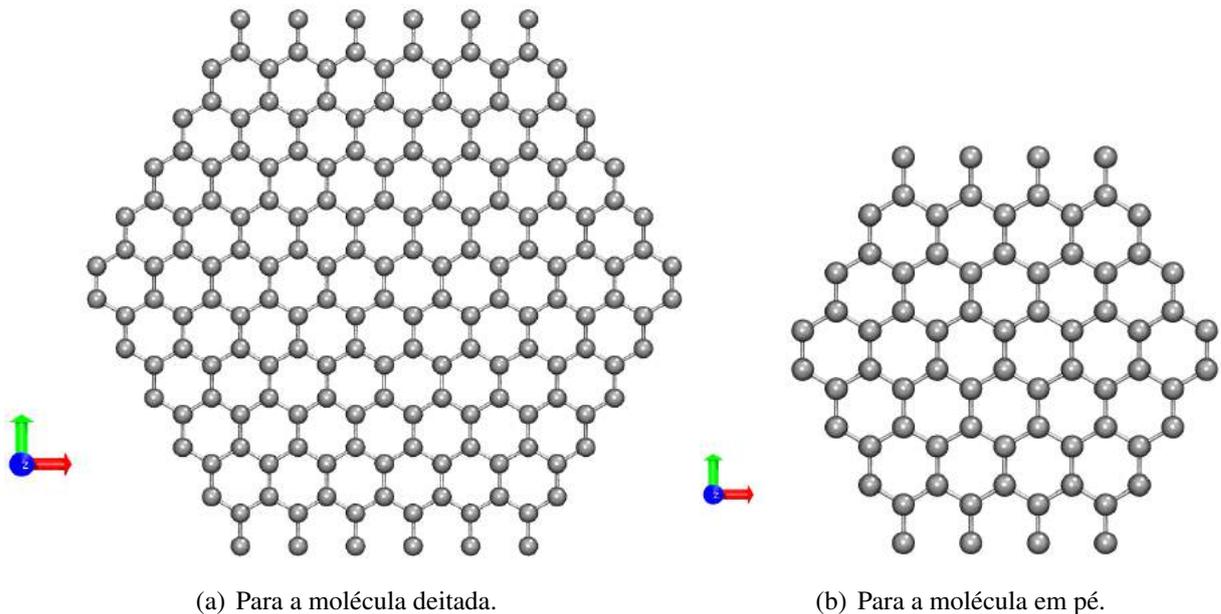


Figura 2.2 Supercélula do grafeno usadas como substrato do Ácido Retinóico.

2.1.2 Nitreto de Boro hexagonal (hBN)

O nitreto de boro (Boron Nitride - BN) é um composto químico binário formado pelos elementos Boro (B, $1s^2 2s^2 2p^1$) e Nitrogênio (N, $1s^2 2s^2 2p^3$) na mesma proporção de átomos. Tal composto é formado por um elemento com capacidade de doar elétrons (B) e outro com capacidade de receber elétrons (N). Isso possibilitou a existência de diversas formas estruturais e propriedades bastante interessantes [24]. O nitreto de boro possui várias fases estruturais, sendo que as principais são: a hexagonal (hBN), a cúbica (cBN), a romboédrica (rBN) e a wurtzita (wBN). As fases (hBN) e (rBN) possuem hibridização sp^2 , já as fases (cBN) e (wBN) possuem hibridização sp^3 . Ele também apresenta mais duas fases cristalinas: a amorfa (aBN) e a turboestática (tBN), sendo a última uma variação do (hBN) [40].

Devido as propriedades do BN vários cientistas realizam pesquisas com o objetivo de obter amostras que possam ser utilizadas comercialmente. Atualmente utiliza-se o BN como diodos ópticos na detecção de raios ultravioleta (UV), substrato para dispositivos eletrônicos, filtro solar (cosméticos), materiais isolantes, ferramentas de cortes mecânicos e o pó é normalmente utilizado como lubrificante na indústria automotiva [24, 40]. A estrutura do nitreto de boro hexagonal é muito semelhante a do grafite, está sendo mostrada na figura (2.3).

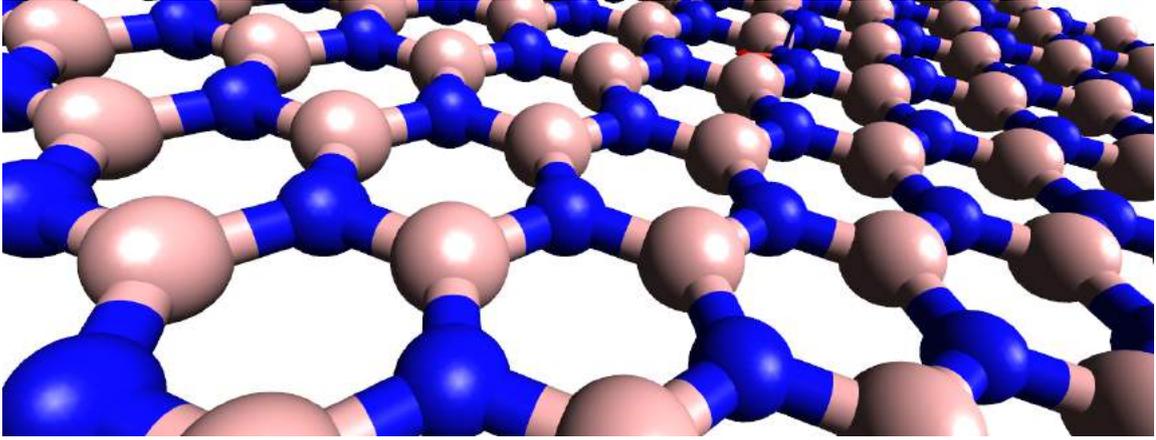


Figura 2.3 Estrutura do Nitreto de Boro hexagonal (hBN) com apenas um átomo de espessura.

A estrutura cristalina do hBN é hexagonal, semelhante a do grafeno, podendo ser vista como uma superposição de duas redes triangulares, que, no espaço real, pode ser definida pelos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , e em coordenadas cartesianas são:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2}, 0 \right) \\ \vec{a}_2 &= (0, a, 0)\end{aligned}\quad (2.3)$$

Os vetores do espaço recíproco \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são construídos a partir de uma Transformada de Fourier do espaço real e estão descritos abaixo, em coordenadas cartesianas:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}, 0, 0 \right) \\ \vec{b}_2 &= \left(-\frac{4\pi}{2a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a}, 0 \right)\end{aligned}\quad (2.4)$$

sendo que a constante de rede a vale $2,5 \text{ \AA}$ [36].

A supercélula de hBN que usamos como substrato para o RA é semelhante à usada para o grafeno, sendo composta de 182 átomos para as configurações da molécula deitada e de 74 átomos para a molécula em pé, como mostrado nas figuras 2.4(a) e 2.4(b).

Assim como o grafeno os filmes de hBN têm várias propriedades interessantes, como a estabilidade em temperaturas de até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, baixa constante dielétrica, alta resistência mecânica,

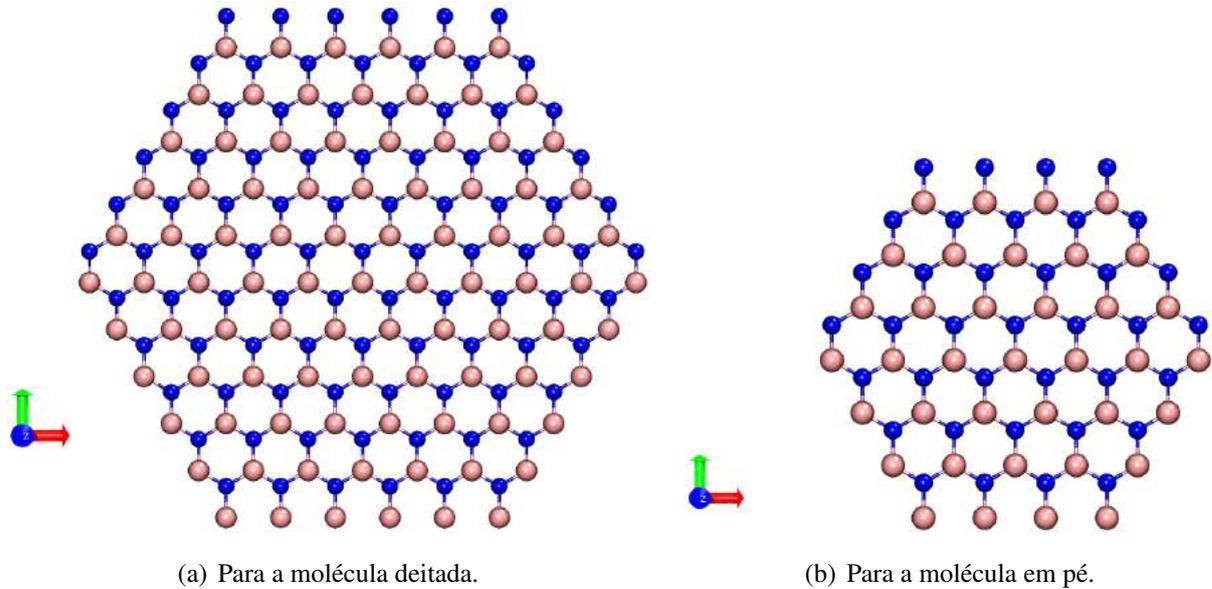


Figura 2.4 Supercélula de hBN usadas como substrato do Ácido Retinóico.

grande condutividade térmica, elevada dureza e boa resistência a corrosão [36]. Portanto, o hBN é um material muito estudado visando diversas aplicações. De forma análoga ao grafite, dentro de cada camada de hBN os átomos de nitrogênio e boro estão unidos por ligações covalentes, enquanto entre as diferentes camadas ocorre uma força de van der Waals. Devido à semelhança com o grafite, o hBN também é conhecido como grafite branco [36].

2.1.3 Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2)

O Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2) pode ser encontrado na natureza como um mineral chamado de Molibdenita. Esse mineral é comum nos Estados Unidos, Canadá, Peru, Alemanha, Romênia e China. Porém menos de 0,5% da Molibdenita é retirada do solo na forma bruta, sendo que a maior parte é produzida artificialmente [41]. A figura 2.5(a) mostra a estrutura atômica de uma célula do MoS_2 , já a figura 2.5(b) mostra a Molibdenita em sua forma bruta.

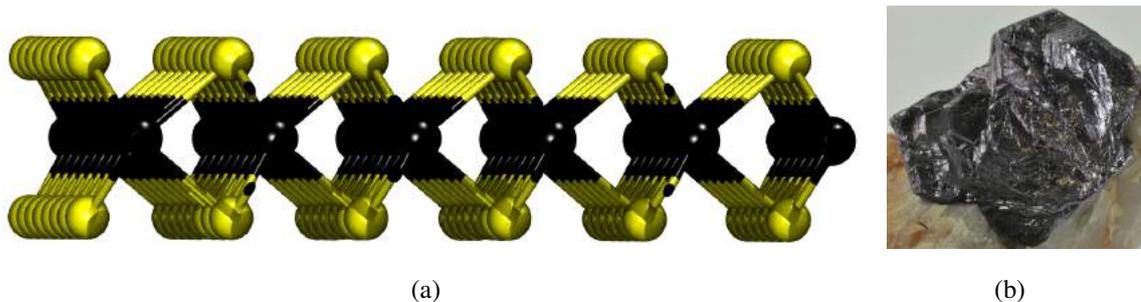


Figura 2.5 (a) Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2). (b) Cristais de Molibdenita (forma bruta obtida do IGME - Instituto Geológico y Minero de España).

O MoS_2 foi sintetizado artificialmente em 1941, mas em 1934 já era perceptível o seu potencial de baixo coeficiente de atrito da estrutura cristalina [41, 42]. O MoS_2 foi desenvolvido como um lubrificante para uso militar pelo então National Advisory Committee for Aeronautics (NACA), atual National Aeronautics and Space Administration (NASA), em 1946 [42]. Em seguida foi se popularizando e sendo usado também na aviação e, principalmente, na indústria automobilística [42]. Esse material possui propriedades lubrificantes graças a sua estrutura cristalina lamelar com seis planos de simetria e duas moléculas por célula unitária, sendo que cada três átomos de enxofre estão equidistantes do átomo de molibdênio ao qual estão ligados, veja a figura 2.5(a).

Na figura (2.6), que mostra a estrutura geométrica do MoS_2 os átomos, em um mesmo plano, estão fortemente ligados por ligações covalentes e iônicas formando uma camada rígida, mas essas camadas estão fracamente ligadas entre si por ligações de Van der Waals. É perceptível que cada átomo de molibdênio fica no centro de um prisma reto triangular onde seis átomos de enxofre formam seus vértices, conforme mostra a figura (2.6). Por isso quando o MoS_2 entra em contato com uma superfície deslizante, suas camadas cristalinas se alinham paralelamente na direção do movimento, movendo-se umas sobre as outras, reduzindo o atrito entre as superfícies de contato [43]. Mas esse efeito pode cessar de acordo com a temperatura e o meio em que é inserido [42].

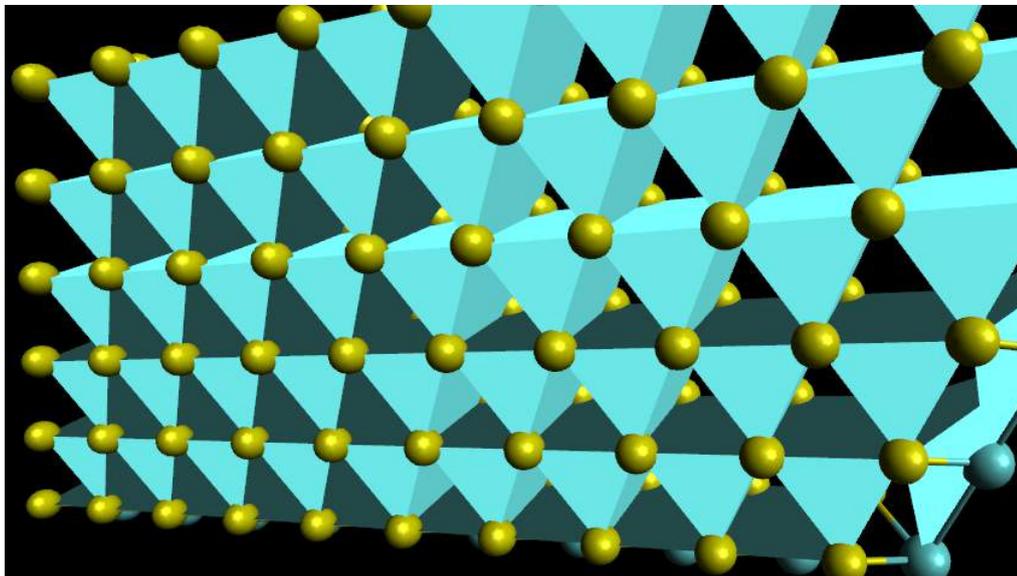


Figura 2.6 Átomos de molibdênio (Mo) no centro do prisma triangular com átomos de enxofre (S) nos vértices.

A estrutura cristalina do MoS_2 pode ser observada na figura 2.7, que foi construída através

dos seus vetores de redes primitivos do espaço real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , são eles:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= (a, 0, 0) \\ \vec{a}_2 &= \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a, 0 \right)\end{aligned}\quad (2.5)$$

sendo que a constante de rede a possui valor de aproximadamente $3,16 \text{ \AA}$. Os vetores de rede no espaço recíproco podem ser obtidos da mesma forma que nas equações 2.2 e 2.4, aplicando uma Transformada de Fourier nos vetores do espaço real.

Para realizar os cálculos de interação do MoS₂ com o RA usamos apenas uma supercélula para todas as configurações do RA. A mesma é composta de 180 átomos, conforme mostra a figura 2.7.

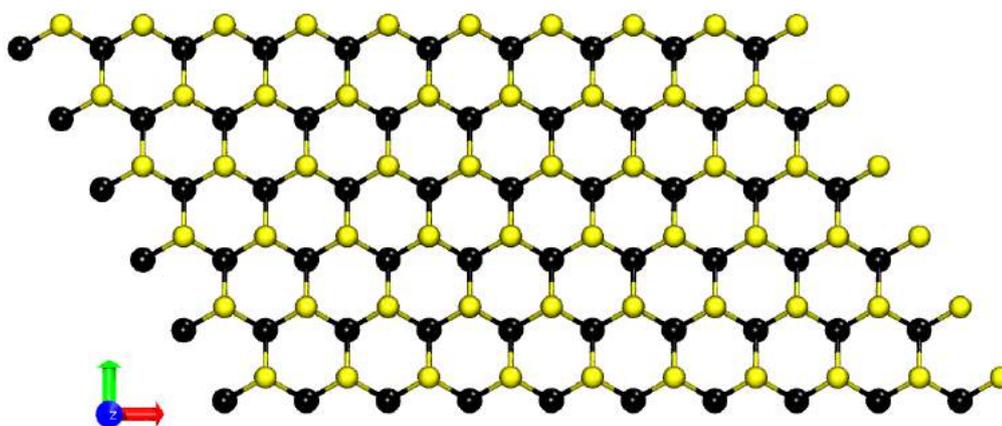


Figura 2.7 Supercélula de MoS₂ usadas como substrato do Ácido Retinóico.

2.2 Moléculas Orgânicas: Ácido Retinóico (RA)

Quando formam mono ou bicamadas, as moléculas orgânicas interagem de forma não-covalente com as moléculas próximas fazendo-as manter uma estrutura bem definida, organizando-se facilmente sobre uma superfície. Algumas propriedades físicas dessas moléculas podem ser alteradas apenas mudando o substrato na qual são depositadas. O grafeno, o hBN e o MoS₂ são exemplos de substratos (2D) que podem interagir com as moléculas orgânicas podendo modificar as propriedades do material por eles formado.

O Ácido Retinóico (RA) é um tipo de molécula orgânica sendo normalmente conhecido como “Vitamina A”. É naturalmente encontrado em vegetais que contêm beta caroteno. Possui fórmula química $C_{20}H_{28}O_2$ e têm aplicações desde a biotecnologia à tecnologia de dispositivos optoeletrônicos [44]. Também é muito utilizado no tratamento de doenças dermatológicas como acne, além de ser usado no combate ao câncer [45]. Porém são fracamente solúveis e

quimicamente instáveis em condições fisiológicas, isso restringe a utilização do ácido retinóico em formulações de drogas injetáveis [2]. A estrutura geométrica e eletrônica do RA são apresentadas na figura (2.8).

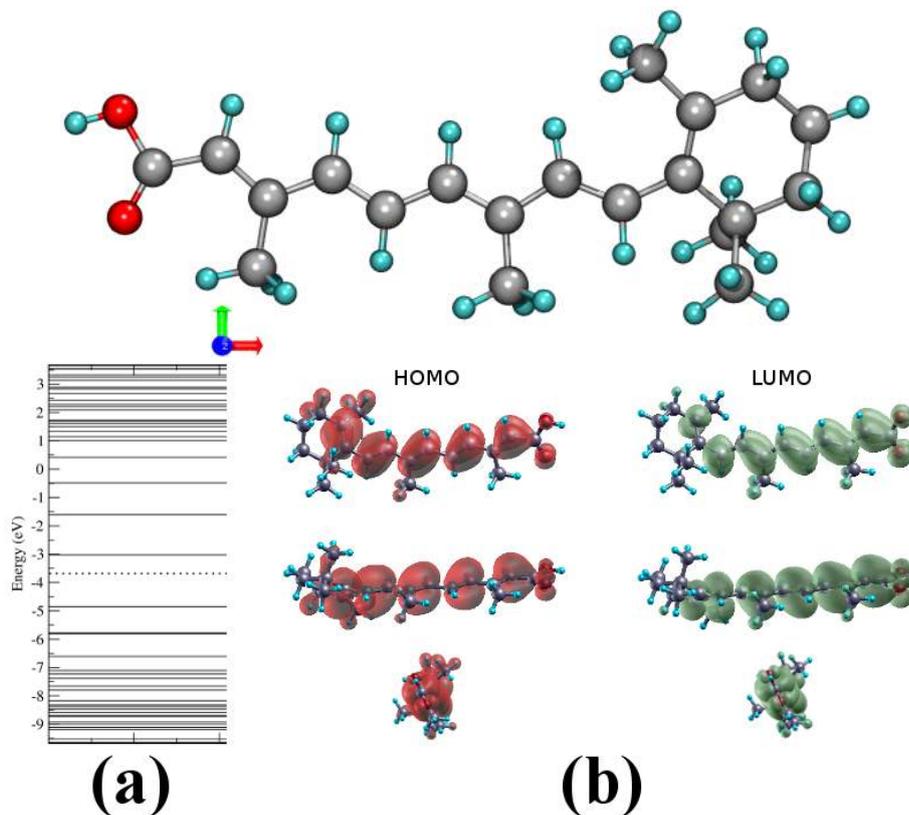


Figura 2.8 Acima: Estrutura do Ácido Retinóico (RA). Abaixo: (a) níveis de energia da molécula (a linha tracejada indica o Nível de Fermi E_F) com (b) a projeção dos estados no HOMO (linha abaixo de E_F) e LUMO (linha acima de E_F). Cálculo realizado com o funcional GGA/PBE

Pesquisadores comprovaram que moléculas formadas por carotenóides, como o RA, se comportam como metais ou semicondutores ao entrarem em contato com determinadas estruturas. Por isso, há um esforço para encontrar substratos onde essas moléculas possam ser adsorvidos visando diversas aplicações tecnológicas, como filmes finos de TiO_2 para a construção de células solares eficientes [2, 46]. Neste trabalho, iremos investigar a adsorção das moléculas do RA no grafeno, hBN e MoS_2 , verificando a configuração mais estável, a formação de camadas autoconstruídas e as propriedades ópticas da molécula nesses substratos.

Para realizar os cálculos de interação do RA com os substratos (grafeno, hBN e MoS_2) precisamos verificar se a molécula estava mesmo interagindo somente com o substrato desejado ou também com a vizinhança. Para isso, criamos uma imagem periódica da molécula com uma repetição $3 \times 3 \times 1$ [nas coordenadas (X,Y,Z)] para as configurações deitada e em pé, como mostrado nas figuras 2.9(a) e 2.9(b), respectivamente.

Após comparamos os valores dos vetores de rede da molécula, utilizados no SIESTA, com

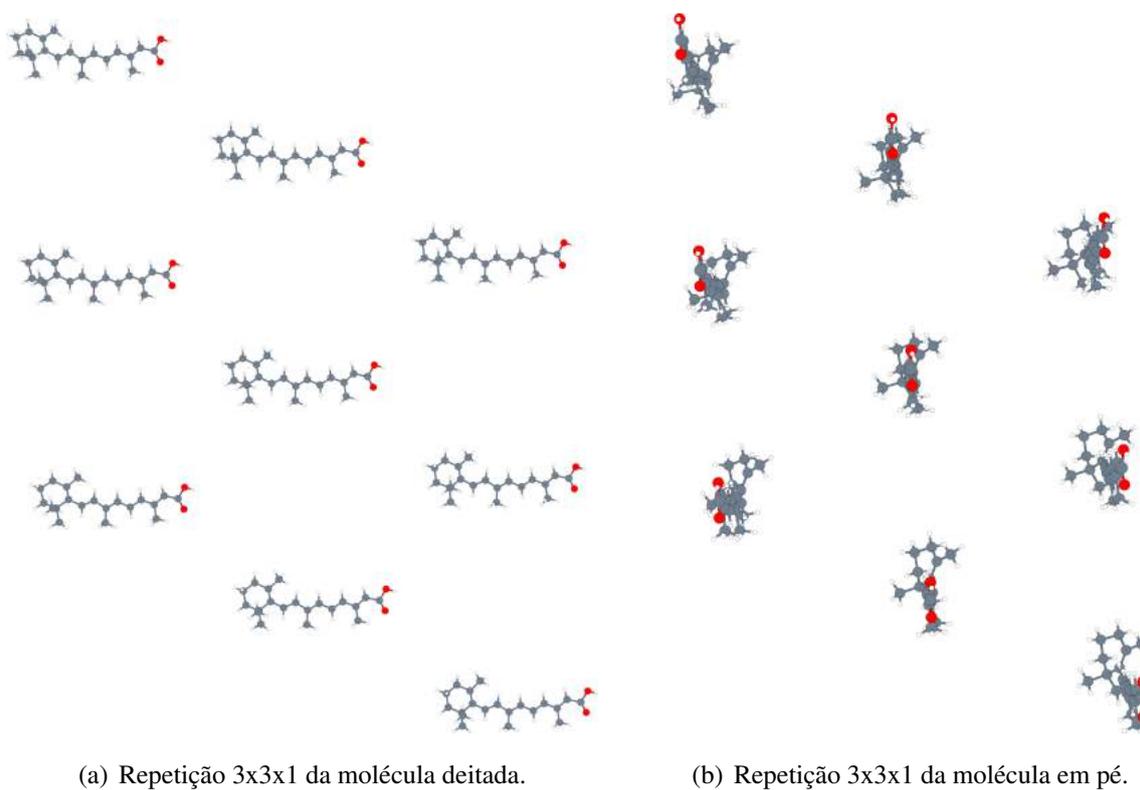


Figura 2.9 Imagem periódica do Ácido Retinoico (3x3x1).

as distâncias para suas imagens vizinhas constatamos que as respectivas distâncias encontradas são suficientes para garantir o isolamento das moléculas. Isso garante que a molécula estava interagindo apenas com o substrato desejado.

DEPOSIÇÃO DE RA EM MATERIAIS BIDIMENSIONAIS: GRAFENO, hBN E MoS₂

“O homem não é nada além daquilo que a educação faz dele”.

—IMMANUEL KANT

3.1 Deposição de RA em Materiais Bidimensionais: Grafeno, hBN e MoS₂

Nas próximas subseções serão apresentados os resultados da investigação da deposição de ácidos retinóicos (RA) em materiais bidimensionais (2D), como o Grafeno, o Nitreto de Boro Hexagonal (hBN) e o Dissulfeto de Molibdênio (MoS₂). Estudaremos algumas propriedades como a energia de ligação, as propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais desses materiais. Para isso foram feitas simulações computacionais usando o código SIESTA [14].

3.1.1 Interações entre o Grafeno e o RA

Afim de confirmar a natureza dos domínios apresentados na introdução, figura (2), realizamos os cálculos com DFT para investigar as propriedades estruturais e energéticas das moléculas RA sobre o grafeno. Inicialmente estudamos o problema de uma única molécula interagindo com o grafeno e, uma vez determinado o tipo de empilhamento mais estável entre a molécula e o grafeno, partimos para estudar a formação de monocamadas de RA. Para isso, consideramos a molécula com algumas orientações sobre o grafeno. Na figura 3.1, mostramos as geometrias consideradas.

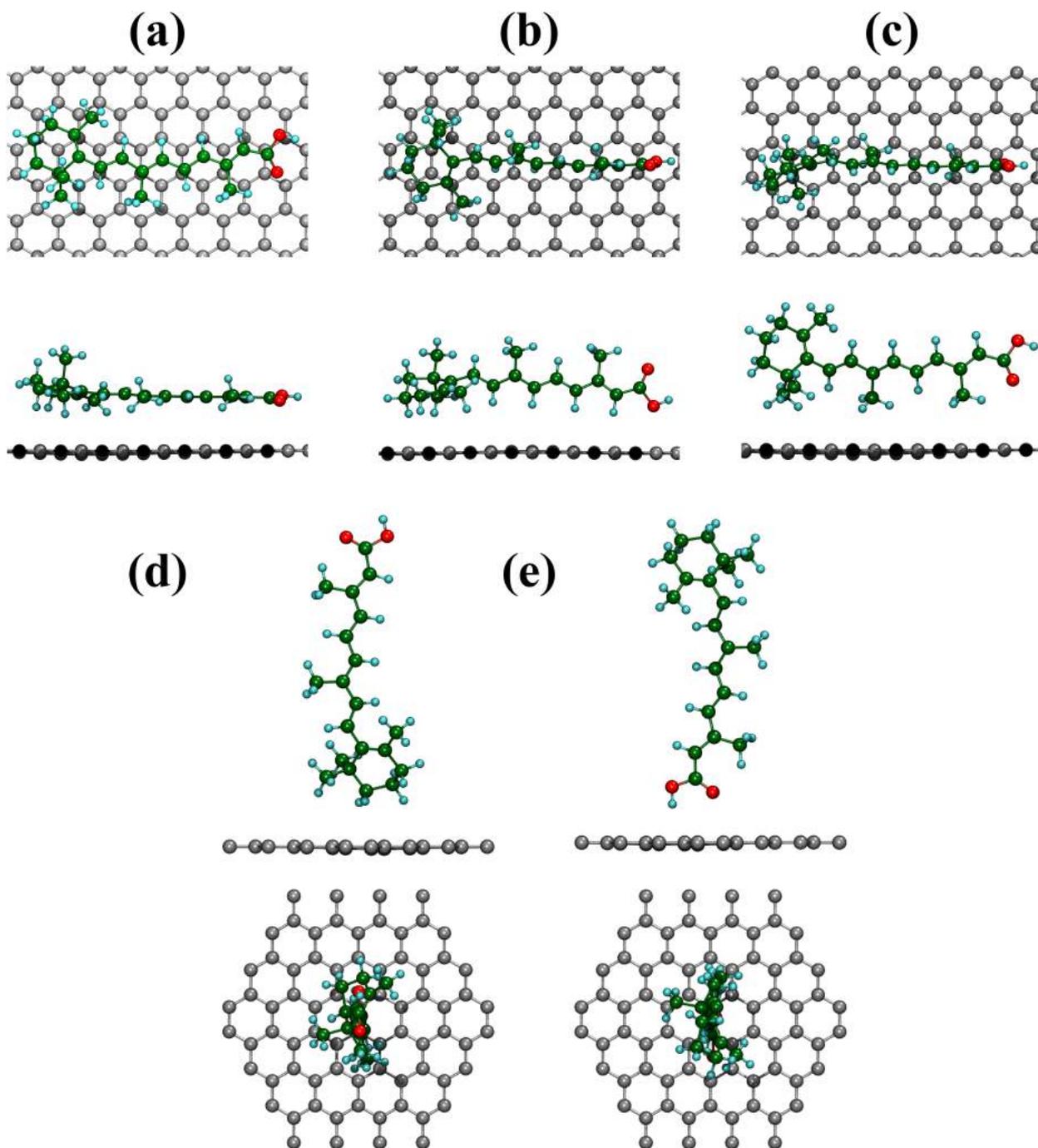


Figura 3.1 Configurações de interações consideradas para o RA com o grafeno: em (a) a molécula está paralela ao plano do substrato, (b) paralela ao plano do substrato e rotacionada 90° , (c) paralela ao plano do substrato e rotacionada 270° , todas em relação ao seu próprio eixo em relação a configuração (a); (d) RA sobre o grafeno, em pé, rotacionada 90° e (e) rotacionada 270° em relação à (a).

Escolhemos cinco configurações iniciais nas quais em três a molécula está deitada (figuras 3.1 (a), (b) e (c)) e em duas está em pé (figuras 3.1 (d) e (e)). Em cada caso escolhemos uma célula unitária do grafeno que garanta que não haja interação entre as imagens periódicas das moléculas. Na configuração (a) o anel de seis átomos de carbono e a cadeia carbônica estão

paralelas ao plano do grafeno, enquanto nas configurações (b) e (c) a molécula está girada de 90° e 270° em relação ao eixo da molécula na configuração (a). As configurações (d) e (e), com a molécula em pé em relação ao grafeno, são tais que no primeiro caso o anel de carbono está mais próximo do grafeno e no outro caso é a extremidade (OH).

Comparamos a estabilidade energética dessas cinco configurações estruturais a partir da energia de ligação da molécula com o grafeno. Usualmente a energia de ligação é calculada como:

$$\Delta E_{int}(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B), \quad (3.1)$$

onde os sobrescritos indicam a base do sistema utilizado, os subscritos indicam a geometria no qual o sistema foi relaxado e os parênteses indicam os sistemas que estão interagindo. Como, por exemplo, a monocamada de grafeno (A) e a molécula de RA (B). Em todos os cálculos da energia de ligação da molécula com os substratos fizemos a correção do Erro de Superposição do Conjunto de Base (BSSE). O BSSE pode ser estimado através das equações abaixo:

$$\begin{aligned} E_{BSSE}(A) &= E_A^{AB}(A) - E_A^A(A) \\ E_{BSSE}(B) &= E_B^{AB}(B) - E_B^B(B), \end{aligned} \quad (3.2)$$

subtraindo as equações 3.2 da equação 3.1 temos:

$$\Delta E_{int}^{corrigida}(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^{AB}(A) - E_B^{AB}(B), \quad (3.3)$$

onde todos os cálculos dos sistemas isolados são realizados com o sistema de átomos fantasmas para que a base seja a base completa do sistema AB. A equação 3.3 é a forma correta para calcular a energia de ligação quando utilizamos um conjunto de base local, contudo, se as partes interagentes sofrem algum tipo de deformação, devemos reescrever essa equação como:

$$\Delta E_{int}^{corrigida-def}(AB) = \Delta E_{int}^{corrigida}(AB) + E_{def}^A(A) + E_{def}^B(B) \quad (3.4)$$

onde,

$$\begin{aligned} E_{def}^A(A) &= E_{AB}^A(A) - E_A^A(A) \\ E_{def}^B(B) &= E_{AB}^B(B) - E_B^B(B). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Os resultados encontrados estão apresentados na tabela 3.1. Eles indicam que a configuração mais estável é a configuração (a) com a molécula deitada e com o anel de átomos de carbono e sua calda paralelos ao plano do grafeno.

Para configuração (b) a molécula tem a tendência de girar o anel aromático para formar um empilhamento semelhante ao da configuração (a). Realizamos um cálculo com a molécula com a configuração (b) fixa de modo a evitar essa rotação. A molécula livre é mais estável por uma diferença de energia total de ~ 1.5 eV em relação a molécula fixa. Sobre as distâncias o

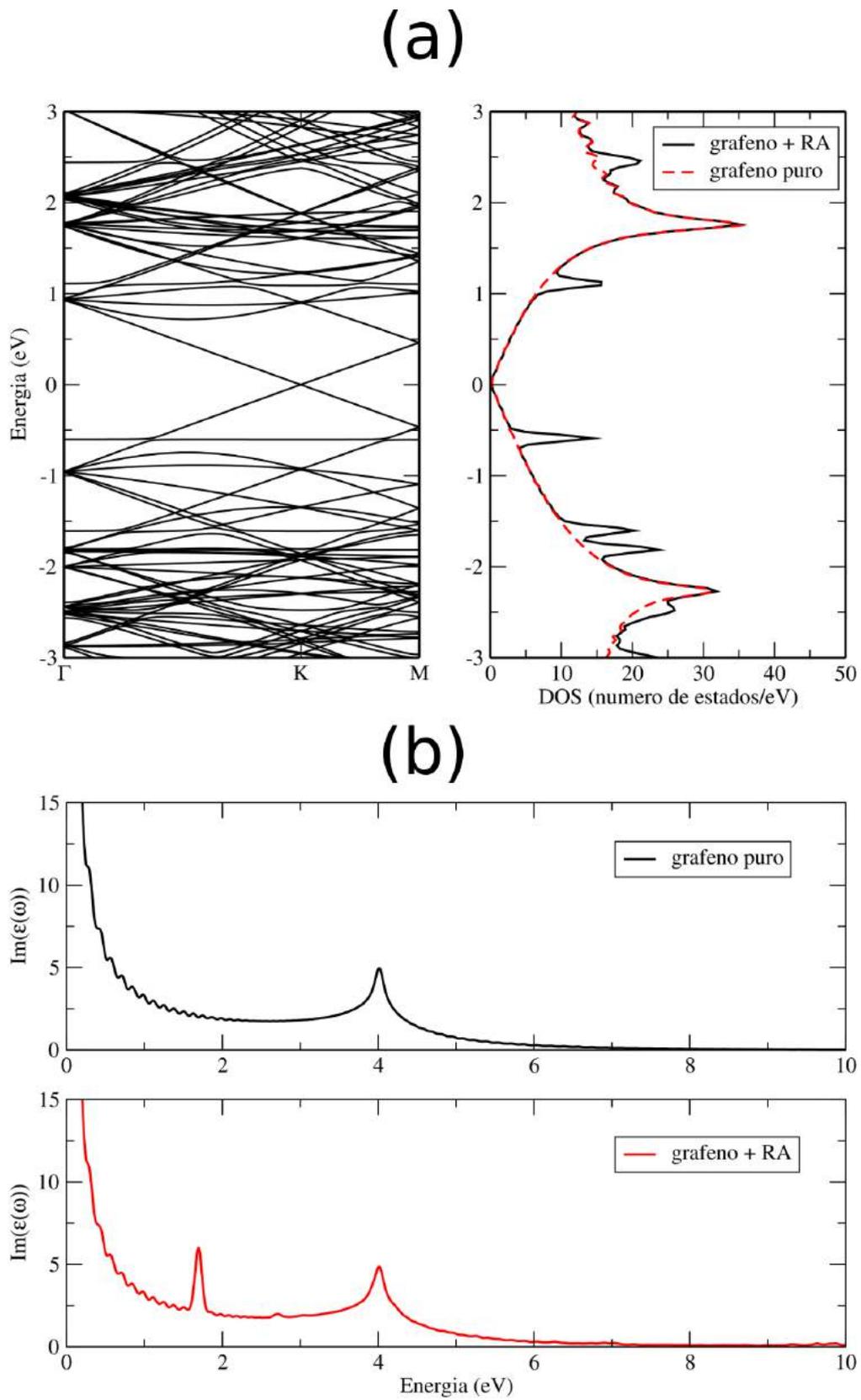
Tabela 3.1 Resultados de energia de ligação entre o RA e o grafeno. As medidas de energias estão em elétron-volt (eV) e as distâncias em ångström (Å).

	$\Delta E_{int}(AB)$	$\Delta E_{int}^{corrigida}(AB)$	$\Delta E_{int}^{corrigida-def}(AB)$	d (Å)
(a)	-2.63	-1.45	-1.25	2.58
(b)	-1.78	-1.01	-0.85*	2.40 (1.70 [◇])
(c)	-1.37	-0.80	-0.74	2.50
(d)	-0.69	-0.41	-0.36	2.49
(e)	-0.54	-0.23	-0.19	2.17

símbolo [◇] representa a menor distância ao plano do grafeno para o caso da molécula fixa. Nesse caso, na região do anel de carbono existe uma deformação acentuada no grafeno. Esse pode ser o motivo da diferença de energia total para o caso livre. Para confirmar que essa configuração deitada é a mais estável fizemos uma varredura deslocando a molécula em cima do grafeno nas direções x (eixo da molécula) e y (perpendicular ao eixo da molécula). Os resultados da variação da energia total em relação a configuração a estão apresentados na tabela 3.2. Na direção y a molécula caminha sobre uma ligação C–C e na direção x altera-se mais o tipo empilhamento do anel de carbono. Em todos os casos os deslocamentos aumentam a energia total do sistema indicando que a configuração (a) está em um mínimo de energia, ou seja, é a mais estável.

Nós também investigamos a estrutura eletrônica para configuração (a) , como pode ser visto na figura 3.2. Ela mostra a estrutura de bandas do sistema grafeno mais RA, com seus pontos de alta simetria da supercélula, e a densidade de estados dos sistema (figura 3.2 (a) da direita) e o espectro de absorção óptica (figura 3.2 (b)). É possível notar que a molécula sozinha introduz estados próximos ao cone de Dirac do grafeno. Há um pico de estados da molécula abaixo do nível de Fermi em -0.6 eV e uma acima em 1.10 eV. Outros picos aparecem também em outros valores abaixo e acima do nível de Fermi. Isso pode ser comprovado através da absorção óptica que mostra um pico acentuado em 1.7 eV.

Investigamos também a ocorrência de transferência de carga entre a molécula de RA e o grafeno para o caso da configuração (a) . Utilizamos a análise de população de Mulliken e os métodos de Hirshfeld e Voronoi [9–11], sendo os dois últimos métodos menos dependentes da base utilizada. Para o Mulliken observamos uma dopagem tipo p para grafeno de $0,174$ e/molécula ($3,54 \times 10^{12}$ cm⁻²) (grafeno doa elétrons para a molécula), enquanto para Hirshfeld e Voronoi



foi de 0,187 e /molécula ($3,81 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) e 0,053 e /molécula ($1,08 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), respectivamente.

Tabela 3.2 Variação da energia total ΔE (em eV) em relação a configuração mais estável (a) para deslocamentos Δx na direção x (do eixo da molécula) e Δy na direção de y (perpendicular ao eixo da molécula).

Δy (Å)	ΔE (eV)	Δx (Å)	ΔE (eV)
0.3604	0.044	0.624	0.033
0.7208	0.074	1.248	0.093
1.0812	0.098	1.873	0.087
1.4416	0.120	2.497	0.044

A partir dos resultados obtidos para o caso com a molécula isolada no grafeno, investigamos a formação de monocamadas autoconstruídas de RA sobre o substrato. A primeira pergunta a ser respondida é como as moléculas interagem entre si sobre o grafeno. Para responder a essa pergunta construímos um modelo que testa como interagem, duas a duas, as moléculas de RA. Uma vez que a configuração (a) apresenta a maior estabilidade na deposição da molécula sobre o grafeno, partimos dessa configuração para determinar como, a partir disso, duas moléculas irão interagir em cima do substrato de grafeno. Testamos duas configurações possíveis, que estão apresentadas na figura 3.3. A primeira configuração (α), figura 3.3 (b) e (d), mostra as moléculas interagindo em uma rede periódica onde o final das caldas, formado pelos átomos OH e O, irão interagir entre si formando ligações de hidrogênio. Dessa forma, irão interagir, também, as cabeças das duas moléculas formadas pelo anel de carbono, além da interação lateral entre as moléculas. Na figura 3.3 (a) e (c) apresentamos a outra configuração possível (β), onde a calda de uma molécula interage com o anel de carbono da outra. Comparando a energia total das configurações (α) e (β), observamos que a configuração (α) é mais estável que a beta por 0.53 eV. Isso indica que as ligações de hidrogênio formadas pela ligação OH–O que caracterizam a configuração (α) aumenta a estabilidade da configuração, indicando que as linhas do RA sobre grafeno, observadas experimentalmente, podem ser formadas por uma configuração desse tipo.

Nós avaliamos também a transferência de carga para as duas configurações. Observamos uma dopagem do tipo p (grafeno doa elétrons para a molécula) para configuração (α) de 0,167 e /molécula ($1,10 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$), 0,177 e /molécula ($1,17 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) para Mulliken e

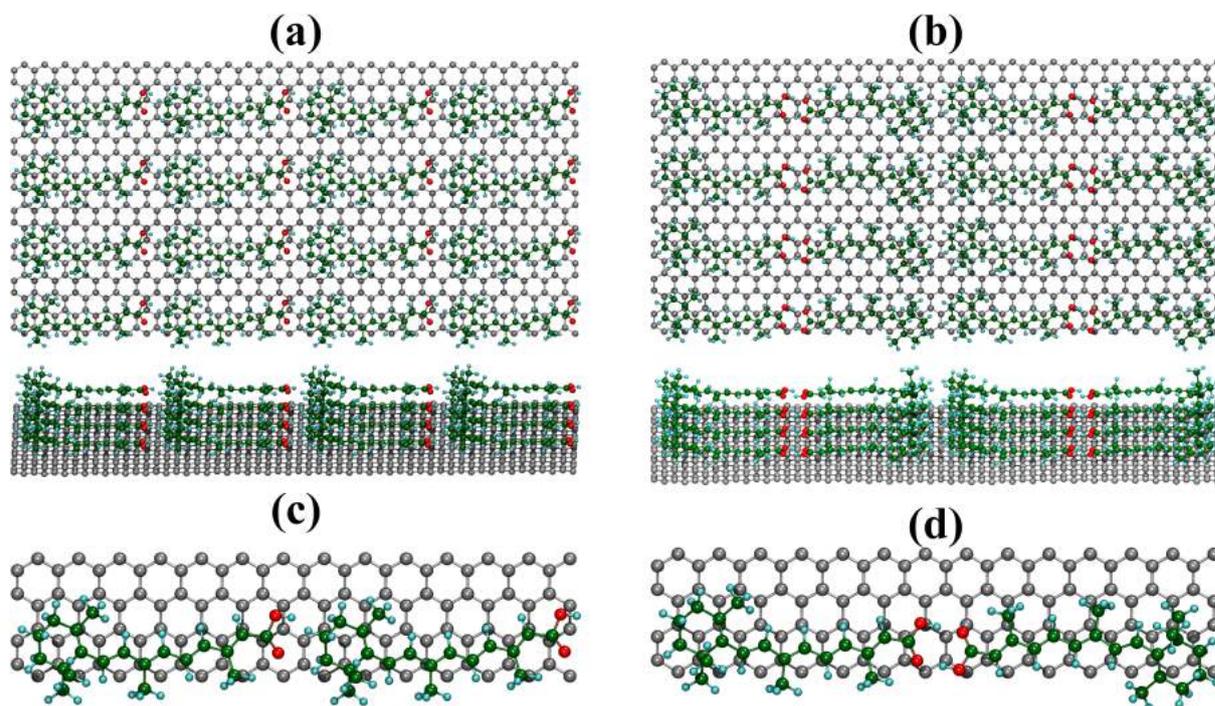


Figura 3.3 (a) e (b) Repetição periódica das supercélulas das configurações (c) (β) e (d) (α), respectivamente.

Hirshfeld, respectivamente, e uma dopagem tipo n de $0,002 e/\text{molécula}$ ($2,75 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) para o método Voronoi. Para configuração (β) observamos uma dopagem do tipo p de $0,163 e/\text{molécula}$ ($1,08 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$), $0,167 e/\text{molécula}$ ($1,10 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) e $0,042 e/\text{molécula}$ ($2,75 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) para os métodos Mulliken, Hirshfeld e Voronoi, respectivamente. Com isso, observamos que com o método Voronoi não obtivemos resultados satisfatórios para o tratamento de transferência de carga nos sistemas que nós investigamos, apresentando resultados contraditórios e com pouca precisão. Já os métodos de Mulliken e Hirshfeld apresentaram uma maior coerência com os resultados teóricos esperados e também está em concordância com os resultados experimentais.

3.1.2 Interações entre o hBN e o RA

Na investigação da interação do RA com o hBN também realizamos simulações computacionais adotando a mesma metodologia aplicada para a interação do grafeno com o RA. Esses tiveram as geometrias otimizadas por minimização da energia total até que qualquer componente da força em qualquer átomo fosse menor que 10 meV/Å. Depois fizemos os cálculos da correção de base (BSSE) para obtermos a energia de ligação da molécula com o hBN, levando em consideração as alterações da geometria do sistema. Todas as configurações são semelhantes às apresentadas para o grafeno.

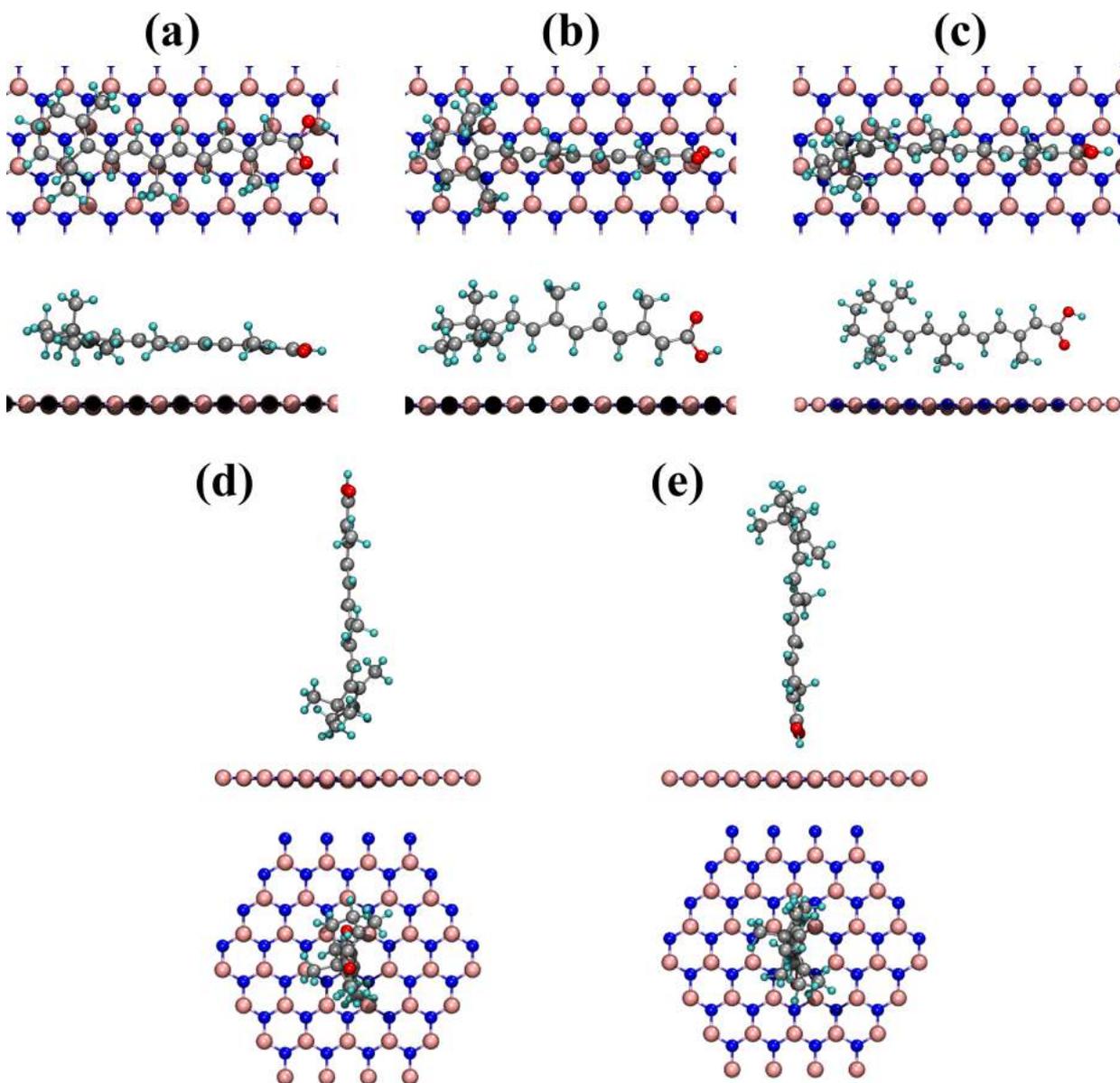


Figura 3.4 Configurações de interações consideradas para o RA com o hBN.

A figura 3.4 apresenta as cinco configurações que consideramos para realizar os cálculos do

hBN com o RA. A energia de ligação, para cada configuração, foi calculada através da equação (3.1) juntamente com as correções de base acrescentadas pelas equações (3.2) até (3.5). Os resultados encontrados estão expostos na tabela 3.3.

Para o cálculo da energia de interação (E_{int}) das diversas configurações do hBN+RA temos a seguinte situação: nas configurações da figura (3.4) (a), (b) e (c) o RA (50 átomos) está deitado sobre o hBN (182 átomos), já as configurações (d) e (e) o RA (50 átomos) está em pé sobre o hBN (74 átomos). Todas as configurações foram obtidas a partir da primeira (a), sendo que a molécula sofreu rotação de 90° e 180° em relação ao próprio eixo (deitada) e 90° e 270° em relação ao eixo do hBN (em pé).

Tabela 3.3 Energia de ligação do hBN para as cinco configurações usadas. As configurações (a), (b) e (c) possuem o mesmo número de átomos (232), já as configurações (d) e (e) possuem 124 átomos cada uma. As medidas de energias estão em elétron-volt (eV) e as distâncias em ângström (Å).

Configurações	$\Delta E_{int}(AB)$	$\Delta E_{int}^{corrigida}(AB)$	$\Delta E_{int}^{corrigida-def}(AB)$	d (Å)
(a)	-2.39	-1.43	-1.28	2.53
(b)	-1.54	-0.97	-0.86	2.57
(c)	-1.14	-0.80	-0.72	2.68
(d)	-0.57	-0.42	-0.36	2.72
(e)	-0.55	-0.23	-0.17	2.12

Realizamos os cálculos de estrutura eletrônica para todas as configurações da figura (3.4) para descrever as propriedades do sistema hBN+RA. Vamos iniciar nossa análise com a configuração (a), como mostrado na figura 3.5 (a), que apresenta a estrutura de bandas para a supercélula do hBN isolado. A supercélula utilizada tem uma simetria hexagonal e os pontos de alta simetria são: Γ , K e M . Em azul temos a banda de valência do hBN e em vermelho a banda de condução. O nível de Fermi está indicado com a linha preta tracejada. O gap do hBN isolado é de 4.75 eV. Na figura 3.5 (b) estão os níveis de energia da molécula RA isolada com a indicação do HOMO (orbital molecular ocupado mais alto) e LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado). Para esse cálculo a molécula apresenta um gap de 1.85 eV. Na figura 3.5 (c) temos a estrutura de bandas da molécula interagindo com o hBN. É possível notar que há uma pequena variação no gap (HOMO-LUMO) da molécula (ver PDOS na figura 3.7 (a)) para 1.70 eV quando a molécula interage com o hBN, enquanto o gap do hBN permanece inalterado

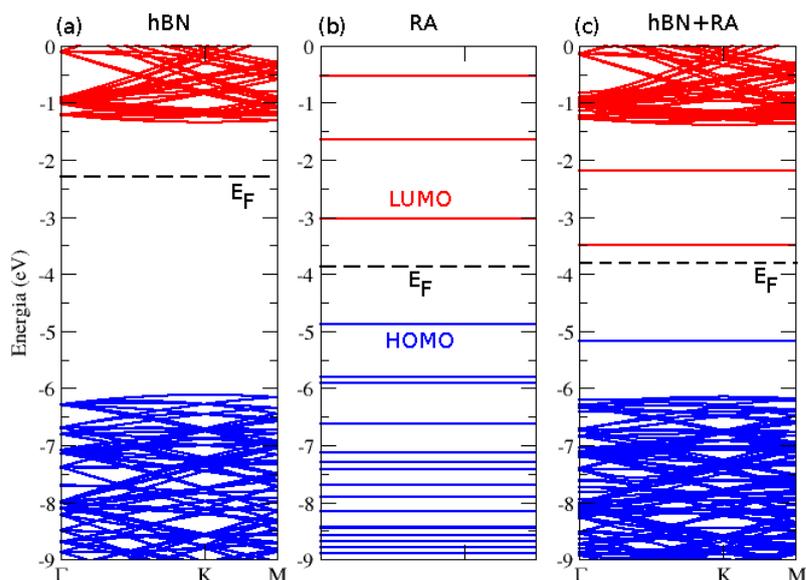


Figura 3.5 Estrutura de bandas do sistema hBN+RA para a configuração (a). Em (a) temos a estrutura de bandas para o hBN isolado, (b) os níveis de energias para a molécula de RA e (c) temos o RA depositado no hBN.

(ver tabela 3.4). A diferença HOMO-LUMO só diminui para a configuração (a). Para as configurações (b) e (c) a diferença fica 1.92 eV e 1.82 eV, respectivamente. Para as configurações em pé essa diferença é de 1.85 eV. É possível ver, no entanto, que a interação do RA com o hBN introduz estados doadores e aceitadores no meio do gap do hBN. Esses estados são provenientes da molécula como pode ser visto na densidade de estados projetada na figura 3.7 (a).

Sabe-se que para materiais semicondutores essa característica aceitadora e doadora são adicionados por níveis extras vindo de impurezas (ver esquema da figura 3.6). Um semicondutor do tipo-*n* terá níveis de energia eletrônicos, provenientes de impurezas, próximo ao topo da banda de condução (antes do nível de Fermi). De modo que esses elétrons possam ser excitados na banda de condução. No caso de semicondutores do tipo-*p*, estados vazios surgirão no meio do gap (depois do nível de Fermi) permitindo excitações de elétrons para a banda de valência [3]. No caso da deposição de moléculas RA no hBN, vemos o surgimento tanto de estados aceitadores quanto doadores, criando diferentes possibilidades de excitações eletrônicas, como discutiremos adiante tratando das propriedades ópticas desses sistema.

Para analisar as outras configurações montamos a figura 3.7 que mostra a estrutura de bandas e a densidade de estados projetada para molécula e o hBN para cada configuração de interação. Analisando o gráfico da densidade de estados, podemos observar que o RA introduz estados dentro do gap do hBN, acima e abaixo do nível de Fermi (E_F), para todas as configurações. A seguir discutiremos as propriedades ópticas desses sistemas.

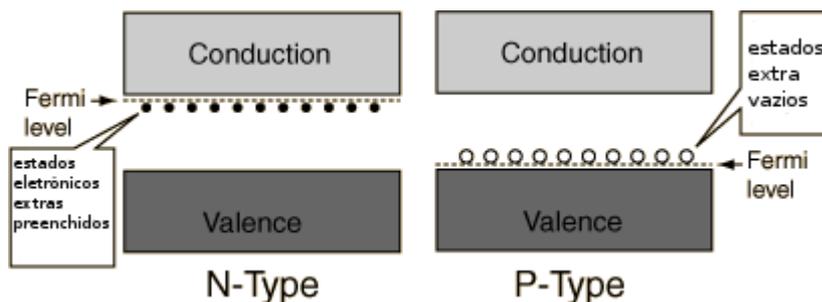


Figura 3.6 Esquema para estrutura de bandas para semicondutores doo tipo-*p* e tipo-*n*. Figura adaptada da referência [3].

A figura 3.8 mostra o resultado da absorção óptica para todas as configurações da molécula no hBN. É possível notar que as configurações deitadas (**a**, **b** e **c**) apresentam um pico intenso nas energias 1.71, 1.90 e 1.85 eV. Por outro lado, as configurações em pé (**d** e **e**) apresentam um pico muito menos intenso em 1.85 eV. Essa transições correspondem a diferença (HOMO-LUMO) discutidas anteriormente. Esse resultado é interessante, uma vez que pode ser um indicador da configuração da molécula quando depositada no hBN (se está em pé ou deitada). Um estudo com variações da distância da molécula para o hBN ainda é necessário para confirmar essa hipótese. Olhando para energias maiores temos na sequência os picos: 2.71 e 3.00 para a configuração (**a**), 2.73 e 3.32 para configuração (**b**), 2.75 e 3.17 para configuração (**c**), 2.75 e 3.27 para configuração (**d**) e 2.74 e 3.27 para configuração (**e**) (ver tabela 3.4-IV para mais detalhes).

Para uma análise mais precisa dessas transições utilizamos a figura 3.7 e analisamos as transições permitidas que podem ocorrer para cada configuração dentro da molécula. Os resultados estão na tabela 3.4. Chamamos de E_0 , E_1 e E_2 os níveis da molécula que estão abaixo do Nível de Fermi (E_F), e de E_3 e E_4 os que estão acima, sendo que o nível ocupado mais alto antes do (E_F) é chamado de HOMO, enquanto o LUMO é o nível desocupado mais baixo após o (E_F). Se olharmos para a figura 3.7 na configuração (**a**) observamos que a transição de 1.71 eV pode corresponder a uma transição dentro da molécula (HOMO-LUMO). Isso é verdade para todas as configurações podendo corresponder a transição E_3-E_2 (ver tabela 3.4-II). O segundo pico irá corresponder a transição E_3-E_1 e o terceiro pico corresponde a transição E_4-E_2 . Também poderemos ter a correspondência entre as transições E_4-E_1 e E_4-E_0 , com os picos 5 e 6 respectivamente. É importante notar que no espectro de absorção a largura do picos correspondem a uma maior quantidade de transições e assim podem existir transições antes e depois do picos. Isso explicaria as energias de transição E_3-E_0 , por exemplo, e as outras que estão mais dentro da faixa de largura do pico.

É importante chamar atenção para transições que possam ocorrer entre a molécula e o hBN. Olhando para energias referente ao topo da banda de valência do hBN e o fundo da banda de

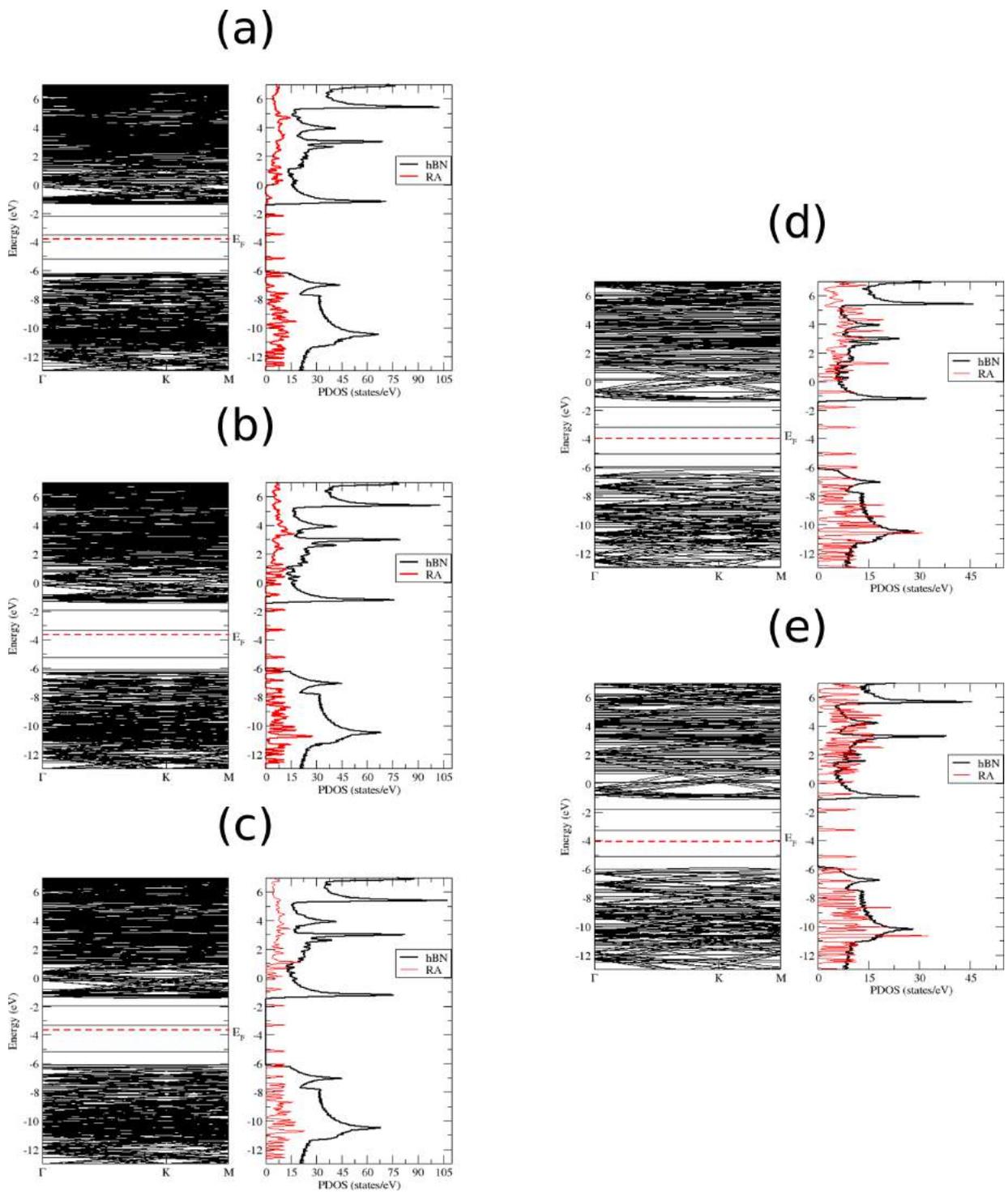


Figura 3.7 Estrutura de bandas para supercélula do hBN+RA e sua densidade de estados para cada configuração.

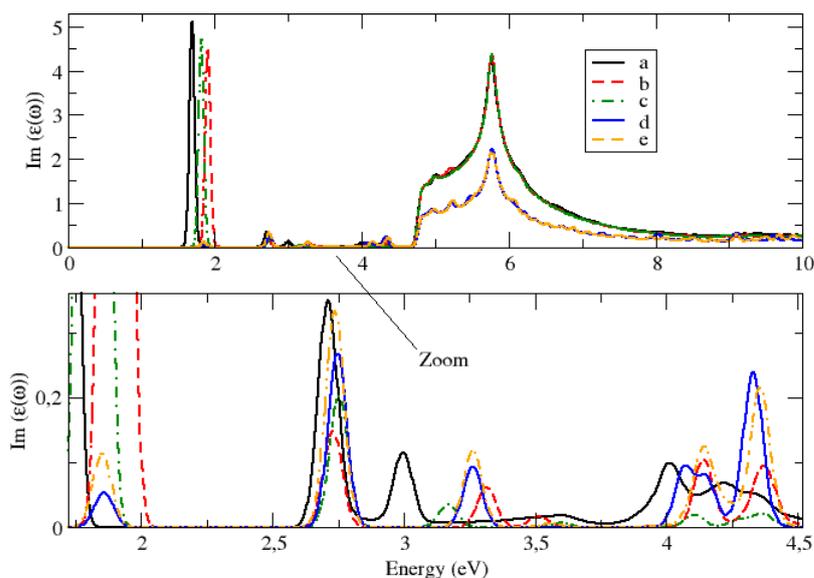


Figura 3.8 Absorção óptica para as cinco configurações estudadas de interação entre o hBN e o RA. O gráfico de baixo é um zoom para picos com menores intensidades.

condução, criamos a tabela 3.4-III com possíveis transições entre estados da molécula e do hBN. Temos, por exemplo, a transição $E_v^{hBN}-E_3$, que pode contribuir para o pico 2, a transição $E_v^{hBN}-E_4$ que pode contribuir para o pico 5, e que corresponderiam a excitações eletrônicas do hBN para a molécula. Por outro lado, olhando para transições da molécula para o hBN as únicas que poderiam acontecer são aquelas para a configuração (a), uma vez que a curva de absorção dessa configuração não vai a zero a partir de 2.6 eV, diferente das outras configurações. Esse maior acoplamento para configuração (a) poderia explicar a sua maior estabilidade energética, como encontrado em nossos cálculos.

Tabela 3.4 (I) Energias de alguns estados da molécula RA e o valor de energia do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução do hBN e as possíveis transições eletrônicas, (II e III) vindas da estrutura de bandas da figura 3.7 e (IV) da absorção óptica da figura 3.8 . Todos os valores estão em eV.

I

Config/Energia	E ₀	E ₁	E ₂	E _F	E ₃	E ₄	E _v ^{hBN}	E _c ^{hBN}
(a)	-6,41	-6,22	-5,20	-3,87	-3,51	-2,21	-6,17	-1,40
(b)	-6,30	-6,18	-5,31	-3,70	-3,42	-1,98	-6,21	-1,45
(c)	-6,21	-6,09	-5,15	-3,66	-3,34	-1,98	-6,21	-1,45
(d)	-6,07	-5,96	-5,07	-4,05	-3,23	-1,80	-6,20	-1,41
(e)	-6,22	-6,02	-5,13	-4,19	-3,27	-1,86	-5,92	-1,16

II

Config/Transições	E ₃ -E ₂	E ₃ -E ₁	E ₃ -E ₀	E ₄ -E ₂	E ₄ -E ₁	E ₄ -E ₀
(a)	1,69	2,71	2,90	2,99	4,01	4,20
(b)	1,89	2,76	2,88	3,33	4,20	4,32
(c)	1,81	2,75	2,87	3,17	4,11	4,23
(d)	1,84	2,73	2,84	3,27	4,16	4,27
(e)	1,86	2,75	2,95	3,27	4,16	4,36

III

Config/Transições	E _{gap} ^{hBN}	E _v ^{hBN} -E ₃	E _v ^{hBN} -E ₄	E _c ^{hBN} -E ₂	E _c ^{hBN} -E ₁	E _c ^{hBN} -E ₀
(a)	4,77	2,66	3,96	3,80	4,82	5,01
(b)	4,76	2,79	4,23	3,86	4,73	4,85
(c)	4,76	2,87	4,23	3,70	4,64	4,76
(d)	4,79	2,97	4,40	3,66	4,55	4,66
(e)	4,76	2,65	4,06	3,97	4,86	5,06

IV

Config/Picos	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6	Pico 7
(a)	1,70	2,71	3,00	3,60	4,00	4,22	4,34
(b)	1,90	2,73	3,31	3,51	4,14	4,37	
(c)	1,81	2,76	3,17	3,60	4,10	4,36	
(d)	1,86	2,75	3,26	4,07	4,14	4,33	
(e)	1,85	2,74	3,26	3,57	4,14	4,35	

3.1.3 Interações entre o MoS_2 e o RA

Nas interações do Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2) com o Ácido Retinóico (RA), usamos a mesma metodologia aplicada para o grafeno e hBN. Sendo que no MoS_2 todas as configurações consideradas apresentam a mesma quantidade de átomos e espécies, se diferenciando apenas pela condição de interação molécula-substrato, como mostra a figura (3.9).

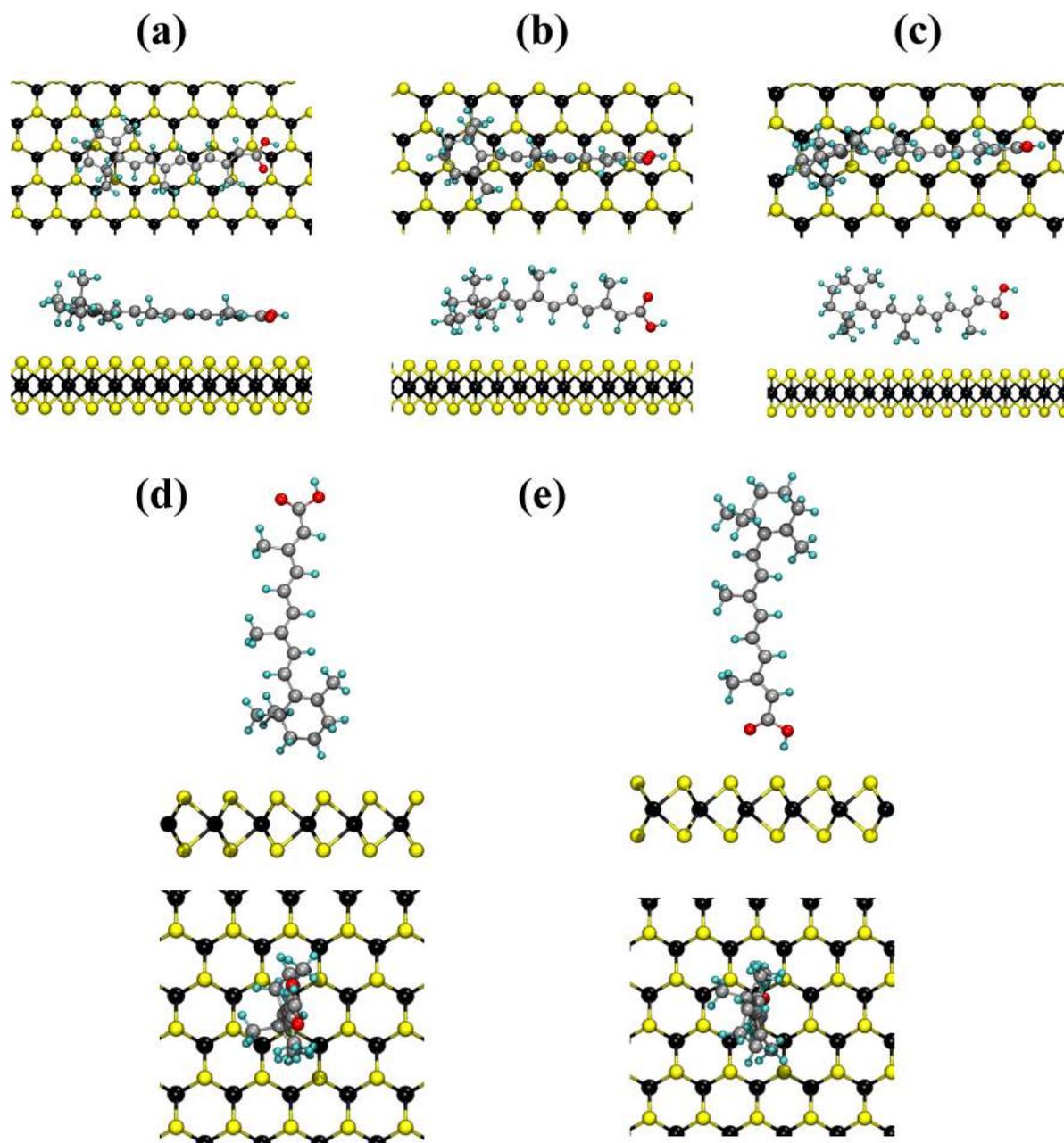


Figura 3.9 Configurações de interações consideradas para o RA com o MoS_2 .

Na tabela (3.5) é apresentada a energia de ligação do sistema MoS_2+RA , com as devidas correções de bases e geometria, além das distâncias da molécula até o substrato, para cada

configuração. Nessas as distâncias foram medidas levando em conta o átomo do corpo da molécula mais próximo ao substrato.

Tabela 3.5 Energia de ligação do MoS₂ para as cinco configurações usadas. Todas as configurações possuem (230) átomos. As medidas de energias estão em elétron-volt (eV) e as distâncias em ângström (Å).

Configurações	$\Delta E_{int}(AB)$	$\Delta E_{int}^{corrigida}(AB)$	$\Delta E_{int}^{corrigida-def}(AB)$	d (Å)
(a)	-2.76	-1.39	-1.17	2.44
(b)	-1.91	-1.03	-0.89	2.51
(c)	-1.89	-1.09	-0.98	2.68
(d)	-0.58	-0.34	-0.26	2.85
(e)	-0.48	-0.24	-0.18	2.26

Fizemos os cálculos das propriedades eletrônicas do sistema MoS₂+RA nas diversas configurações consideradas e os resultados são mostrados nas figuras (3.10) e (3.12). A figura (3.10)

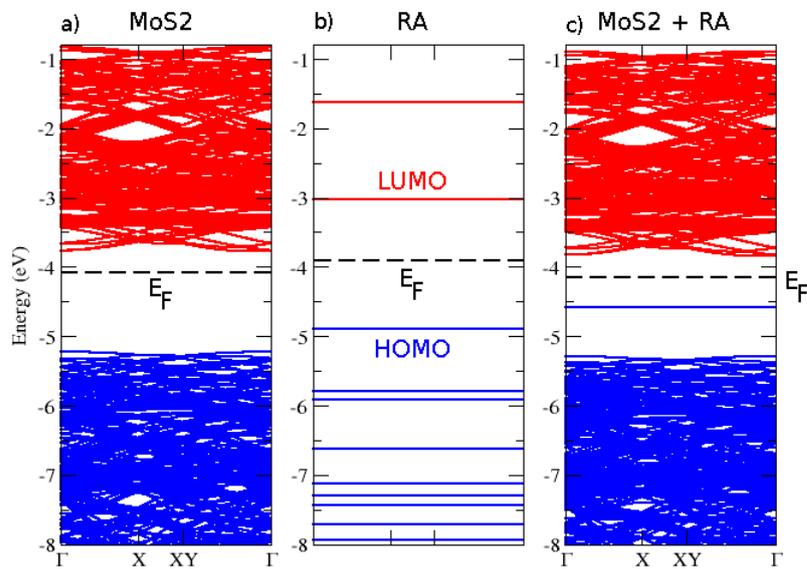


Figura 3.10 Estrutura de bandas do sistema MoS₂+RA para a configuração (a). Em (a) temos a estrutura de bandas para o MoS₂ isolado, (b) as energias para a molécula de RA e (c) temos o RA depositado no MoS₂.

mostra a estrutura de bandas para a configuração (a) da figura (3.9). Em azul temos a banda de valência e em vermelho a banda de condução, sendo que na figura (3.10) (a) temos a estrutura de bandas do MoS₂, na (b) somente do RA e na (c) do sistema MoS₂+RA com as devidas indi-

cações do nível de Fermi (E_F). O gap do MoS_2 é de 1.46 eV e da molécula é de 1.85 eV, ambos isolados. Com o sistema interagindo o gap do MoS_2 continua com 1.46 eV. O gap do substrato não sofreu alterações, mesmo interagindo com a molécula, porém foi inserido estados doadores dentro do gap do MoS_2 , tais estados são provenientes da molécula. Podemos confirmar essa afirmação olhando a densidade de estados (PDOS) na figura (3.12), onde em todas as configurações a molécula inseriu estados dentro do gap do MoS_2 . Os cálculos de estrutura de bandas e

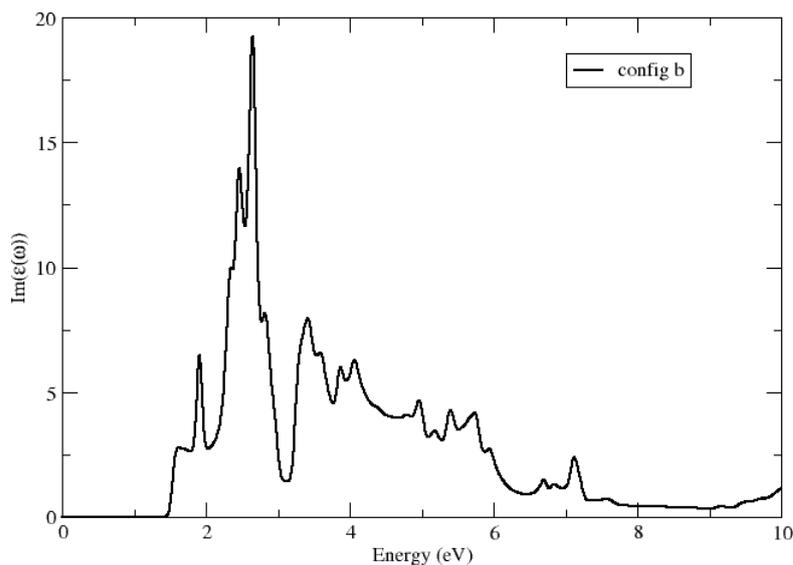


Figura 3.11 Absorção óptica para o MoS_2 +RA para configuração (b).

densidade de estados para todas as configurações da figura (3.9) são exibidos na figura (3.12). Olhando a estrutura de bandas do sistema, podemos perceber que o RA introduz estados abaixo do nível de Fermi para todas as configurações do MoS_2 +RA. Isso é interessante, pois facilita a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Na absorção óptica do sistema MoS_2 +RA (ver figura (3.11)) para a configuração (b) podemos perceber vários picos de absorção proeminentes como em 1.60 eV, 1.90 eV, 2.34 eV, 2.46 eV, 2.64 eV, 2.83 eV, 3.40 eV etc. Algumas transições podem bater com excitações eletrônicas dentro da molécula. Por exemplo, a excitação de 1.90 eV, corresponde a transição HOMO–LUMO na molécula, quando essa interage com o MoS_2 , e a transição de 3.40 eV corresponde a transição HOMO–(LUMO+1). Isso é fácil de ver quando analisamos a PDOS na figura (3.12) para uma faixa maior de energia. Vemos também que a curva de absorção começa em 1.46 eV. Esse valor de energia corresponde ao gap do MoS_2 obtido nesse cálculo. Existe uma possível transição (HOMO+1)– $E_c^{\text{MoS}_2}$ que corresponde a 1.60 eV e poderia contribuir para o primeiro pico observado. Há também outros picos que poderiam corresponder a transições tanto dentro apenas do MoS_2 , quanto transições da molécula para MoS_2 ou vice-versa. É preciso deixar claro que essa análise está sendo feita de forma qualitativa e outros cálculos devem

ser realizados para confirmar transições entre os dois sistemas. Não há uma indicação direta que essas transições possam ocorrer. Outra coisa a se pontuar é que a análise foi feita apenas para essa configuração por uma razão prática, já que as outras configurações ainda se encontram em fase de convergência de cálculos.

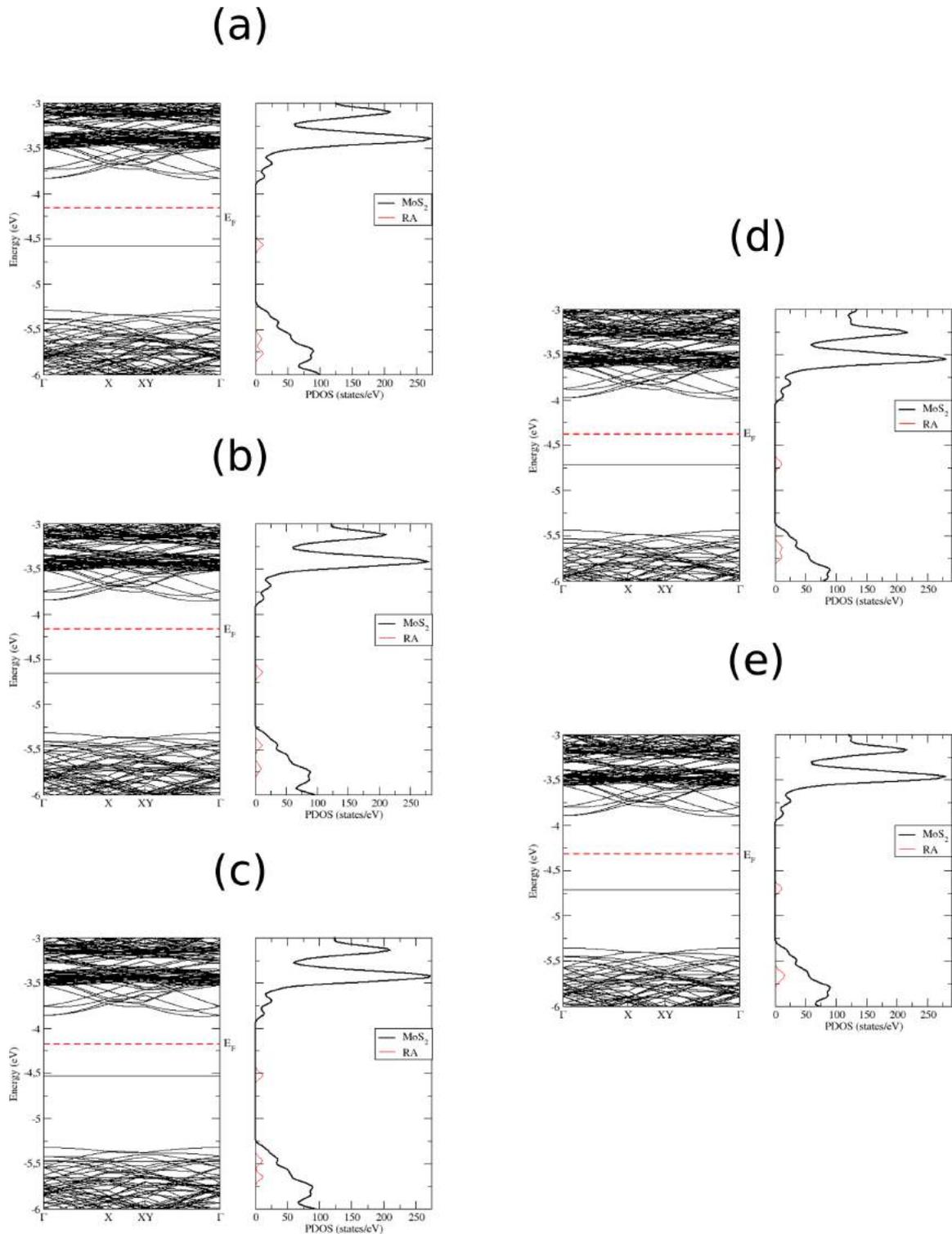


Figura 3.12 Estrutura de bandas para supercélula do MoS₂+RA e sua densidade de estados.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

*“Para os crentes, Deus está no princípio das coisas.
Para os cientistas, no final de toda reflexão”.*

—MAX PLANCK

Conclusões

Nessa dissertação, apresentamos os resultados obtidos na investigação das interações do Ácido Retinoico com o Grafeno, o hBN e o MoS₂, mostrando suas propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais com o auxílio da Teoria do Funcional da Densidade implementada ao Código SIESTA.

Nossos resultados indicam que a interação do ácido retinóico com o grafeno apresenta a forma de empilhamento da configuração (a) (molécula deitado, paralela ao plano do substrato) como a mais estável, dentre as cinco investigadas para o grafeno neste trabalho, figura 3.1. Também analisamos as propriedades eletrônicas e ópticas do sistema e percebemos que a molécula sozinha introduz estados próximos ao cone de Dirac do grafeno com picos da molécula abaixo e acima do nível de Fermi do sistema (Grafeno+RA). Também verificamos se ocorria transferência de carga entre o grafeno e a molécula, para o caso da configuração (a), e constatamos que existe uma dopagem do tipo p no grafeno.

Foram investigadas também a formação de monocamadas autoconstruídas de RA sobre o grafeno afim de saber como as moléculas interagem entre si e com o substrato, conforme figura (3.3). Percebemos que as moléculas interagem através de ligações de hidrogênio das caldas (compostas por átomos de OH e O) e conseqüentemente através das suas cabeças (formadas pelo anel de carbono), sendo que essa configuração (α) é 0.53 eV mais estável que a outra (β), veja a figura 3.3 (b) e (d). Esses resultados indicam que as linhas do RA sobre grafeno, observadas experimentalmente, podem ser formadas por uma configuração do tipo α . O arranjo observado experimentalmente para a SAM no grafeno também foi descrito e os resultados mostram que a periodicidade de 2.7 nm observada para as moléculas no grafeno pode ser resultado da interação das moléculas como descrita na configuração (α).

Fizemos os cálculos estruturais, energéticos, ópticos e de estrutura eletrônica para todas as configurações do sistema (hBN+RA). Os resultados da energia de interação encontram-se

na tabela (3.3). Analisando os resultados podemos concluir que a estrutura mais estável é a apresentada na configuração (a) da figura (3.4). Os cálculos de estrutura eletrônica mostram um gap de 4.75 eV para o hBN e de 1.85 eV para o RA, ambos isolados. A interação da molécula com o substrato alterou o gap do RA para 1.70 eV, isso é notável na comparação entre b) e c) da figura (3.5), já o gap do hBN, mesmo depois da interação, continua inalterado. Dos cálculos de estrutura eletrônica, percebemos que aparecem estados dentro do gap do hBN, que concluímos ser da molécula já que a densidade de estados aponta para isso.

Quando analisamos as propriedades ópticas podemos concluir que podem existir transições entre estados do hBN para a molécula, mas transições da molécula para o hBN só são permitidas para a configuração (a), pois a curva de absorção óptica dessa configuração é a única que possui sempre absorção diferente de zero para uma larga faixa de energia, o que não ocorre para as outras configurações.

Os cálculos energéticos para a interação do MoS₂ com a molécula de RA também mostram a configuração (a) como sendo a mais estável. Dessa forma, podemos concluir que, sobre o substrato de MoS₂, a molécula também está deitada, ou seja, o anel de carbono fica paralelo ao plano do substrato. Através dos cálculos de estrutura eletrônica podemos concluir que o gap do MoS₂ é de 1.46 eV e da molécula é de 1.85 eV. Mesmo o sistema interagindo o gap do substrato não sofreu alterações, mas observamos que estados da molécula foram inseridos dentro do gap do MoS₂. A inserção de estados no gap do substrato aconteceu em todas as configurações consideradas.

Os estudos realizados nessa dissertação são propostas de estudo dadas pelo professor da UFMG Bernardo Neves com objetivo de descrição da formação de sistemas orgânicos auto-construídos pelo ácido retinóico nos materiais bidimensionais. Acreditamos que os resultados obtidos possam ser de guia e complemento de estudos experimentais baseado nesses problemas.

Perspectivas

Nessa dissertação, iniciamos o estudos das propriedades energéticas, eletrônicas e ópticas do RA sobre o Grafeno, hBN e MoS₂, mas devido ao tempo alguns resultados não puderam ser concluídos e adicionados ao restante da pesquisa. Agora apresentaremos alguns tópicos que estão sendo investigados e serão desenvolvidos em trabalhos futuros.

Interações de RA com o grafeno

- Realizar cálculos na configuração mais estável e isolada da molécula no grafeno rotacionando a molécula de alguns graus e analisar mudança na estabilidade;

- Testar novos modelos e configurações da molécula sobre o grafeno em sua forma auto-construída (modelo com duas moléculas) utilizando o Lammmps, com funcional Reax. A ideia é comparar o lammmps com o Siesta e testar a estabilidade das configurações utilizando uma dinâmica molecular à temperatura ambiente. Qual configuração sobrevive a temperatura ambiente?

Interações de RA com o hBN e o MoS₂

- Determinar as propriedades ópticas para cada configuração do RA isolado no MoS₂;
- Avaliar transferência de carga para todas as configurações;
- Estudar a formação de monocamadas de RA no hBN e discutir suas principais propriedades nos substratos MoS₂ e hBN;

Bibliografia

- [1] Mariana C. Prado, Regiane Nascimento, Luciano G. Moura, Matheus J. S. Matos, Mario S. C. Mazzoni, Luiz G. Cancado, Helio Chacham, and Bernardo R. A. Neves. Two-dimensional molecular crystals of phosphonic acids on graphene. *ACS Nano*, 5(1):394–398, 2011. PMID: 21186832.
- [2] Karolline Aparecida de Souza Araújo. *Estudo de propriedades elétricas de nanotubos de carbono e monocamadas de ácido retinóico por microscopia de varredura por sonda*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Estado de Minas Gerais - Brasil, Março 2016. Tese apresentada para a Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências - Física.
- [3] Band theory of solids. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/band.html>. Acessado em 04/03/2017.
- [4] Mariana de Castro Prado. *Utilização de Ácidos Fosfônicos para decoração e crescimento de Nanoestruturas*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Estado de Minas Gerais - Brasil, Junho 2013. Tese apresentada para a Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.
- [5] Muriel de Pauli, Mariana de Castro Prado, Matheus Josue Souza Matos, Giselle Nogueira Fontes, Carlos Alberto Perez, Mario Sergio Carvalho Mazzoni, Bernardo Ruegger Almeida Neves, and Angelo Malachias. Thermal stability and ordering study of long- and short-alkyl chain phosphonic acid multilayers. *Langmuir*, 28(43):15124–15133, 2012.
- [6] Giselle Nogueira Fontes. *Sistemas Orgânicos Auto-Construídos Formados por Ligações de Hidrogênio*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Estado de Minas Gerais - Brasil, 2006. Tese apresentada para a Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.
- [7] Camilla K. Oliveira, Egleidson F.A. Gomes, Mariana C. Prado, Thonimar V. Alencar, Regiane Nascimento, Leandro M. Malard, Ronaldo J.C. Batista, Alan B. de Oliveira, Helio Chacham, Ana M. de Paula, and Bernardo R.A. Neves. Crystal-oriented wrinkles with

- origami-type junctions in few-layer hexagonal boron nitride. *Nano Research*, pages 1–9, 2015.
- [8] Mariana C Prado, Regiane Nascimento, Barbara E N Faria, Matheus J S Matos, Helio Chacham, and Bernardo R A Neves. Nanometre-scale identification of grain boundaries in mos 2 through molecular decoration. *Nanotechnology*, 26(47):475702, 2015.
- [9] Robert S Mulliken. Electronic population analysis on lcao–mo molecular wave functions. i. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10):1833–1840, 1955.
- [10] Fred L Hirshfeld. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 44(2):129–138, 1977.
- [11] Célia Fonseca Guerra, Jan-Willem Handgraaf, Evert Jan Baerends, and F Matthias Bickelhaupt. Voronoi deformation density (vdd) charges: Assessment of the mulliken, bader, hirshfeld, weinhold, and vdd methods for charge analysis. *Journal of computational chemistry*, 25(2):189–210, 2004.
- [12] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [13] Marciano Alves Carneiro. *Cálculos de primeiros princípios das propriedades eletrônicas e vibracionais de nanotubos de carbono funcionalizados ou sobre strain*. PhD thesis, Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói, Estado do Rio de Janeiro - Brasil, Julho 2009. Tese apresentada no Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.
- [14] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order- n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, Nov 1964.
- [16] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, Nov 1965.
- [17] T. Thonhauser, Valentino R. Cooper, Shen Li, Aaron Puzder, Per Hyldgaard, and David C. Langreth. Van der waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der waals bond. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 76(12):125112, 2007.

- [18] M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, C. Langreth, and B. I. Lundqvist. van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Letters*, 92(24):246401, 2004.
- [19] D C Langreth, B I Lundqvist, S D Chakarova-Kack, V R Cooper, M Dion, P Hyldgaard, A Kelkkanen, J Kleis, Lingzhu Kong, Shen Li, P G Moses, E Murray, A Puzder, H Rydberg, E Schroder, and T Thonhauser. A density functional for sparse matter. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(8):084203 (15pp), 2009.
- [20] Matheus Josué de Souza Matos. *Estudo teórico das propriedades de nitreto de boro hexagonal e grafeno*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Estado de Minas Gerais - Brasil, Maio 2014. Tese apresentada para a Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.
- [21] Miguel AL Marques, Micael JT Oliveira, and Tobias Burnus. Libxc: A library of exchange and correlation functionals for density functional theory. *Computer physics communications*, 183(10):2272–2281, 2012.
- [22] José David M Viana, Adalberto Fazzio, and Sylvio Canuto. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional*. 2004.
- [23] Richard M Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004.
- [24] Nilton Ferreira Frazão. Estudo de estrutura eletrônica de nanofitas de nitreto de boro utilizando cálculos de primeiros princípios. Master's thesis, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís, Estado do Maranhão - Brasil, 2009.
- [25] John C Slater. A simplification of the hartree-fock method. *Physical Review*, 81(3):385, 1951.
- [26] R.G. Parr and Y. Weitao. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, 1989.
- [27] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865, 1996.
- [28] John P Perdew and Wang Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 33(12):8800, 1986.
- [29] Richard Dronskowski. *Computational chemistry of solid state materials: a guide for materials scientists, chemists, physicists and others*. John Wiley & Sons, 2008.

- [30] Regiane do Nascimento. Funcionalização do grafeno por ácidos fosfônicos: estudos por primeiros princípios. Master's thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- [31] Guillermo Román-Pérez and José M. Soler. Efficient implementation of a van der waals density functional: Application to double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 103:096102, Aug 2009.
- [32] N. Troullier and José Luriaas Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993–2006, Jan 1991.
- [33] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48(20):1425–1428, 1982.
- [34] Otto F. Sankey and David J. Niklewski. *Ab initio* multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev. B*, 40:3979–3995, Aug 1989.
- [35] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976.
- [36] Ingrid David Barcelos. *Estudo de propriedades estruturais e óticas de heteroestruturas formadas por materiais bidimensionais*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2015.
- [37] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, D Jiang, Y_ Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [38] Jin-Wu Jiang, Jian-Sheng Wang, and Baowen Li. Young's modulus of graphene: a molecular dynamics study. *Physical Review B*, 80(11):113405, 2009.
- [39] Daniel R Dreyer, Sungjin Park, Christopher W Bielawski, and Rodney S Ruoff. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1):228–240, 2010.
- [40] Samir Silva Coutinho. Estudo de primeiros princípios de bundles de nanotubos de nitreto de boro sob pressão hidrostática. Master's thesis, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís, Estado do Maranhão - Brasil, 2007.
- [41] Deise Rebelo Consoni. Estudo do processo de obtenção de dissulfeto de molibdenio por plasma dc. Master's thesis, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, Santa Catarina / SC, 2008.

- [42] Anthony Richard Lansdown. *Molybdenum disulphide lubrication*, volume 35. Elsevier, 1999.
- [43] NM Renevier, N Lobiondo, VC Fox, DG Teer, and J Hampshire. Performance of mos₂/metal composite coatings used for dry machining and other industrial applications. *Surface and coatings technology*, 123(1):84–91, 2000.
- [44] Frank G Gao, Allen J Bard, and Lowell D Kispert. Photocurrent generated on a carotenoid-sensitized tio₂ nanocrystalline mesoporous electrode. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 130(1):49–56, 2000.
- [45] Sylvie Castaigne, Christine Chomienne, Marie Therese Daniel, Paola Ballerini, Roland Berger, Pierre Fenaux, and Laurent Degos. All-trans retinoic acid as a differentiation therapy for acute promyelocytic leukemia. i. clinical results [see comments]. *Blood*, 76(9):1704–1709, 1990.
- [46] Taka-aki Ishibashi, Hiroshi Uetsuka, and Hiroshi Onishi. An ordered retinoate monolayer prepared on rutile tio₂ (110). *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(44):17166–17170, 2004.
- [47] F Matthias Bickelhaupt, Nicolaas JR van Eikema Hommes, Célia Fonseca Guerra, and Evert Jan Baerends. The carbon-lithium electron pair bond in (ch₃li)_n (n= 1, 2, 4). *Organometallics*, 15(13):2923–2931, 1996.
- [48] Andressa Antunes Bortoti. Materiais híbridos polianilina/sólidos lamelares (mos₂ e grafite) obtidos em uma Única etapa. Master's thesis, Universidade Estadual do Centro Oeste (UNICENTRO), Guarapuava (PR), 2013.
- [49] Jae-Ung Lee, Duhee Yoon, and Hyeonsik Cheong. Estimation of young's modulus of graphene by raman spectroscopy. *Nano letters*, 12(9):4444–4448, 2012.
- [50] Kunal S. Mali, John Greenwood, Jinne Adisojoso, Roald Phillipson, and Steven De Feyter. Nanostructuring graphene for controlled and reproducible functionalization. *Nanoscale*, 7:1566–1585, 2015.
- [51] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [52] John P Perdew and Yue Wang. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas. *Physical Review B*, 46(20):12947, 1992.

- [53] Osmar Machado de Souza. Estudos teóricos das propriedades estruturais, eletrônicas e Ópticas dos compostos $bi_4ge_3o_{12}$ e $bi_4si_3o_{12}$. Master's thesis, Universidade Federal de Sergipe (UFS), São Cristovão, Estado de Sergipe - Brasil, 2016. Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe (NPGF-UFS) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre Física.