



PIBIC/CNPq/UFPA-2009

ESTRUTURA ELETRÔNICA DO GRAFITE

José Luciano de Brito Silva¹, Luis Alberto Terrazos Javier²

RESUMO

As propriedades eletrônicas e estruturais do grafite foram determinadas na aproximação da teoria do funcional da densidade, utilizando o método de ondas planas linearizadas e aumentadas sem nenhuma aproximação no potencial. Neste trabalho calculamos a estrutura eletrônica do grafite e mostramos as propriedades como às densidades eletrônicas e de estados, como também a estrutura de bandas e o gradiente de campo elétrico nos sítios do grafite. Nossos parâmetros de rede concordam muito bem com os dados experimentais e com outros trabalhos teóricos da literatura. A densidade de estados e a estrutura de bandas nos mostram que o grafite é um semi-metal. Na densidade eletrônica podemos observar a ligação covalente entre os átomos de carbono e nenhuma ligação entre os planos do grafite. O gradiente de campo elétrico nos mostra uma assimetria da distribuição de cargas em torno do núcleo.

Palavras-chave: Carbono, grafite, primeiros princípios

ELECTRONIC STRUCTURE OF GRAPHITE

ABSTRACT

The electronic and structural properties of graphite had been determined in the density functional approximation, using the full-potential linearized and augmented plane wave method. In this work we calculate the electronic structure of graphite and showed the properties like density of states and electronics, as well as the band structure and electric field gradient in the sites of graphite. Our lattice parameters agree very well with experimental data and another theoretical works in the literature. The density of states and the band structure show that graphite is a semimetal. In the electronic density we can see the covalent bond between carbon atoms and none Bond between planes of graphite. The electric Field gradient shows the asymmetry on charge distribution around nucleus.

Keywords: Carbon, graphite, ab-initio

INTRODUÇÃO

Entender a estrutura interna dos materiais é de fundamental importância no estudo da física do estado sólido, portanto partindo de propriedades microscópicas poderemos entender o real valor de cada material.

Em especial o carbono, constituinte fundamental dos seres vivos devido à sua presença nos arranjos moleculares que os constituem, apresenta-se em várias formas de cristalização, que são chamados alótropos, são eles: diamante, grafeno, grafite, fulerenos e nanotubos de carbono, cada um com propriedades diferentes.

O diamante, mais resistente dos minerais de ocorrência natural, tem dureza superior a qualquer outro impedindo que possa ser riscado, é isolante térmico e elétrico com aparência transparente,

¹ Aluno do curso de Licenciatura em Física, Centro de Educação e Saúde, UFPA, Cuieté, PB, E-mail: brito.luiano912@gmail.com

² Professor, Doutor, Centro de Educação e Saúde, UFPA, Cuieté, PB, E-mail: lterrazo@ufpa.edu.br

entretanto é muito frágil, tem sua rede cristalina cúbica de faces centradas, tendo por base um átomo e quatro átomos por célula unitária convencional.

O grafeno é uma estrutura bidimensional com um átomo de espessura constituída unicamente por carbonos distribuídos em uma estrutura de favos de mel, este material descoberto recentemente se comporta como semicondutor e é muito promissor na indústria nanoeletrônica (X. LI et al, 2008) por ter características eletrônicas incomuns e superiores aos semicondutores existentes.

O grafite, um semimetal frágil e opaco é essencialmente formado por planos de grafeno, que se superpõem para formar o cristal, que é caracterizado por ligações fortes entre átomos do mesmo plano, devido às ligações covalentes e fracas ligações entre os planos, devidas apenas à forças de Van der Waals.

Os fulerenos têm arranjo semelhante ao de uma bola de futebol, o mais conhecido deles o C_{60} é formado por 60 átomos de carbono distribuídos em anéis pentagonais e hexagonais formando uma esfera oca. Estima-se o uso dos fulerenos em aplicações biomédicas (BOSI et al, 2003).

Pouco tempo depois da descoberta dos fulerenos observou-se a formação de tubos formados por camadas de grafeno enroladas em forma cilíndrica, foram chamados de nanotubos devido seu diâmetro ser da ordem de um nanômetro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Apresentando características de condutores ou semicondutores, dependendo apenas da maneira como as folhas de grafeno são espiraladas, os nanotubos são amplamente estudados atualmente tendo aplicações em desenvolvimento e até mesmo apenas na imaginação de especialistas.

Neste trabalho calculamos as propriedades eletrônicas e estruturais do grafite. Muitos trabalhos presentes na literatura científica têm abordado esse tema, seja por novas descobertas, aplicação de novos métodos ou correções de discrepâncias em trabalhos anteriores (FREEMAN, JANSEN, 1987). Nestas circunstâncias utilizaremos o método LAPW (FREEMAN, JANSEN, 1984), atualmente muito conceituado, para realizarmos os cálculos e apresentarmos este trabalho como uma forma de comparação de resultados com publicações já existentes (FREEMAN, JANSEN, 1987; RABI, TATAR, 1982). e também apresentamos algumas propriedades como o gradiente de campo elétrico que ainda não existe na literatura.

MÉTODO

Método LAPW

Ao tratarmos a estrutura eletrônica de um cristal, neste caso o grafite, como um conjunto de partículas eletricamente carregadas e interagindo entre si, nos deparamos com o problema quântico de muitos corpos. Para uma partícula a equação de Schroedinger, equação (1), depende de três variáveis sendo facilmente resolvida, quando elevamos o número de partículas para dois a equação depende de seis variáveis e se elevamos o número de partículas n para a equação dependerá de $3n$ variáveis, onde n é o número de partículas, e a resolução é analiticamente impossível.

$$\sum_j \left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi_j = \sum_j E_j \Psi_j \quad (1)$$

$$V(\vec{r}) = V_{N-N} + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (2)$$

A impossibilidade de resolução é devida ao terceiro termo do potencial na equação (2), a interação entre os elétrons, visto que o primeiro e o segundo são facilmente determinados. Entretanto existe um método que resolve em boa aproximação, chamado Teoria do Funcional da Densidade (DFT), este método transforma o problema de n corpos em um único corpo. A nova equação usada para o cálculo é chamada equação de Kohn-Sham, equação (3), a qual é semelhante à de Schroedinger para uma partícula, diferenciando-se no termo do potencial que é substituído pelo potencial efetivo (4), escrito da seguinte maneira:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi_j(\vec{r}) = E \Psi_j(\vec{r}) \quad (3)$$

$$V(\vec{r}) = V_{N-e} + V_{e-e} + V_{xc} \quad (4)$$

Na equação (4) o primeiro termo é o potencial de interação entre elétrons e núcleos, o segundo é o potencial entre um elétron e a densidade eletrônica dos demais elétrons, o último é o potencial de troca e correlação.

Para tratar os efeitos de troca e correlação faz-se uso de aproximações, entre elas as mais usadas são a Aproximação da Densidade Local (LDA) (PERDEW, WANG 1992) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) (COHEN, WU. 2006, TRAN et al. 2007), a primeira consiste em usar o potencial de troca e correlação fazendo a aproximação a um gás de elétrons, a segunda como aperfeiçoamento da anterior, considera ainda a variação espacial da densidade eletrônica desse gás de elétrons.

O método Ondas Planas Linearizadas e Aumentadas (LAPW) está entre os mais sofisticados meios de fazer cálculos sobre a estrutura eletrônica de materiais. Este método é usado para resolver as equações de Kohn-Sham para problemas de muitos elétrons.

Neste método divide-se o espaço cristalino em duas regiões (figura 1), dentro das esferas (I), denominadas esferas *muffin-tin* e a região intersticial (II), isto é, fora das esferas, nas quais serão usadas bases diferentes.

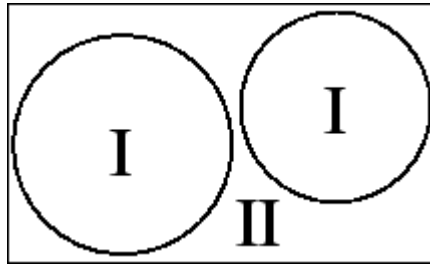


Figura 1 - Divisão do espaço cristalino.
(I) dentro das esferas e (II) fora das esferas

Dentro da esfera de raio R é usada como base uma combinação de funções radiais vezes os harmônicos esféricos $Y_{lm}(\hat{r})$.

$$\phi_{k_n} = \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{r}) \quad (6)$$

Onde $u_l(r, E_l)$ são soluções regulares da equação de Kohn-Sham radial para a energia E_l e a parte esférica dentro da esfera $\dot{u}_l(r, E_l)$ é a energia derivada de u_l em função da energia. A partir da combinação destas duas funções constitui-se a linearização da função radial. Os coeficientes A_{lm} e B_{lm} são funções de k_n (vetor de onda), determinam que as funções no interior da esfera e na região intersticial sejam contínuas e diferenciáveis. u_l e \dot{u}_l são obtidos pela integração numérica da equação de Kohn-Sham radial em uma malha radial dentro da esfera.

Na região fora da esfera a expansão da onda plana usada é

$$\phi_{k_n} = \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{ik_n r} \quad (7)$$

Onde $k_n = k + K_n$, K_n são os vetores do espaço recíproco e k é o vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin.

As soluções para as equações de Kohn-Sham são expandidas neste conjunto de bases combinadas de acordo com o método de variação linear

$$\psi_k = \sum_n c_n \phi_{k_n} \quad (8)$$

os coeficientes c_n são determinados pelo princípio variacional de Rayleigh-Ritz.

Em geral o método LAPW expande o potencial da seguinte maneira:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{Dentro da esfera} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{Fora da esfera} \end{cases} \quad (9)$$

e analogamente a densidade de carga.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O grafite tipicamente formado pelos planos de grafeno consistente de um arranjo, tipo AB (ver figura 2), de camadas de esferas atômicas dispostas de modo que se colocando uma camada B acima de uma inicial A, a terceira deve ter os centros das esferas sobre os centros da primeira, formando uma estrutura hexagonal.

Para este trabalho utilizamos o método LAPW que está inserido dentro dos códigos do WIEN2k [BLAHA et al. 1990]. Para uso deste pacote de programas precisamos dos parâmetros estruturais da célula unitária, mostrados na tabela 1, comparados com dados referências. Inicialmente usamos parâmetros experimentais (SANDS, 1969) que foram otimizados variando o volume da célula unitária de -5% a 5%, nos dando a menor energia acerca de -1% do volume experimental inicial (ver figura 3). Os parâmetros de rede a e c otimizados apresentaram decréscimo de 0,3% e 0,4% respectivamente, em relação aos parâmetros experimentais. Os parâmetros de rede dos outros trabalhos estão em torno de nossos resultados.

Tabela 1 – Comparação dos valores teóricos e experimentais para as constantes de rede do grafite (medidas em Å)

	a	c
Teoria (este trabalho)	2,454	6,743
Teoria ^a	2,459	6,828
Teoria ^b	2,47	6,73
Exp. (temperatura ambiente) ^c	2,456	6,696
Exp. (temperatura ambiente) ^d	2,4612	6,7078
Exp. (temperatura zero) ^e	2,462	6,656

^a(FREEMAN, JANSEN, 1987)

^b(COEHEN, YIN, 1984)

^c(SANDS, 1969)

^d(LYNCH et al, 1996)

^e(BLACKSLEE et al. 1970)

A célula unitária é composta por quatro átomos, e tem dois átomos não equivalentes (A e B', A' e B). Usamos 2,53 Å como raio da esfera e 762 pontos k na primeira zona de Brillouin, o momento angular orbital máximo para a expansão das funções harmônicas esféricas usamos $l_{max} = 10$. O programa exige um parametro de corte $R_{mt}K_{max}$, onde R_{mt} é o menor raio atômico na célula unitária e K_{max} é a magnitude do maior vetor K. O parametro de corte usado teve valor 7, a expansão das ondas planas na região intersticial foi de $K_{max} = 7/R_{mt} = 5,22 \text{ a.u.}^{-1}$, realizamos um cálculo escalar relativístico com potencial de troca e correlação de acordo à aproximação GGA (COHEN, WU, 2006, TRAN et al. 2007).

Mostraremos agora algumas propriedades do grafite.

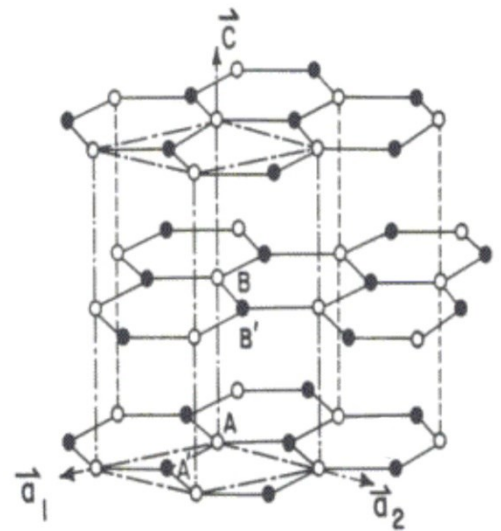


Figura 2 - Estrutura do grafite

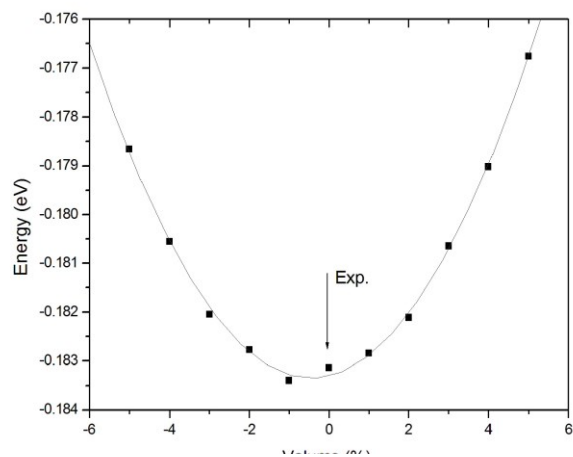


Figura 3 – Otimização do parâmetro de rede do grafite, a seta indica o valor experimental

Densidade de estados

Em uma definição mais rigorosa densidade de estados significa o número de orbitais por intervalo de energia.

Na figura 4, em (a) e (b), observamos a densidade total de estados para a célula unitária de grafite e para um átomo de carbono, onde vemos que nas proximidades da Energia de Fermi (E_F), apresenta-se próximo a zero, sendo esta uma característica marcante dos semi-metais. Observamos também que a banda p tem maior contribuição próximo à energia de Fermi e a banda s no início. Mostramos também que a maior contribuição perto da energia de Fermi vem da simetria p_z .

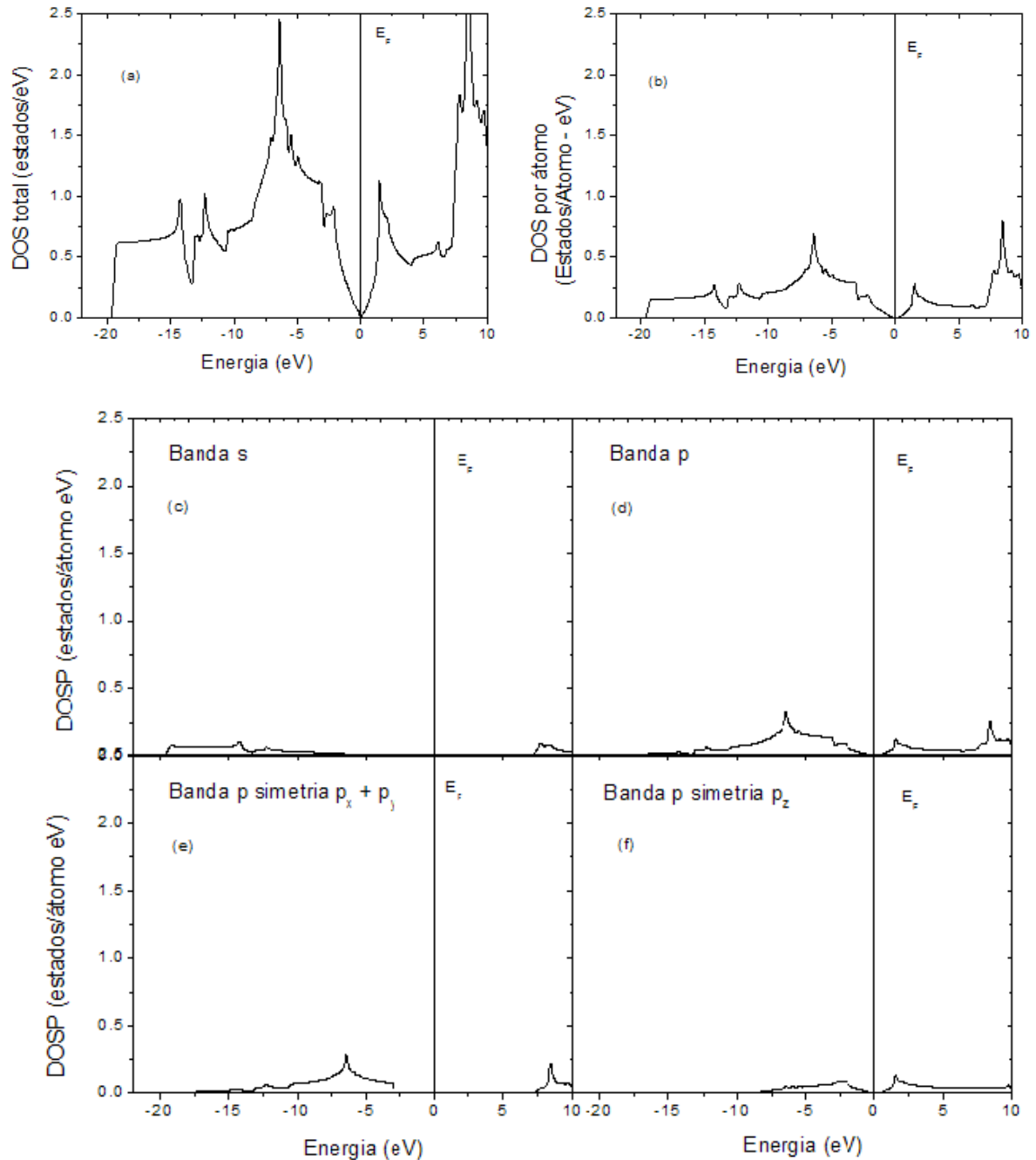


Figura 4 - Densidade de estados do grafite. a) total, b) projetado em um átomo, c) banda s, d) banda, e) simetria $p_x + p_y$, f) simetria p_z

Densidade eletrônica

A quantidade de elétrons presente nos materiais é distribuída conforme a posição dos sítios atômicos, tendo maior densidade nas proximidades dos núcleos. A partir dos gráficos da densidade eletrônica

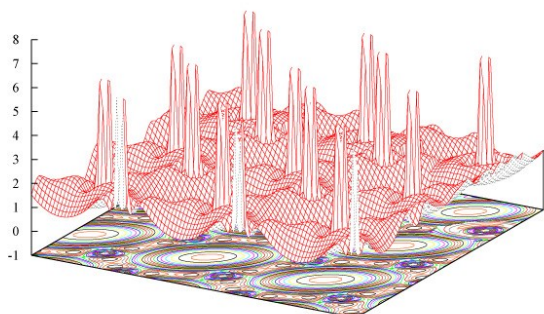


Figura 5. Densidade eletrônica em três dimensões

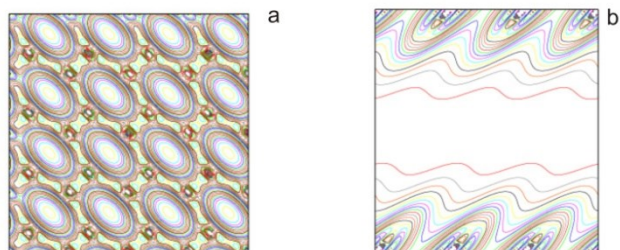


Figura 6. a) Densidade eletrônica em um plano de grafeno
b) Densidade eletrônica vista perpendicularmente aos planos de grafeno

Na figura (5) podemos perceber a acomodação de elétrons próxima ao núcleo de cada átomo formando picos, com regiões aproximando-se de zero no centro dos hexágonos nos planos de grafeno que compõem a rede cristalina. Na figura (6 a)) mostramos a densidade eletrônica em um dos planos de grafeno que compõem o cristal, deixando claro as ligações covalentes entre os átomos do mesmo plano (pequenos pontos ao redor dos círculos que representam o interior dos hexágonos, sem elétrons). Na figura (6 b)) foi graficada a densidade eletrônica de modo perpendicular ao plano para diferenciarmos as ligações de átomos do mesmo plano das ligações interplanares, mostrando claramente que não dependem de ligações covalentes.

Estrutura de Bandas

Ao formarem um cristal os elétrons, movimentando-se de acordo com funções de onda, não têm mais seus níveis de energia bem determinados como se estivessem em átomos isolados, ao invés disso são criadas pequenas regiões onde são permitidos ou não o movimento dos elétrons, são estas as bandas de energia. A partir desta estrutura de bandas o material pode ter seu comportamento elétrico determinado. Para o grafite temos a figura (7).

As bandas de energia foram observadas ao longo das direções $K - G$, $G - M$, $M - K$ e $G - A$, na primeira zona de Brillouin, (ver figura (8)).

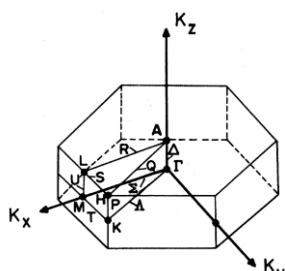


Figura 8. Primeira zona de Brillouin do grafite.

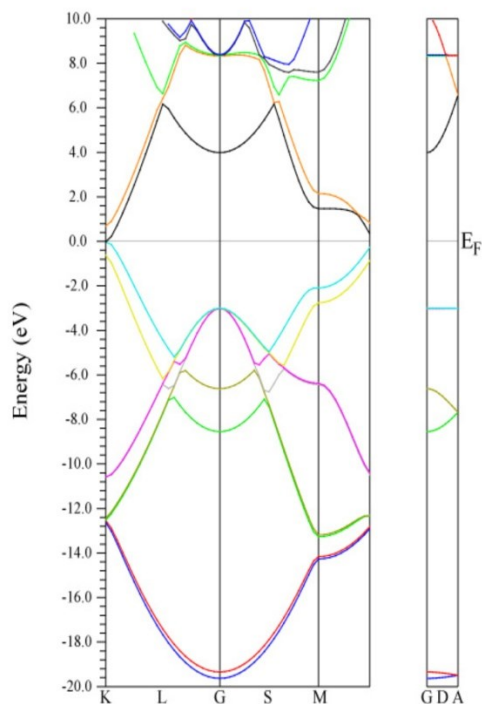


Figura 3. Estrutura de bandas do grafite.

Gradiente de Campo Elétrico

As interações hiperfinas podem ser usadas como uma ferramenta poderosa para obter informações químicas e estruturais dos sólidos em escala atômica, elas são o resultado da interação do núcleo com o campo magnético e elétrico criado pelas vizinhanças. Devido à esta interação os níveis nucleares se separam, o que está determinado pelo produto de uma quantidade nuclear e extra nuclear, no caso da interação quadrupolar Q dos núcleos (esse momento se origina pela distribuição não esférica das cargas nucleares) que interatuam com o gradiente de campo elétrico (EFG) (que se origina da densidade eletrônica não esférica em torno do núcleo). O gradiente de campo elétrico é descrito pela sua componente z na direção do eixo z, V_{zz} e o parâmetro de assimetria η é definido como a diferença ($V_{xx} - V_{yy}$) dividido por V_{zz} .

O WIEN2k calcula o gradiente de campo elétrico utilizando a densidade eletrônica na região do núcleo. Nós apresentamos na tabela (2) o valor do gradiente de campo elétrico nos dois sítios não equivalentes para os átomos no cristal de grafite.

Tabela 2 – Gradiente de Campo elétrico nos sítios atômicos

	Sítio 1	Sítio 2
$V_{zz} \times 10^{21} \text{ (V/m}^2\text{)}$	2.86	2.70

Isso nos mostra que a distribuição dos elétrons no grafite não é esférica em torno dos carbonos.

CONCLUSÕES

Ao analisarmos as propriedades eletrônicas e estruturais para o grafite neste trabalho de pesquisa, perante os resultados obtidos, concluímos que, de acordo com o esperado, e mostrado nos gráficos da densidade de estados, o grafite se comporta como semimetal. Os resultados analíticos e gráficos estão em boa concordância com a literatura. Devido à assimetria dos átomos de carbono no cristal de grafite é gerado o gradiente de campo elétrico.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica.

REFEÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS

Blahe P., Schwarz K., Sorantin P.I. and Trickey S.B. **Computational Physical Communication**. v.59, p. 399. 1990

BOSI S; DA ROS T; SPALLUTO G; BALZARINI J; PRATO M; 2003. Synthesis and Anti-HIV properties of new Water-Soluble Bis-functionalized/60/Fullerene. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v.13 No.24 p. 4437-4440

D. Sands. **Introduction to Crystallography** (Benjamin-Cummings). 1969

H. J. F. Jansen, A. J. Freeman; **Physical Review B**. v. 30, p. 361, 1984

H. J. F. Jansen, A. J. Freeman; Structural and electronic properties of graphite via an all-electron total-energy local-density approach. **Physical Review B**, v. 35, p.15, 1987.

M. T. Yin, M.L. Cohen, **Physical review B**. v. 25 p. 6996. 1984

O. L. Blacksllee, D. G. Proctor, E. J. Seldin, G. B. Spence, T. Weng. **Journal Applied Physics**. v. 41, p. 3370. 1970

Perdew J.P. and Wang Y. **Physical Review B** v.45, p.13244, 1992

R. C. Tatar, S. Rabi; Electronic properties of graphite – An unified theoretical study. **Physical Review B**, v. 25, número 6, 1982

R. W. Lynch, H. Drickamer, **Journal Chemical Physics**. v. 44, p. 181, 1966

Tran F, Laskowski R, Blaha P and Schwarz K. **Physical Review B** v. 75, p. 115131, 2007

Wu Z., Cohen R., **Physical Review B**. v. 73, p. 235116, 2006

X. Li, X. Wang, Li Zhang, S. Lee and H. Dai, **Science**, v. 319, no. 5867, p. 1229-1232, 2008.