

**SIMULAÇÕES ATOMÍSTICAS E PREVISÃO DE
ESPECTROS DE RMN EM MATERIAIS
CARBONOSOS**

ALAN J. R. AMBROZIO

**SIMULAÇÕES ATOMÍSTICAS E PREVISÃO DE
ESPECTROS DE RMN EM MATERIAIS
CARBONOSOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.

ORIENTADOR: JAIR CARLOS CHECON DE FREITAS
COORIENTADOR: WANDERLÃ LUIS SCOPEL

Vitória
Junho de 2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

R. Ambrozio, Alan J., 2018-

S729e Simulações atomísticas e previsão de espectros de
RMN em materiais carbonosos / Alan J. R. Ambrozio.
— 2018.
130 f. : il.

Orientador: Jair Carlos Checon de Freitas
Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade
Federal do Espírito Santo

1. Materiais carbonosos. 2. Carbono. 3. Grafeno. 4.
Grafite. 5. DFT. 6. Dinâmica molecular. I. S, W L.
II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de
Ciências Exatas. III. Simulações atomísticas e previsão
de espectros de RMN em materiais carbonosos".

CDU: 53

[Folha destinada ao PPGFis]

Dedico esta tese à minha Família.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas por sua contribuição para minha formação e por toda a dedicação e orientação ao longo desse período de doutoramento. Além disso, também agradeço por ter sido um exemplo de profissional e pessoa.

Ao Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel por ter disponibilizado seu tempo incontáveis vezes para discutir o trabalho. Aproveito para agradecer por ter sido um exemplo de professor desde a época de graduação, me auxiliando nos meus primeiros passos na iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Jean-Marc Leyssale por me orientar durante o estágio sanduíche e por sempre estar disposto a ajudar no desenvolvimento do projeto.

Agradeço também ao Prof. Dr. Roland Pellenq por ter me recebido em seu grupo de pesquisa durante o estágio sanduíche realizado no Instituto de Tecnologia de Massachusetts.

Aos meus amigos Everson Souza, Cássio Favarato, Wendel Paz, Evandro Giuseppe Betini, Fábio Arthur, Fernando Pansini e Gustavo Claudino, por terem sido bons amigos desde a graduação e me ajudado durante este longo caminho.

Agradeço aos amigos que fiz durante o estágio sanduíche, José Augusto e Cascata, por terem sido parceiros e me ajudado na adaptação.

Ao secretário do PPGFIS, José Carlos, por sempre estar disposto a resolver as questões burocráticas.

À Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) e ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPGFIS) da Ufes por fornecer a infraestrutura necessária para realização deste trabalho.

À CAPES pelos 4 anos de bolsa.

Finalmente, agradeço minha família por ter me apoiado. Meus queridos pais,

José W. Ambrozio e Silvana R. Ambrozio. Meus irmãos, Stêner, Stephany e Maycon.
À Minha esposa, Josiana dos Santos, por ser uma grande companheira e ter sido fundamental para mim desde o mestrado.

“ A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos.”

(Marcel Proust)

Resumo

Neste trabalho, os parâmetros espectrais de RMN de ^{13}C foram calculados para materiais carbonosos ordenados e desordenados através de simulações computacionais. A blindagem magnética em RMN de ^{13}C foi calculada em uma monocamada de grafeno usando a teoria do funcional da densidade (DFT) e o método GIPAW (*gauge-including projector augmented plane wave*). Após realizar os testes de convergência envolvendo a variação do número de pontos k e do tamanho da supercélula, os cálculos foram então estendidos a sistemas contendo mais de uma folha de grafeno, incluindo a bicamada de grafeno e o grafite hexagonal. Com respeito aos materiais carbonosos desordenados, os deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C correspondendo a diferentes sítios em modelos atomísticos de carbonos amorfos hidrogenados também foram calculados para diferentes quantidades de H através do emprego dinâmica molecular e métodos de primeiros princípios. Os modelos foram validados através das funções de distribuição de pares e as frações de átomos de carbono sp^3 e sp^2 foram determinadas através da análise das ligações do átomo de carbono nas estruturas. Especificamente, os resultados obtidos permitiram distinguir os deslocamentos químicos associados com diversos tipos de sítios de carbono, com diferentes estados de hibridização e ligados ou não com átomos de hidrogênios. Os resultados dos cálculos mostraram bom acordo com espectros experimentais de RMN de ^{13}C de diferentes tipos de materiais carbonosos, evidenciando o poder de cálculos DFT na previsão de parâmetros de RMN em materiais baseados no grafeno e para identificar características estruturais locais de materiais carbonosos desordenados.

Palavras-chave: Materiais carbonosos; grafeno; RMN de ^{13}C ; DFT/GIPAW; Dinâmica molecular.

Abstract

In this work, the ^{13}C NMR spectral parameters of both ordered and disordered carbon materials were calculated using computational simulations. The ^{13}C NMR shielding in a single graphene sheet was calculated using density functional theory (DFT) via the gauge-including projector augmented plane wave (GIPAW) method. After performing convergence tests involving changes of k-sampling and supercell size, the calculations were extended to graphene-based systems, including graphene bilayer and stacked graphene sheets, finally leading to hexagonal graphite. Regarding the disordered carbon materials, the ^{13}C NMR chemical shifts corresponding to different sites in atomistic models of amorphous hydrogenated carbons were also computed at different H contents by employing molecular dynamics and first-principles methods. The models were validated by the pair distribution functions and further bonding analyses were carried out to determine the amounts of sp^3 and sp^2 carbons in the structures. Specifically, the obtained results allowed the distinction of the chemical shifts associated with different types of carbon sites, with different hybridization states and bonded or not to a hydrogen atom. The calculated results showed good agreement with experimental ^{13}C NMR spectra of different types of carbon materials, evidencing the power of the DFT calculations to predict NMR parameters in graphene-based nanocarbons and to identify local structural features of disordered carbon materials.

Keywords: Carbon materials; graphene; ^{13}C NMR; DFT/GIPAW; Molecular dynamics.

Lista de Figuras

1.1	Evolução cronológica da descoberta do fulereno, nanotubo e do grafeno.	2
1.2	Estrutura do T-carbono.	3
1.3	Representação dos tipos de hibridização do carbono.	9
1.4	Estrutura do grafeno	11
1.5	Estrutura de bandas do grafeno	14
1.6	Estrutura da bicamada de Grafeno	16
1.7	Dispersão de energia para as bicamadas com empilhamentos AB e AA. .	19
1.8	Modelos estruturais do a-C	23
2.1	Esquema auto-consistente de solução das equações de Kohn-Sham . . .	34
2.2	pseudofunção e pseudopotencial	39
2.3	Condições periódicas de contorno.	52
3.1	Blindagem isotrópica de ^{13}C no grafeno.	60
3.2	Sítios C1 e C2 na bicamada de grafeno AB	64
3.3	Espectros simulados de RMN de ^{13}C	65
3.4	Variação dos deslocamentos químicos relativos aos sítios C1 e C2 da estrutura do grafite	68
3.5	Espectros experimentais de RMN de ^{13}C de amostras moídas de grafite.	71
3.6	Estruturas dos sistemas ABC geradas sob diferentes taxas de resfriamento.	79
3.7	PDFs	81
3.8	Estruturas dos sistemas A, B e C resultantes do processo de <i>liquid quench</i> a uma taxa de resfriamento de 5 K/ps	82
3.9	PDFs das estruturas resfriadas a 5 K/ps	82
3.10	Espectros calculados para os sistemas A, B e C.	85
3.11	Histogramas mostrando as distribuições de deslocamentos químicos. . .	86

Lista de Tabelas

3.1	Componentes calculadas dos tensores de blindagem	61
3.2	Sumário de parâmetros de blindagem de ^{13}C calculados e experimentais	62
3.3	Dados de entrada para construção dos modelos atomísticos.	75
3.4	Modelos A, B e C: composições, densidades e número de átomos ao final da simulação de DM.	80
3.5	Frações dos átomos de carbonos exibindo diferentes ambientes químicos.	83
3.6	Frações totais de átomos de carbono com números de coordenação iguais a 4, 3 e 2.	83

Lista de Siglas

- GIPAW \equiv Gauge-included Projector Augmented-wave
DM \equiv Dinâmica Molecular
CVD \equiv Chemical Vapor Deposition
DFT \equiv Density Functional Theory
DFT-D \equiv Dispersion-corrected Density Functional Theory
FCC \equiv Face-centered cubic
FET \equiv Field-Effect Transistor
GGA \equiv Generalized Gradient Approximation
HCP \equiv Hexagonal close-packed
LDA \equiv Local-Density Approximation
LSDA \equiv Local Spin Density Approximation
PBE \equiv Perdew, Burke e Ernzerhof
SEM \equiv Scanning Electron Microscopy
RMN \equiv Ressonância Magnética Nuclear
vdW-DF \equiv van der Waals density functional

Sumário

Agradecimentos	vi
Resumo	ix
Abstract	x
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xii
Lista de Siglas	xiii
1 Introdução	1
1.1 Aspectos Gerais – Motivação	1
1.2 Objetivos	7
1.3 Materiais estudados	7
1.3.1 O Carbono	7
1.3.2 Monocamada e Bicamada de Grafeno, Grafite	10
1.3.3 Materiais Desordenados - Modelos Atomísticos	20
1.4 Organização da tese	24
2 Fundamentos Metodológicos	25
2.1 O problema de Muitos Corpos Interagentes	26
2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	29
2.2.1 Os teoremas de Hohenberg-Kohn	30
2.2.2 As equações variacionais de Kohn-Sham	31
2.2.3 Funcionais para troca e correlação	34

2.3	Método de Ondas Planas e Pseudopotencial	37
2.4	Método GIPAW	40
2.5	Dinâmica Molecular	48
2.5.1	Algoritmo de Verlet	48
2.5.2	Condições Periódicas de Contorno	51
2.5.3	Termostato de Nosé-Hoover	52
3	Resultados e Discussões	55
3.1	RMN de Materiais Carbonosos Cristalinos	55
3.1.1	Introdução	55
3.1.2	Detalhes Computacionais	56
3.1.3	Resultados e Discussões	59
3.2	RMN de Materiais Carbonosos Desordenados	74
3.2.1	Introdução	74
3.2.2	Detalhes Computacionais	75
3.2.3	Resultados e Discussões	78
3.2.4	Análise dos "grupos químicos"	89
4	Conclusões	91
	Referências Bibliográficas	95
	Apêndice A Lista de Artigos	124

Capítulo 1

Introdução

O objetivo deste capítulo é contextualizar o tema estudado neste trabalho. São apresentados os aspectos gerais desta tese, os objetivos, os materiais estudados e a organização.

1.1 Aspectos Gerais – Motivação

O desenvolvimento e a caracterização dos materiais têm grande importância na evolução científica e tecnológica [1–7]. Dentro deste campo de estudos, os materiais carbonosos destacam-se por possuírem um amplo espectro de aplicações [8–11]. Existem vários alótropos do carbono, a diversidade de aplicações é tamanha que, por exemplo, o grafite é macio e pode se desfazer facilmente ao ser cisalhado no papel (quando a tensão é aplicada paralelamente aos planos), enquanto o diamante é o material com maior dureza encontrado na natureza. Mesmo que um material seja constituído unicamente por carbono, o modo como os átomos se arranjam influi de forma crucial em suas propriedades. Materiais como fulerenos, nanotubos e grafeno, exemplificam a diversidade de formas que um conjunto de átomos de carbono pode tomar (veja a Figura 1.1) e sua importância científica e tecnológica.

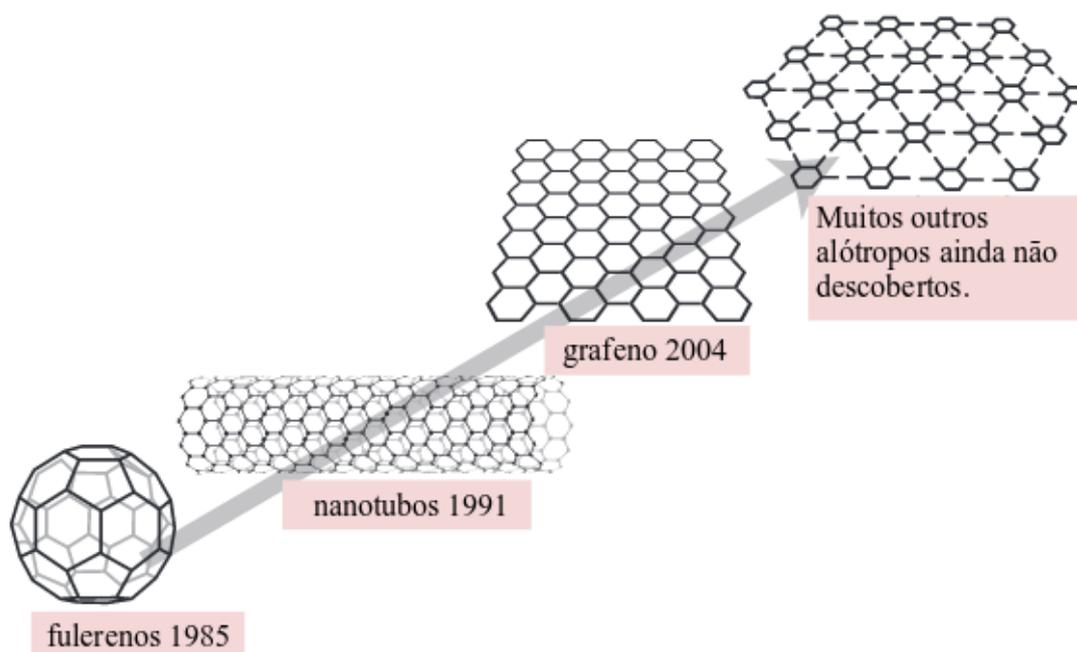


Figura 1.1. Evolução cronológica da descoberta do fulereno, nanotubo e do grafeno. A investigação de novos materiais e alótropos do carbono é um campo de estudo muito ativo. (Referência: Adaptado de Hirsch, A. [12])

Simulações computacionais baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [13,14] têm desempenhado um papel importante na previsão de propriedades de materiais nanoestruturados. De fato, a DFT tem sido implementada em um número crescente de programas computacionais [15–17] que permitem investigar propriedades ópticas [18,19], magnéticas [20,21], dentre outras propriedades obtidas via cálculos de estrutura eletrônica.

Num contexto geral, os cálculos de DFT e a implementação de novos métodos com aproximações mais elaboradas (com maior poder de descrição de sistemas reais complexos) também fornecem um caminho complementar ao descobrimento e a possibilidade de síntese de novos materiais estáveis. Neste sentido, Sheng et al. [22] fizeram a predição de um novo alótropo cristalino do carbono, estruturalmente estável, chamado T-carbono. Este material é obtido substituindo cada átomo da estrutura do diamante por um tetraedro de carbonos, veja a Figura 1.2. As propri-

idades estruturais, vibracionais e eletrônicas foram investigadas através de cálculos de primeiros princípios. Esta investigação revelou que o T-carbono é um semicondutor com um *gap* direto de aproximadamente $3,0\text{ eV}$ e que sua dureza de Vickers é $61,1\text{ GPa}$ menor que a do diamante¹. Isto indica que, uma vez obtida em laboratório, esta forma de carbono poderia ter várias aplicações, como por exemplo, fotocatálise, adsorção, armazenamento de hidrogênio e em tecnologia espacial.

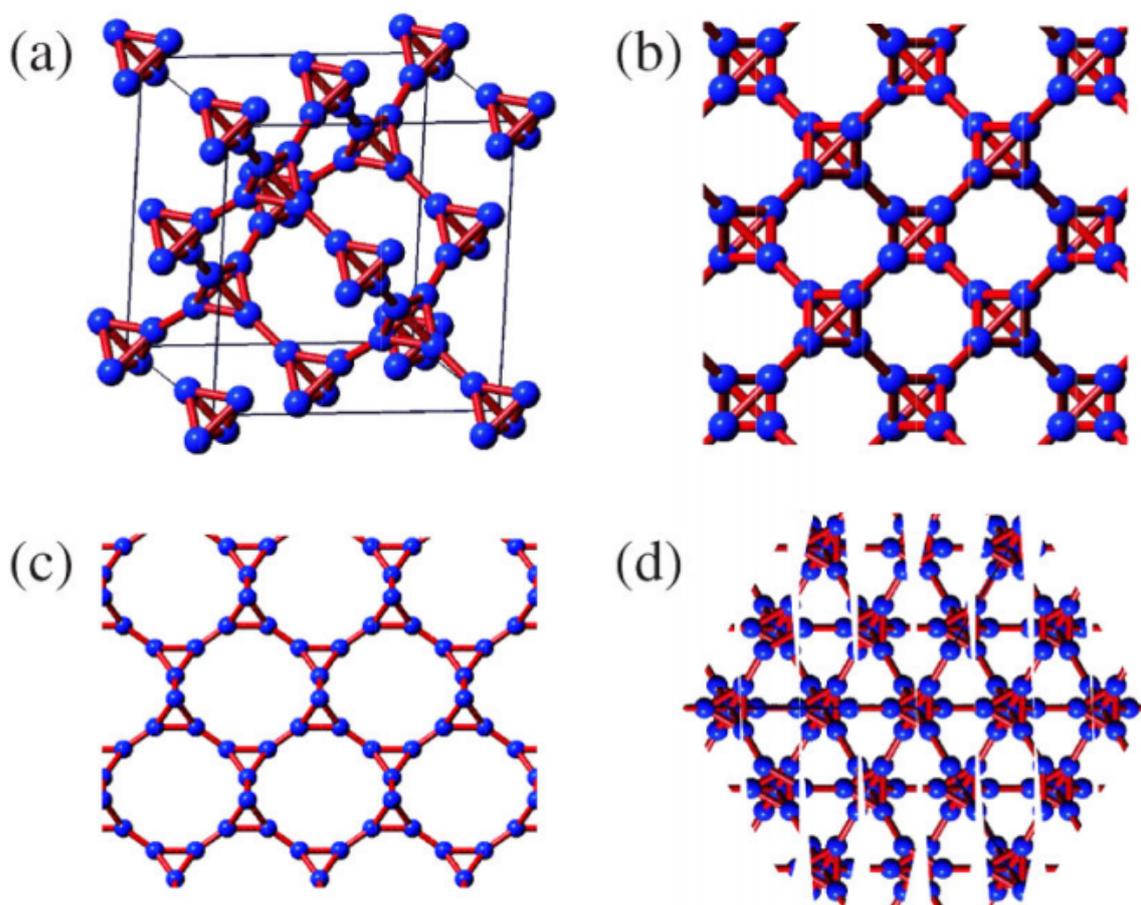


Figura 1.2. Estrutura do T-carbono. (a) A estrutura cristalina do T-carbono é obtida substituindo cada átomo da estrutura do diamante por um tetraedro de carbonos. (b)-(d) T-carbono nas direções [100], [110] e [111], respectivamente. (Referência: Sheng, X.-L. et al. [22].)

¹Em 2015 Narayan e Bhaumik [23] descobriram experimentalmente um alótropo do carbono que foi chamado de Q-carbono, descrito como a terceira fase sólida do carbono, depois do diamante e do grafite. O Q-carbono é mais duro que o diamante e é ferromagnético. Narayan e Bhaumik [24] também desenvolveram uma técnica que permite produzir diamante e materiais relacionados à temperatura ambiente e pressão atmosférica a partir do Q-carbono.

Num contexto mais restrito à caracterização estrutural de materiais, a implementação de métodos computacionais que permitam a obtenção de parâmetros de espectroscopia e a simulação dos espectros pode facilitar o mapeamento de grupos/funcionais químicos e a interpretação dos espectros experimentais ou nos casos em que os experimentos não são possíveis ou que o aparato experimental seja muito complexo [21, 25–33]. A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é, em particular, uma poderosa técnica de análise estrutural – um dos fatores que diferenciam esta técnica de espectroscopia das demais é a sua sensibilidade ao arranjo estrutural local. O deslocamento químico δ é um parâmetro importante em RMN para caracterização dos materiais [34–37]. No experimento de RMN o campo magnético sentido por dois núcleos pertencentes a uma mesma molécula são diferentes quando os ambientes químicos são diferentes. Por exemplo, prótons localizados nos grupos $-\text{CH}_3$ experimentam campos magnéticos levemente diferentes de prótons pertencentes a grupos $-\text{CH}_2$ [38]. O campo externo aplicado induz uma circulação adicional dos elétrons nas nuvens eletrônicas, os quais geram campos magnéticos locais secundários nos diferentes sítios dos núcleos atômicos [38]. Ou seja, ambientes eletrônicos distintos produzem repostas distintas ao campo externo, fazendo com que os núcleos experimentem campos locais diferentes. Este efeito é chamado de deslocamento químico e é obtido a partir da blindagem isotrópica σ usando-se a expressão:

$$\delta = \sigma_{ref} - \sigma_{amostra}, \quad (1.1)$$

onde σ_{ref} é a blindagem de uma composto de referência e $\sigma_{amostra}$ é a blindagem isotrópica da amostra.. Em muitos estudos têm-se utilizado uma outra expressão para converter as blindagens calculadas em deslocamentos químicos [39–48]. Estes trabalhos utilizam o benzeno como uma referência intermediária pelo fato desta molécula possuir similaridades com materiais como grafeno, grafite, nanotubos (todos apresentam anéis de carbono com hibridização sp^2). Deste modo espera-se

que eventuais erros sistemáticos embutidos nos cálculos sejam cancelados através do uso desta referência intermediária. A expressão utilizada é apresentada a seguir:

$$\delta_{G/TMS} = -[\sigma_G - \sigma_{Benzeno}^{iso}] + \sigma_{Benzeno/TMS} \quad (1.2)$$

onde, σ_G e $\sigma_{Benzeno}^{iso}$ correspondem aos parâmetros calculados de blindagem para um dado sistema e para a molécula isolada de benzeno, respectivamente; o parâmetro $\delta_{Benzeno/TMS}$ é o deslocamento químico experimental de RMN de ^{13}C do benzeno (na fase gasosa) com respeito ao líquido tetrametilsilano (TMS), o qual é a referência primária utilizada em RMN de ^{13}C [49]. No decorrer desta tese, nós utilizamos esta expressão (Equação 1.2) para converter as blindagens em deslocamentos químicos.

Apesar da espectroscopia RMN de ^{13}C ser amplamente utilizada na caracterização de materiais carbonosos nanoestruturados, incluindo nanografites, fulerenos, nanotubos de carbono, grafite, óxido de grafeno, etc, [50–54], interpretações dos espectros utilizando cálculos de primeiros princípios ainda são escassas.

Com relação aos materiais carbonosos, os exemplos mais comuns de cálculos de parâmetros de RMN usando DFT são encontrados em estudos de filmes de carbono amorfo, fulerenos e nanotubos de carbono. Mauri et al. [48] foram os primeiros a aplicar métodos de DFT no cálculo dos deslocamentos químicos de carbonos amorfos hidrogenados, determinando as frações dos átomos de carbono sp^2 e sp^3 ligados ou não com hidrogênio, de modo que os espectros encontrados foram validados com dados experimentais de RMN no estado sólido presentes na literatura. Deschamps et al. realizaram cálculos DFT para prever o espectro RMN de ^{13}C do fulereno C_{70} e mostraram que os parâmetros calculados também podem ser úteis na interpretação de espectros de carbonos nanoporosos [55]. Também são comuns na literatura os cálculos dos parâmetros de RMN de ^{13}C em nanotubos de carbono aplicando o método GIPAW (*gauge including projected augmented wave*). Estudos de tubos com diferentes diâmetros, tanto metálicos quanto semicondutores,

têm sido reportados, incluindo dados do deslocamento químico isotrópico e dos tensores de blindagem [41,43,56,57]. Zurek et al. investigaram os efeitos da presença de defeitos estruturais (por exemplo, defeitos do tipo *Stone-Wales*) nos tensores de blindagem de ^{13}C em diferentes sítios [41]; os sítios atômicos pertencentes ao defeito apresentaram tensores de blindagem menores que o restante da estrutura, além disso foi previsto um alargamento espectral das linhas de RMN de ^{13}C .

O parâmetros de RMN do grafeno e de seus materiais correlatos também têm sido alvo de estudo por cálculos de DFT. Problemas de convergência usando o método GIPAW para o cálculo dos tensores de blindagem de ^{13}C foram reportados por Vähäkangas et al. [58]. Esses problemas foram atribuídos ao *gap* nulo da estrutura eletrônica do grafeno, que torna impossível o uso da teoria de perturbação. Estes autores usaram cálculos com sistemas finitos (*clusters*) para obter o deslocamento químico isotrópico e a blindagem anisotrópica do grafeno. Neste caso, foram usados anéis aromáticos concêntricos de tamanhos crescentes [58]. Em um estudo relacionado, Özcan et al. investigaram a dependência dos deslocamentos químicos de ^{13}C com o tamanho de vários fragmentos de grafeno, destacando as diferenças observadas para bordas dos tipos *zigzag* e *armchair* [59]. Cálculos similares também foram realizados para sistemas aromáticos policíclicos de tamanhos variados [39,60,61], incluindo uma análise detalhada sobre os efeitos de curvatura nos parâmetros de blindagem calculados [61]. Os problemas de convergência citados acima não foram mencionados em outros estudos envolvendo o cálculo de deslocamentos químicos do grafeno via DFT (usando condições periódicas de contorno) [39,57]. As características espectrais de RMN de ^{13}C também foram calculadas usando DFT e comparadas com resultados experimentais, permitindo a construção de um modelo para o óxido de grafeno consistindo de *clusters* de carbono sp^2 dentro de regiões altamente oxidadas [62]. Vale a pena mencionar também alguns estudos sobre o cálculo de um parâmetro conhecido como deslocamento químico independente do núcleo (NICS - *nucleus-independent chemical shift*), no qual são usados átomos sonda “fantasmas”

colocados nas proximidades de sistemas de grafeno ou de moléculas poliaromáticas; geralmente os NICSs são relacionados com os efeitos das correntes de anéis e podem ser usados como um índice de aromaticidade, sendo sensíveis às propriedades estruturais como curvatura, tamanho de cluster e distância do cluster [61, 63, 64].

1.2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é obter parâmetros espectrais de RMN de ^{13}C de materiais carbonosos utilizando simulações computacionais.

Os objetivos específicos são:

- Obter valores convergidos para as blindagens magnéticas de RMN de ^{13}C da monocamada de grafeno utilizando DFT e estender estes cálculos a sistemas contendo mais de uma camada de grafeno, além de avaliar o efeito do tipo de empilhamento sobre a blindagem magnética.
- Utilizar simulações de dinâmica molecular para construir modelos atomísticos de carbonos amorfos hidrogenados com diferentes quantidades de H e, então, empregar cálculos DFT para prever os espectros de RMN de ^{13}C desses modelos. Adicionalmente, analisar os tipos de ambientes químicos presentes nos modelos e associá-los com os deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C .

1.3 Materiais estudados

1.3.1 O Carbono

O carbono, elemento da coluna IV da tabela periódica, tem 4 elétrons de valência ocupando os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. O carbono forma 2 tipos de ligação, as do tipo σ , que são caracterizadas por serem muito fortes e definirem propriedades me-

cônicas e estruturais, e as ligações π , fracas ligações que ocorrem devido à interação de orbitais p não hibridizados [65].

Na ligação química os orbitais atômicos se combinam, este processo se chama de hibridização. O carbono, em particular, possui três tipos diferentes de hibridização [65] (Veja a Figura 1.3):

- Hibridização sp – o orbital p_x se combina com o orbital s para formar o orbital sp ao longo da direção x, os demais orbitais encontram-se ortogonais a esse. As moléculas orgânicas lineares geralmente são formadas com esse tipo de ligação (Figura 1.3.1-(a)).
- Hibridização sp^2 – os orbitais s, p_x e p_y se combinam e formam 3 orbitais sp^2 no plano xy, estes orbitais formam ângulos de 120° entre si, os orbitais p_z permanecem ortogonais ao plano xy. O grafeno e o grafite são exemplos (Figura 1.3.1-(b)).
- Hibridização sp^3 – o orbital s se combina com os orbitais p (p_x , p_y , p_z) e gera quatro orbitais sp^3 resultando em uma geometria tetraédrica. O diamante é um exemplo (Figura 1.3.1-(c)).

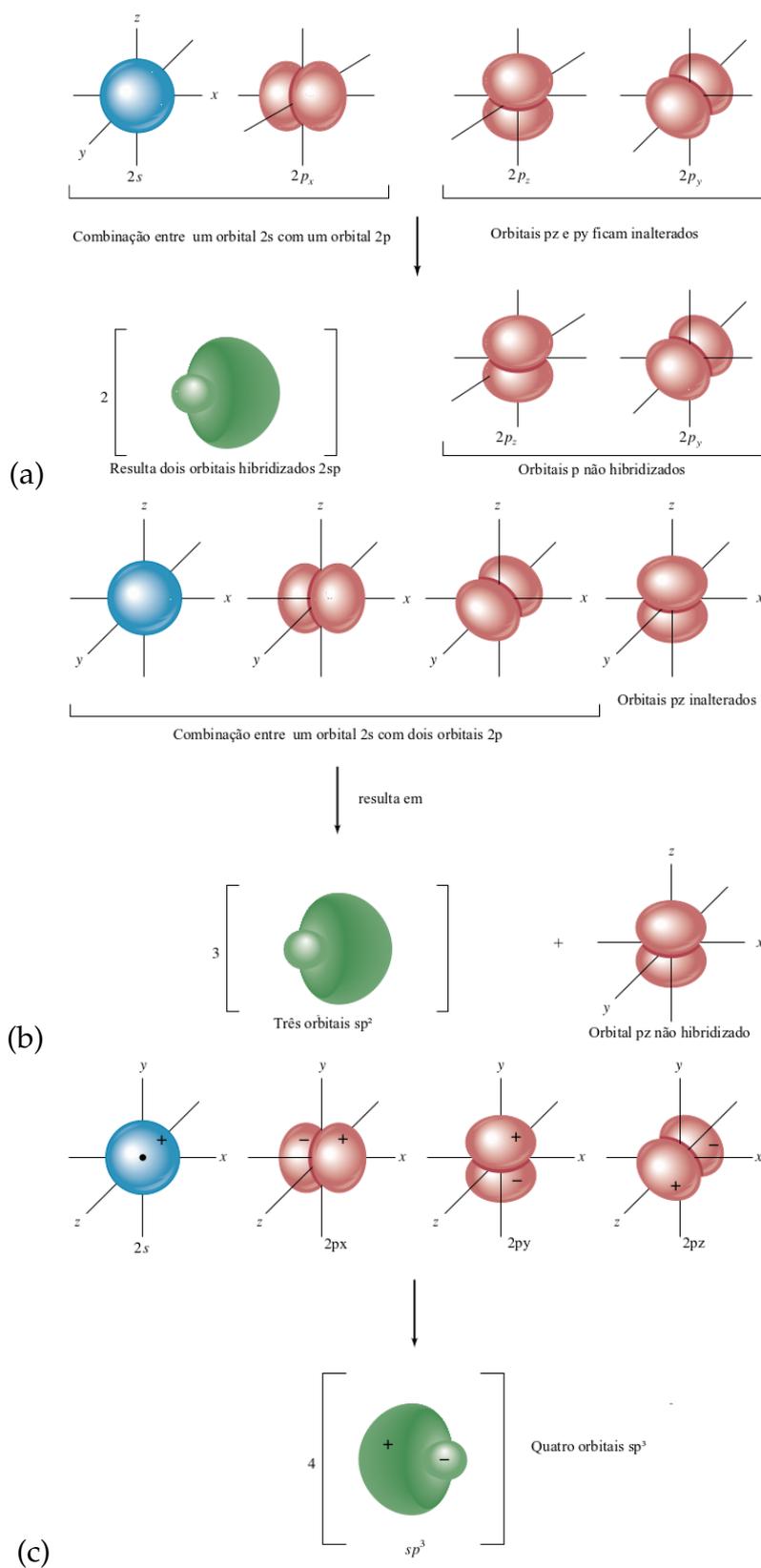


Figura 1.3. Representação dos tipos de hibridização do carbono. (a) sp , (b) sp^2 e (c) sp^3 . (Referência: Carey, F. A [65])

1.3.2 Monocamada e Bicamada de Grafeno, Grafite

1.3.2.1 Monocamada de Grafeno

Consistindo de uma camada isolada de grafite, o grafeno tem atraído grande atenção desde que foi obtido experimentalmente pela primeira vez em 2004 por por A. Geim e K. Novoselov [66]. Este interesse deve-se, em particular, às suas propriedades físicas surpreendentes e inúmeras aplicações tecnológicas [67–70]. Por ser um material promissor, tanto do ponto de vista teórico quanto do tecnológico, muitos esforços têm sido realizados para elucidar os aspectos teóricos relacionados à estrutura eletrônica do grafeno através do emprego de métodos tanto analíticos quanto computacionais. Neste sentido, os métodos baseados em DFT têm provado ser eficazes. Exemplos bem sucedidos da aplicação de cálculos DFT para o grafeno e materiais correlatos incluem o estudo de propriedades magnéticas [71,72], hiperfinas [21,73], ópticas [74], eletrônicas [71,75,76] e mecânicas [77,78], dentre muitas outras.

Características Estruturais – Antes de falar das propriedades do grafeno é importante entender suas características estruturais. O grafeno é um alótropo do carbono com estrutura bidimensional e constituída apenas por átomos de carbono. Os átomos se arranjam numa estrutura hexagonal que pode ser vista como uma rede triangular com 2 átomos de base por célula unitária, como na Figura 1.4.

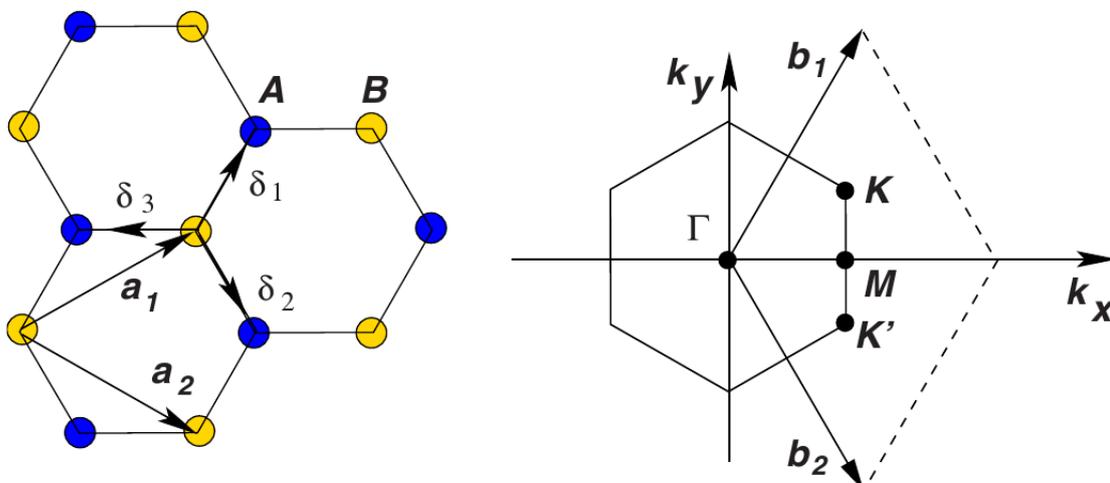


Figura 1.4. Esquerda: Estrutura cristalina do grafeno pode ser vista como duas subredes triangulares interpenetrantes (a partir dos átomos de base A (azul) e B (amarelo)). \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores unitários da rede triangular com a base formada pelos átomos A e B e ($\delta_1, \delta_2, \delta_3$) são os vetores direcionados aos primeiros vizinhos de um átomo da rede. Direita: A zona de Brillouin do grafeno, com os vetores (\mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2) da rede recíproca e os pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' onde se localizam os cones de Dirac (pontos de Dirac). (Referência: Castro Neto, A. H et al. [68])

Os vetores de rede no espaço real ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$) podem ser escritos em coordenadas cartesianas como [68]:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1), \quad |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a, \quad (1.3)$$

onde a é o parâmetro de rede, ou seja, a distância entre duas células unitárias vizinhas, no caso do grafeno $a = 2,46 \text{ \AA}$ (a distância interatômica no grafeno é $d = 1,42 \text{ \AA}$).

No espaço recíproco, definido como o conjunto de vetores de onda \mathbf{k} que produzem ondas planas com a mesma periodicidade da rede [79], os vetores $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ são representados como (veja a Figura 1.4):

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1\right), \quad (1.4)$$

estes são os vetores da rede recíproca do grafeno.

Os cones de Dirac são localizados nos vértices da zona de Brillouin do grafeno

(\mathbf{K} e \mathbf{K}'), estes pontos são importantes no estudo das propriedades eletrônicas do grafeno porque em suas proximidades a dispersão de energia pode ser considerada linear [68]. Tais pontos são chamados de pontos de Dirac e suas posições podem ser escritas no espaço recíproco como segue:

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a} \right), \quad \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{3a} \right), \quad (1.5)$$

Propriedades Eletrônicas – A estrutura bidimensional do grafeno é mantida por fortes ligações químicas covalentes entre os átomos de carbono. No plano de grafeno cada átomo forma 3 ligações σ devido à hibridização sp^2 dos orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$, enquanto o elétron de valência restante participa da ligação π , formada por uma interação fraca entre os orbitais $2p_z$, os quais são perpendiculares ao plano de grafeno. Desta maneira, as ligações fortes σ mantêm a estrutura coesa e são importantes nas propriedades mecânicas do grafeno, enquanto os orbitais π desempenham um papel significativo na condução elétrica e na interação entre duas ou mais folhas de grafeno [69, 80, 81].

No grafeno, os elétrons das ligações π são os que dão origem à banda mais energética de valência (BV) e à Banda de Condução (BC), já os elétrons das ligações σ são menos importantes na condução elétrica, pois, nesse tipo de ligação, os elétrons encontram-se mais ligados, preenchendo, predominantemente, estados de mais baixa energia na BV [68]. A energia de dispersão dos elétrons π do grafeno foi obtida pela primeiraⁱⁱ vez por P. R. Wallace em 1947 [82] utilizando a aproximação de ligação forte (*tight-binding*). A função de onda eletrônica correspondente aos orbitais π deslocalizados do grafeno é uma combinação linear das funções de Bloch Φ_A e $\Phi_{A'}$.

Para a sub-rede A, tem-se:

ⁱⁱO trabalho de Wallace [82] tinha o objetivo de descrever a estrutura de bandas do grafite. Porém, ele usou como ponto de partida um modelo em que era considerado inicialmente apenas um plano da estrutura do grafite. No final do trabalho ele acrescentou as interações entre os planos e chegou à descrição da estrutura eletrônica do grafite.

$$\Phi_A = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A), \quad (1.6)$$

a função de onda Φ_B para a sub-rede B é equivalente à equação 1.6. N é o número de células unitárias, \mathbf{R}_A são as posições do sítio A e $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ é o orbital atômico $2p_z$ localizado em \mathbf{R}_A . A soma é feita sobre todos os vetores de rede \mathbf{R}_A .

Na aproximação de vizinhos mais próximos, na qual cada sítio A possui três sítios vizinhos B próximos (primeiros vizinhos), os autovalores de energia dos elétrons na região dos pontos de Dirac (\mathbf{K} e \mathbf{K}') podem ser obtidos a partir da seguinte expressão [83]:

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left[1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right]^{1/2}, \quad (1.7)$$

onde γ_0 é a integral de transferência entre orbitais π vizinhos e $a = \sqrt{3}d$, em que $d = 1,42 \text{ \AA}$ é a distância carbono-carbono. O gráfico da energia de dispersão da Equação 1.7 é mostrado na Figura 1.5. O ramo positivo da Equação 1.7 representa a banda π^* ou banda anti-ligante, que é totalmente vazia. Por outro lado, o sinal negativo na Equação 1.7 representa a banda π , chamada de banda ligante, essa banda é totalmente ocupada. No estado fundamental, o grafeno possui a BV totalmente preenchida e a BC totalmente vazia.

Uma propriedade interessante da estrutura de bandas do grafeno é a presença dos pontos de Dirac (\mathbf{K} e \mathbf{K}'), sua ocorrência se dá quando as bandas de valência e de condução se tocam em pontos discretos. Nos pontos de Dirac a energia de dispersão tem a mesma forma matemática que a de férmions não massivos movendo-se à velocidade da luz (quasipartículas quirais sem massa)ⁱⁱⁱ. O nível de Fermi do grafeno puro passa pelos pontos onde as bandas π^* e π sofrem degenerescência (ou seja, passa pelos pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}'). Além disso, no grafeno a relação de dispersão linear envolve

ⁱⁱⁱOs portadores de carga na monocamada de grafeno são quasipartículas quirais sem massa com dispersão linear de energia [85, 86]. Este comportamento é descrito pela Hamiltoniana de Dirac [86–89].

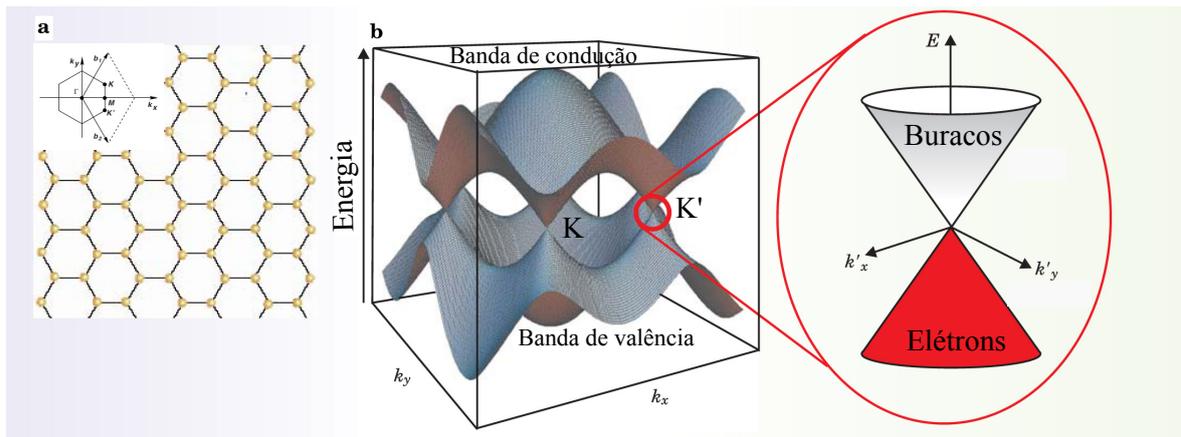


Figura 1.5. Estrutura do grafeno no espaço real e a representação de sua energia de dispersão espaço recíproco. (a) Cada átomo de carbono na estrutura do grafeno faz três ligações covalentes fortes σ . (b) Estrutura de bandas do grafeno – o grafeno é um semimetal no qual as bandas de valência e condução se tocam em pontos discretos (**K** e **K'**) da zona de Brillouin. (Referência: Adaptado de Wilson, M. [84])

uma velocidade (velocidade de Fermi) que é muito menor que a velocidade da luz. Isso significa que experimentos de “imitam” o comportamento de férmions de Dirac podem ser realizados com excitações de baixas energia no grafeno [86].

De acordo com a teoria dos sólidos [79,90,91], quando os átomos se juntam para formar um cristal, os estados eletrônicos de energia dos átomos isolados se combinam para formar as bandas de energia, as quais representam as energias permitidas para os elétrons no cristal. As bandas de energia são separadas por regiões proibidas ou *gaps*. A classificação dos materiais em isolantes, semicondutores e metais depende de como os elétrons se distribuem nas bandas de energia. Os elétrons de valência não participam da condução elétrica (no estado fundamental). No material classificado como isolante, há uma região de energias proibidas que separa os níveis mais altos ocupados e os níveis mais baixos ocupados. Sólidos isolantes em $T = 0\text{ K}$, mas cujo *gap* de energia seja pequeno o suficiente de tal maneira que a excitação térmica possa levar a uma condutividade observável, são chamados de semicondutores intrínsecos. No caso dos metais a BC é parcialmente preenchida (o nível de Fermi corta a BC). A Figura 1.5 indica que o grafeno é um semicondutor de *gap* zero, ou

um semimetal sem superposição de bandas, já que há degenerescência das bandas π^* e π exatamente no nível de Fermi.

1.3.2.2 Bicamada de Grafeno

O estudo da bicamada de grafeno iniciou-se em 2006 com a publicação de três trabalhos [92–94] destinados a descrever suas propriedades pela primeira vez. Em seu trabalho, McCann et al. [92] demonstraram que a estrutura de bandas da bicamada possui *gap* igual a zero. Ohta et al. [93] fizeram observações experimentais da dispersão de energia e da formação de um *gap* de energia no ponto de Dirac \mathbf{K} quando um campo elétrico transversal às camadas é aplicado (devido à dopagem da bicamada). Novoselov et al. [94] mediram a condutividade Hall quantizada prevista por McCann et al. [92]. A bicamada e a monocamada de grafeno compartilham algumas propriedades, por exemplo, a natureza quiral dos portadores de carga, a alta mobilidade dos elétrons e a estabilidade mecânica da estrutura [83,95]. A seguir veremos as propriedades estruturais e eletrônicas básicas da bicamada de grafeno.

Características Estruturais – A bicamada de grafeno consiste em duas monocamadas de grafeno separadas por uma distância de equilíbrio d . As folhas permanecem unidas na estrutura devido à interação de van der Waals (o valor da energia de interação entre as camadas está no intervalo 15 – 20 eV [96]). Com relação aos tipos de empilhamento das camadas, no empilhamento do tipo AB (veja a Figura 1.6), os sítios B1 da camada inferior são localizados exatamente abaixo dos sítios A2 da camada superior e os sítios A1 da camada inferior encontram-se exatamente abaixo dos centros dos anéis da camada superior^{iv}; por outro lado, no empilhamento AA todos os sítios A1 e B1 da camada inferior estão exatamente abaixo dos sítios A2 e B2 da camada superior. O empilhamento AB corresponde ao que é observado

^{iv}Metade dos átomos da camada superior estão alinhados exatamente acima dos átomos da camada inferior, enquanto a outra metade dos átomos encontra-se exatamente acima dos centros dos anéis da camada inferior [97].

experimentalmente na estrutura hexagonal do grafite (conhecido como estrutura Bernal [98]), contudo, alguns estudos experimentais apontam que estruturas compostas por duas ou mais camadas de grafeno podem apresentar ilhas/regiões com empilhamento AA [99,100], o que torna sistemas como bicamadas, multicamadas e grafite com este tipo empilhamento objeto de interesse em estudos teóricos e experimentais.

A bicamada de grafeno possui 4 átomos de base por célula unitária e os vetores primitivos são iguais aos da monocamada de grafeno, como na Equação 1.3.

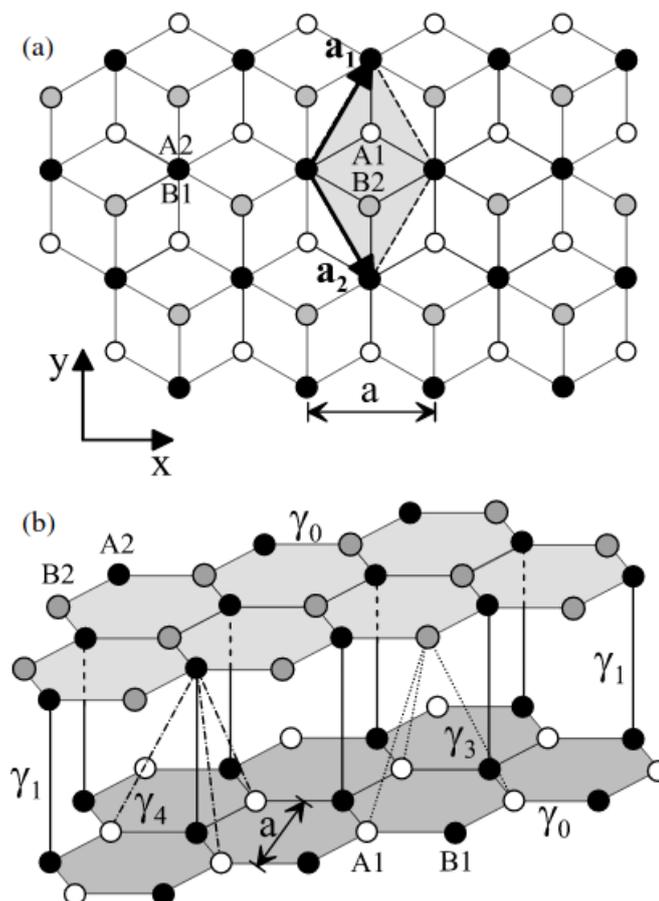


Figura 1.6. Estrutura da bicamada de grafeno: (a) com empilhamento do tipo AB. (b) Os dois tipos distintos de sítios C1 e C2 são indicados. (Referência: McCann, E. et al. [92].)

Desta maneira, a bicamada é representada no espaço recíproco de forma análoga ao grafeno. Ou seja, a primeira zona de Brillouin é hexagonal e também possui

os pontos de Dirac \mathbf{K} e \mathbf{K}' (veja a Figura 1.4).

Propriedades Eletrônicas – A estrutura eletrônica da bicamada de grafeno pode ser obtida através de uma adaptação no método da aproximação de ligação forte (maiores detalhes podem ser vistos nas referências [68,81]). De forma semelhante ao grafeno na seção 1.3.2.1, o Hamiltoniano é construído levando em consideração as energias de interação entre os orbitais $2p_z$ dos quatro átomos na célula unitária [81], denotados por A1, B1, A2, B2 (indicados na Figura 1.6-(b)): γ_0 é devido à interação entre os primeiros vizinhos (na mesma camada, equivalente a interação na monocamada de grafeno); γ_1 a interação entre os átomos A2 e B1; γ_3 a interação entre A1 e B2 e; γ_4 a interação entre os átomos A1 – A2 e B1 – B2, a mais fraca de todas. De forma semelhante à monocamada de grafeno, a energia de dispersão perto dos pontos de Dirac da bicamada, obtida dos autovalores da Hamiltoniana do modelo de ligação forte, é dada por:

$$E_{\pm}(q) = \pm \left[V - \frac{2V(\hbar v_F q)^2}{t_{ec}^2} + \frac{(\hbar v_F q)^4}{2t_{ec}^2 V} \right], \quad (1.8)$$

na Equação 1.8 t_{ec} é a energia de salto entre camadas^v, t é a energia de salto na mesma camada^{vi}, v_F é a velocidade de Fermi na monocamada e V é um parâmetro com dimensão de energia associado a um campo elétrico externo perpendicular aos planos da bicamada. Sob a presença de um campo elétrico o *gap* de energia da bicamada de grafeno pode ser diferente de zero, o que é de interesse tecnológico na construção de dispositivos eletrônicos. A dispersão de energia perto do ponto **K** da bicamada de grafeno com empilhamento AB (obtida pelo modelo de ligação forte [101], mostrada na Figura 1.7–esquerda tem o seguinte comportamento: Há um *gap* mínimo de energia, diferente de zero, quando $V \neq 0$; sua dispersão de energia torna-se parabólica quando $V = 0$, apresentando estrutura de bandas de um semimetal (Figura 1.7–esquerda [68,81,102]).

^vConhecido como *interlayer hopping energy* na literatura [68,81]

^{vi}*Hopping energy*, é relacionada com o parâmetro γ_0 , que envolve interações entre os vizinhos na mesma camada [68,81].

Na Figura 1.7–direita pode-se ver a dispersão de energia para a bicamada de grafeno com empilhamento AA obtida através do método de ligação forte [101]. Desta forma, a dispersão para baixas energias da bicamada AA apresenta, essencialmente, duas cópias (deslocadas) da estrutura de bandas da monocamada [101].

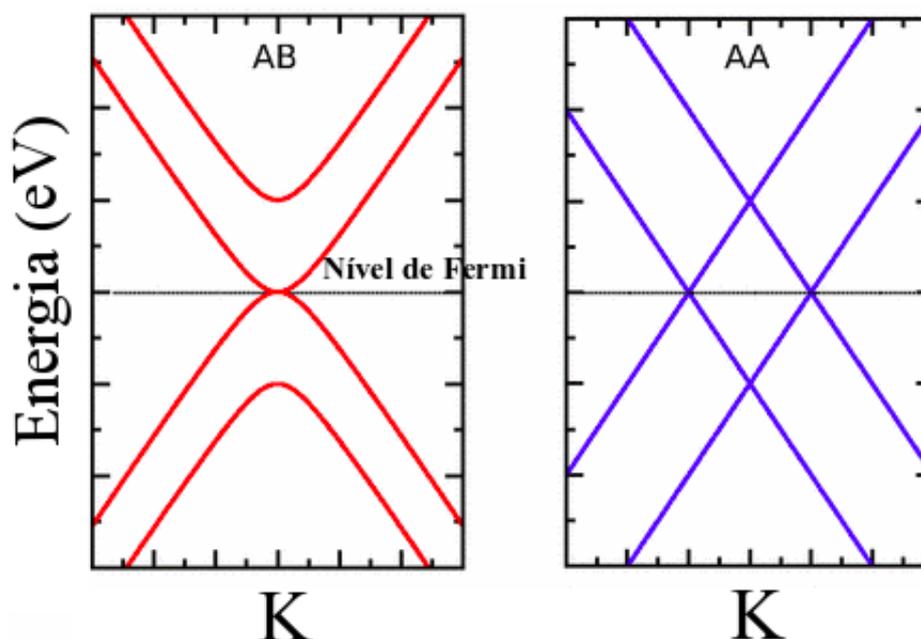


Figura 1.7. Dispersão de energia para as bicamadas com empilhamentos AB (esquerda) e AA (direita). (Referência: Tabert, C. J. and Nicol, E. J. [101].)

1.3.2.3 Grafite

O grafite consiste em várias camadas empilhadas de grafeno unidas devido à interação de van der Waals [82]. Assim como a bicamada, possui quatro átomos em sua célula unitária e a zona de Brillouin tem base hexagonal no plano $k_x k_y$ e altura igual a $\frac{2\pi}{c}$ na direção de k_z . Diferentemente da bicamada e da monocamada, o grafite é um material tridimensional, suas camadas se empilham na direção do eixo c (perpendicular às camadas). Os vetores de rede da célula unitária do grafite AB são dados pela expressão:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1, 0), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1, 0), \quad \mathbf{a}_3 = c(0, 0, 1) \quad (1.9)$$

$$|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a = 2,46 \text{ \AA}, \quad |c| = 6,71 \text{ \AA}.$$

O grafite com empilhamento AB é a forma mais estável e mais comum na natureza. A primeira descrição das propriedades eletrônicas do grafite foi formulada por P. R Wallace [82] em 1947, utilizando o modelo de ligação forte e desconsiderando as interações entre camadas, o que em um primeiro momento, coincide com a descrição de uma folha de grafeno, feita na subseção 1.3.2.1. Além do modelo de Wallace [82], um outro trabalho obteve a estrutura de banda do grafite tratando-o como uma monocamada (seção 1.3.2.1) e posteriormente considerando as interações entre as camadas como perturbações (modelo SWM – proposto em 1958 por Slonczewski, Weiss e McClure [103,104]). Maiores detalhes da teoria podem ser vistos nos trabalhos originais. De acordo com o modelo SWM o grafite é um semimetal com sobreposição parcial das bandas de valência e de condução, o que confere um caráter metálico mesmo a $T=0 \text{ K}$ [103,104]. O empilhamento das camadas exerce um papel fundamental na estrutura de bandas do grafite, pois, se as fracas interações entre as camadas não existissem, o grafite seria um semicondutor de *gap* zero.

1.3.3 Materiais Desordenados - Modelos Atomísticos

Diferentemente do grafeno, bicamada de grafeno e do grafite, que apresentam estruturas com ordenamentos de longo alcance e constituídas unicamente por ligações sp^2 , os materiais carbonosos desordenados têm a estrutura composta por uma variedade de átomos de carbono com ligações sp , sp^2 e sp^3 . Por este motivo, existe uma variedade de materiais carbonosos desordenados – negros de fumo, Carbonos amorfos, Carbonos ativados, DLCs (*Diamond-Like Carbon*), fulerenos, querogênicos,

dentre outros [105,106]. De modo geral, as propriedades dos materiais carbonosos desordenados variam de acordo com a densidade, as frações de carbonos sp^2 e sp^3 , a porosidade, a presença de outros elementos como hidrogênio e oxigênio, o método experimental de produção, etc.

Os Carbonos amorfos (a-C) e os Carbonos amorfos hidrogenados (a-C:H) possuem estruturas compostas por redes de átomos sp^2 - sp^3 . As propriedades desses materiais dependem das frações de ligações sp^2 e sp^3 presentes na estrutura.

Caracterizar e entender as características estruturais de materiais desordenados, por exemplo, a-C e a-C:H, é um desafio. Com isso, diferentes técnicas computacionais surgiram com intuito de gerar modelos estruturais e descrever suas propriedades. De modo geral, existem três metodologias principais destinadas a construção de modelos atomísticos – (I) consiste em construir unidades estruturais guiadas por observações experimentais; (II) é baseada no Método de Monte Carlo Reverso (*Reverse Monte Carlo Method* (RMC)); (III) métodos miméticos, o mais popular é o método de *liquid quench* utilizado na dinâmica molecular (DM). O modelo estrutural mais simples baseado no método I consiste em construir blocos de grafite separados por poros (fendas) [107–110]. Na técnica II, os modelos atomísticos são baseados no método de RMC [111–117]. Esta é uma técnica de reconstrução, onde a função de distribuição de pares (PDF) (experimental) é utilizada como alvo para o algoritmo de Monte Carlo, assim o algoritmo gera novas configurações do modelo estrutural visando minimizar a diferença entre a PDF simulada e a experimental (alvo). Existem ainda variações deste método, como o método Híbrido de Monte Carlo Reverso [118].

Os métodos miméticos (III) tentam "imitar" o processo experimental e as reações químicas que ocorrem durante a formação do material carbonoso desordenado. Vamos enfatizar aqui o método *liquid quench*, pois ele foi utilizado para gerar as estruturas dos materiais carbonosos desordenados apresentados na seção 3.2 do capítulo 3. Neste método, um líquido estável a alta temperatura é resfriado até

atingir a fase sólida numa temperatura mais baixa. O método surgiu de cálculos de primeiros princípios dispostos a descrever o a-C [119,120]. Desde então surgiram campos de força destinados a descrever os potenciais das interações interatômicas e campos de forças reativos (como o Reax [121,122]) que utilizam o conceito de ordem de ligação para simular reações químicas. Assim, diversos trabalhos na literatura utilizam o *liquid quench* para gerar e descrever estruturas de materiais carbonosos desordenados [123–127]. A vantagem de utilizar potenciais reativos em relação ao método RMC é que não há necessidade de parâmetros experimentais para realizar as simulações.

Em 2016, Ranganathan et al. [127] utilizaram o método *liquid quench* em conjunto com campos de força reativos para gerar estruturas de Carbonos amorfos (a-C) com densidades variando entre 0,5 e 3,2 g/cm^3 (Figura 1.8), correspondendo a Carbonos amorfos mesoporosos e nanoporosos, respectivamente. Os modelos estruturais mostraram estar em acordo com outros resultados presentes na literatura. Eles investigaram os efeitos de vários parâmetros do método *liquid quench* como a taxa de resfriamento, o tempo de aquecimento e o tamanho da supercélula (caixa de simulação). Também foi mostrado que o tamanho de poro é sensível ao aumento da caixa de simulação – em sistemas com densidades inferiores a 1 g/cm^3 o aumento da caixa de simulação produziu poros maiores na estrutura enquanto as frações de hibridizações sp^2 e sp^3 se mantiveram inalteradas.

Os Carbonos amorfos de baixas densidades (veja na Figura 1.8 a estrutura com 0,5 g/cm^3) são caracterizados como carvões vegetais e possuem uma estrutura com poros grandes, sendo classificados como carbonos mesoporosos. Os Carbonos amorfos com maior densidade geralmente apresentam uma estrutura com nanoporos, como por exemplo o DLC, que é representado pela estrutura com densidade igual a 3,2 g/cm^3 na Figura 1.8.

Na seção 3.2 do capítulo 3 são apresentados modelos estruturais de materiais carbonosos desordenados com diferentes densidades e quantidades distintas de

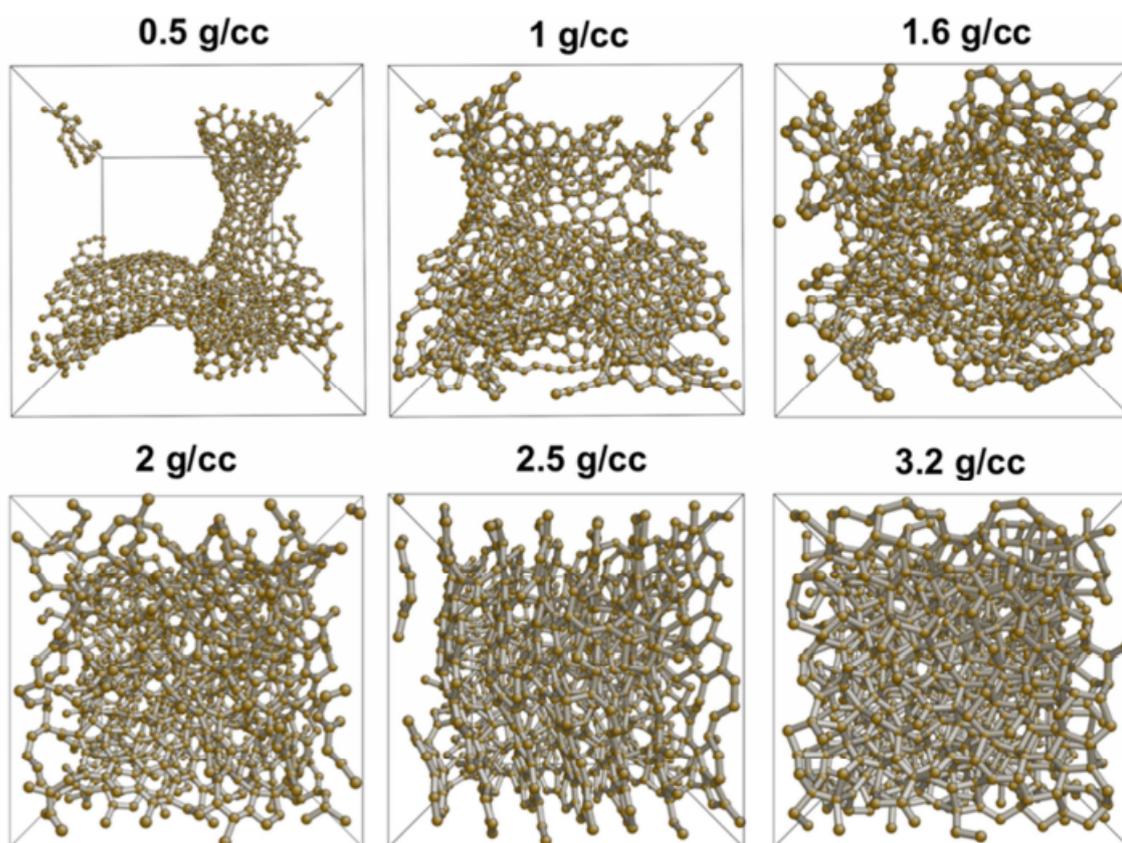


Figura 1.8. Modelos estruturais do a-C para densidades variando entre 0,5 e 3,2 g/cm^3 (notação da figura 1 $g/cc = 1g/cm^3$). (Referência: Ranganathan et al. [127])

hidrogênio.

1.4 Organização da tese

Este texto está dividido em 4 capítulos. Este capítulo destina-se a contextualizar o tema da tese. No capítulo 2, a base teórica dos métodos utilizados nos cálculos computacionais é apresentada, em particular, os fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e da Dinâmica Molecular (DM). O capítulo 3 destina-se a apresentação dos resultados e discussões e é subdividido em duas seções principais: Na seção 3.1 são apresentados os cálculos de parâmetros de RMN de ^{13}C em materiais cristalinos (monocamada e bicamada de grafeno (AA e AB), grafite (AA e AB)); a seção 3.2 destina-se aos resultados de cálculos DFT (RMN, GIPAW) realizados em modelos atomísticos gerados por cálculos Dinâmica Molecular. Por fim, no capítulo 4 são apresentadas as conclusões e perspectivas futuras.

Fundamentos Metodológicos

Neste capítulo são abordados os métodos que foram utilizados no decorrer deste trabalho. De modo prático, nas simulações computacionais de materiais são utilizados uma série de métodos teóricos apropriadamente implementados em um software (no caso deste trabalho, os cálculos foram realizados utilizando o *Quantum Espresso* [15]).

A equação de Schrödinger, proposta em 1926 pelo físico austríaco Erwin Schrödinger é uma das equações mais importantes da mecânica quântica, ela determina a função de onda de sistemas interagentes (por exemplo, átomos, moléculas e sólidos). As propriedades físicas dos materiais dependem de diversos fatores que envolvem o tipo de espécie atômica e a maneira com a qual os átomos se arranjam e interagem, estes podem assumir diferentes estruturas cristalinas no caso dos sólidos cristalinos e números de coordenação atômica no caso dos materiais amorfos. A solução da equação de Schrödinger auxilia a entender estas propriedades e, embora seja possível encontrar sua solução analítica para sistemas simples (com menos de duas partículas interagentes), esta tarefa não é possível nos casos de materiais reais, os quais possuem muitos átomos. Seria preciso resolver muitas equações, para se ter ideia, um mol de certo material possui um número de átomos da ordem de grandeza

de 10^{23} , além disso, as funções de onda têm dependência espacial (x,y,z) , tornando o problema impossível de ser resolvido de forma exata. Para tornar este problema mais simples, surgiram métodos baseados em aproximações que tornam o problema de muitos corpos tratável, estes métodos são apresentados a seguir.

2.1 O problema de Muitos Corpos Interagentes

Dentre as aproximações destinadas a simplificar o problema de muitos corpos interagentes, encontra-se a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) [128]. Os núcleos são considerados estáticos, pois possuem massa muito maior que a massa dos elétrons. Neste sentido, na ABO os elétrons se movem na presença de um campo externo gerado pelos íons estáticos. Esta aproximação desacopla o movimento dos elétrons do movimento dos íons/núcleos, fazendo com que a função de onda dependa explicitamente das posições dos elétrons e parametricamente das posições dos núcleos. A equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita como:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

onde E é a energia total do sistema, Ψ é a função de onda que descreve o sistema, \hat{H} representa o operador Hamiltoniano total que é formado pelos termos de energia cinética e potencial, como segue:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} \quad (2.2)$$

estes termos do Hamiltoniano são escritos de forma explícita abaixo:

\hat{T}_e é operador de energia cinética dos elétrons:

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

\hat{T}_N é o operador de energia cinética dos núcleos:

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (2.4)$$

\hat{V}_{ee} é o operador de energia potencial repulsiva elétron-elétron:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.5)$$

\hat{V}_{NN} é o operador de energia potencial repulsiva núcleo-núcleo:

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (2.6)$$

\hat{V}_{Ne} é o operador de interação Coulombiana atrativa elétron-núcleo:

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (2.7)$$

juntando todos os termos na expressão 2.1, o hamiltoniano eletrônico pode escrito de forma explícita como:

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (2.8)$$

O Hamiltoniano da expressão 2.8 tem um papel central na solução da equação de Schrödinger. Portanto, é fundamental que o Hamiltoniano de energia seja bem descrito através de aproximações e eventuais correções aos termos de energia cujas expressões exatas sejam desconhecidas. A ABO é, inicialmente, um grande passo neste sentido, sendo amplamente utilizada em métodos de estrutura eletrônica, porém esta aproximação, sozinha, não é capaz de descrever bem materiais

reais. Diversos métodos foram propostos ⁱ neste processo de desenvolvimento e aprimoramento de soluções aproximadas para a equação de Schrödinger com o objetivo de se obter o estado fundamental de um sistema de elétrons em um átomo, molécula ou sólido.

A Teoria do Funcional da Densidade é abordada na seção 2.2. O que torna a DFT especial é que a densidade eletrônica desempenha papel chave na solução de problemas de muitos corpos interagentes, isto é, este método não é baseado diretamente nas funções de onda. Consequentemente os problemas de muitos corpos tornam-se muito mais simples, uma vez que a densidade eletrônica é dependente somente das coordenadas espaciais (x,y,z) . A DFT foi proposta em 1964 por P. Hohenberg e W. Kohn [13] e vem sendo amplamente utilizada em cálculos de estrutura eletrônica. De fato, a Teoria do Funcional da Densidade é tão importante que, pelo seu desenvolvimento, W. Kohn e John A. Pople receberam o prêmio Nobel de química em 1998 [132].

ⁱDo ponto de vista histórico diversos métodos foram desenvolvidos para resolver de forma aproximada a equação de Schrödinger com o objetivo de se obter o estado fundamental de um sistema de elétrons em um átomo, molécula ou sólido. Contribuições de Hartree (aproximação de Hartree) [129] e Fock (Método Hartree-Fock) [130, 131] foram fundamentais no processo de desenvolvimento de métodos baseados em função de onda. Em 1928 Hartree introduziu o método do campo autoconsistente para o cálculo aproximado de funções de onda e energia para átomos. Apesar da função de onda eletrônica total do sistema de N elétrons ser construída como um produto de *spin orbitais*, a função de onda de Hartree não satisfaz a propriedade antisimétrica da função de onda eletrônica total, o que precisa ser cumprida desde os elétrons são férmions e o princípio de exclusão de Pauli deve ser satisfeito. Em 1930, Fock propôs o uso de um determinante de Slater em vez de produtos de Hartree para representar função de onda eletrônica total garantindo a propriedade antisimétrica.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Nos métodos tradicionais baseados em funções de onda existe uma limitação quanto a dimensionalidade, uma vez que a função de onda para um sistema de N elétrons depende de $3N$ variáveis mais N variáveis de spin. A Teoria do Funcional da Densidade tem como variável principal a densidade eletrônica, a qual depende apenas das 3 variáveis espaciais, isto representa uma simplificação significativa do problema de muitos corpos. Do ponto de vista computacional também há um ganho significativo de custo, possibilitando que muitos problemas complexos sejam estudados com custos computacionais viáveis. Estes fatos são indicativos da importância da DFT no universo científico.

A densidade eletrônica foi empregada pela primeira vez como variável fundamental nos trabalhos independentes propostos por L. H. [133] e E. Fermi [134]. Estes estudos resultaram no modelo de Thomas-Fermi, o qual foi aprimorado por P. A. M. Dirac (1930) [135]. O modelo de Thomas-Fermi considera a densidade do sistema como aquela relativa a um gás de elétrons não interagentes e homogêneo, a energia cinética é então expressa em função desta densidade, esta relação se dá através de um ente matemático chamado de funcional. A questão que cabe ressaltar, é que a densidade é igual a densidade local em qualquer ponto, ou seja, se em um dado ponto do espaço a densidade local é $\rho(\mathbf{r})$, então considera-se a densidade em qualquer outro ponto da distribuição eletrônica igual a esta densidade local.

No modelo de Thomas-Fermi o funcional energia cinética é dado por:

$$T_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}; \quad \text{com} \quad C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} = 2,871 \quad (2.9)$$

ou seja, a energia depende apenas da densidade eletrônica. Ao levar em conta as interações elétron-núcleo e elétron-elétron, interações de natureza atrativa e repulsiva respectivamente, bem como as interações de troca num gás de elétrons, tem-se:

$$E_{TFD}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' - C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3}d^3\mathbf{r} \quad (2.10)$$

onde, $C_x = \frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3}$ e $E_{TFD}[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional energia de Thomas-Fermi-Dirac [136]. Cada termo da Equação 2.10 possui seu significado físico, a partir da direita da igualdade tem-se:

- $C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ é a energia cinética dos elétrons;
- $\int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ é a energia da interação elétron-núcleo;
- $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'$ é o termo de Hartree
- $C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3}d^3\mathbf{r}$ é a energia de troca de um gás de elétrons

Este modelo foi importante e serviu de inspiração para o desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade [132]. Embora em alguns casos esta aproximação tenha obtido êxito, como por exemplo, a energia de ligação de alguns átomos [137, 138], este método não é suficientemente eficaz no caso de sistemas maiores e para uma aplicação mais geral.

2.2.1 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

Os dois teoremas de P. Hohenberg e W. Kohn, escritos em 1964 [13], são a base da DFT. Eles formalizam matematicamente o uso da densidade como a variável fundamental da DFT. O primeiro e o segundo teoremas, também conhecidos como princípio básico de Hohenberg-Kohn e princípio variacional de Hohenberg-Kohn, são mostrados a seguir e não são provados aqui, mas a prova pode ser vista, por exemplo, nesta referência [139].

Teorema I: Lema básico de H. K. *A densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$ de um sistema quântico de muitos corpos interagentes sobre a ação de um potencial externo $v(\mathbf{r})$ determina este potencial unicamente, exceto por uma constante aditiva.*

Corolário: *$\rho(\mathbf{r})$ determina o número de elétrons $N = \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, determina o potencial externo $v(\mathbf{r})$, determina a função de onda e também todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental do sistema.*

Teorema II: Princípio variacional de HK

Pode-se definir um funcional universal para energia $E[\rho(\mathbf{r})]$ em termos da densidade $\rho(\mathbf{r})$, válido para qualquer potencial externo $v(\mathbf{r})$. Para um potencial particular, a energia exata do estado fundamental E_0 é o valor mínimo global do funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ e a densidade $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza esse funcional é a densidade exata do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

Estes teoremas são fundamentais, pois garantem a unicidade da solução. O teorema I confere à densidade do estado fundamental o atributo de determinar unicamente o potencial externo ao qual os elétrons estão sujeitos, além disso, estende esta propriedade aos demais observáveis físicos. Desta maneira é possível obter todos observáveis a partir da densidade eletrônica do estado fundamental de maneira única. O teorema II afirma que é possível definir um funcional universal em termos da densidade e que a densidade que minimiza este funcional é a densidade do estado fundamental, e vai além, este funcional minimizado resulta na energia do estado fundamental. Esta é a base formal na qual se alicerça a DFT, onde a densidade eletrônica desempenha o papel de variável chave, na próxima seção discute-se as equações de Kohn-Sham.

2.2.2 As equações variacionais de Kohn-Sham

A proposta dos teoremas de Hohenberg-Kohn é minimizar o funcional global, o que consiste numa tarefa inicialmente simples: minimização de um funcional uni-

versal de energia cujo parâmetro chave é a densidade. Porém, isto não fornece uma maneira prática de resolver os sistemas de interesse científico. Um avanço importante neste sentido se deu devido ao trabalho de W. Kohn and L. J. Sham [14]. Eles desenvolveram um método baseado nos trabalhos de Hohenberg e Kohn e trataram um sistema não-homogêneo de elétrons interagentes através de aproximações envolvendo um sistema de referência mais simples com a mesma densidade do problema original. O sistema de referência considerado foi o gás de elétrons não interagentes sujeitos a um campo local efetivo $v(\mathbf{r})$, uma aproximação para o funcional universal $G[\rho(\mathbf{r})]$ deste sistema pode ser escrita como segue:

$$G[\rho(\mathbf{r})] \equiv T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.11)$$

onde $T[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional da energia cinética (elétrons não interagentes) e $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação. Este último funcional é aproximado, pois engloba também as correções para as energias potenciais e cinéticas que não têm uma expressão analítica conhecida. Para ficar claro onde são feitas as aproximações, reescreve-se o funcional universal $E[\rho(\mathbf{r})]$ para o sistema interagente de elétrons explicitando as interações conhecidas:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.12)$$

a partir da direita da igualdade na Equação 2.12 tem-se: a interação elétron-núcleo devido ao campo efetivo; a interação Coulombiana elétron-elétron, conhecida como termo de Hartree; a energia cinética dos elétrons não interagentes e por fim a energia de troca e correlação.

A densidade eletrônica e a energia cinética podem ser escritas de maneira exata através da superposição de um conjunto de N spin-orbitais:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.13)$$

$$T[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(\mathbf{r}) | \frac{-1}{2} \nabla^2 | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle \quad (2.14)$$

A partir de certas considerações (ortonormalidade dos spin-orbitais, como vínculo, e a condição de extremo da energia na Equação 2.12), obtém-se a equação de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

onde $\psi_i(\mathbf{r})$ é a função de onda do estado eletrônico i (orbitais de partícula única, ou orbitais de Kohn-Sham), ϵ_i é o autovalor de Kohn-Sham e $v^{KS}(\mathbf{r})$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham dado por:

$$v^{KS}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

Deve-se observar que a partir das equações de Kohn-Sham a energia total eletrônica pode ser determinada formalmente sem aproximações em função dos autovalores ϵ_i (energias orbitais) ([14, 136]):

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.17)$$

A resolução da equação de Kohn-Sham exige um processo de iteração. Um esquema auto-consistente é apresentado na Figura 2.1.

Pode-se explicar este processo da seguinte maneira:

- Escolhe-se *a priori* um funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ (este termo será discutido na próxima seção) e uma densidade inicial $\rho^0(\mathbf{r})$;
- À partir de $\rho^0(\mathbf{r})$ constrói-se o potencial efetivo $v^{KS}(\mathbf{r})$;

- A equação de Kohn-Sham $\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}(\mathbf{r})\right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$ é então resolvida para se obter $\psi_i(\mathbf{r})$;
- Calcula-se uma nova densidade $\rho^1(\mathbf{r})$ utilizando $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$;
- Se o critério de convergência for satisfeito, então os observáveis são calculados. Se não, então repete-se o processo utilizando a nova densidade $\rho^1(\mathbf{r})$ calculada.

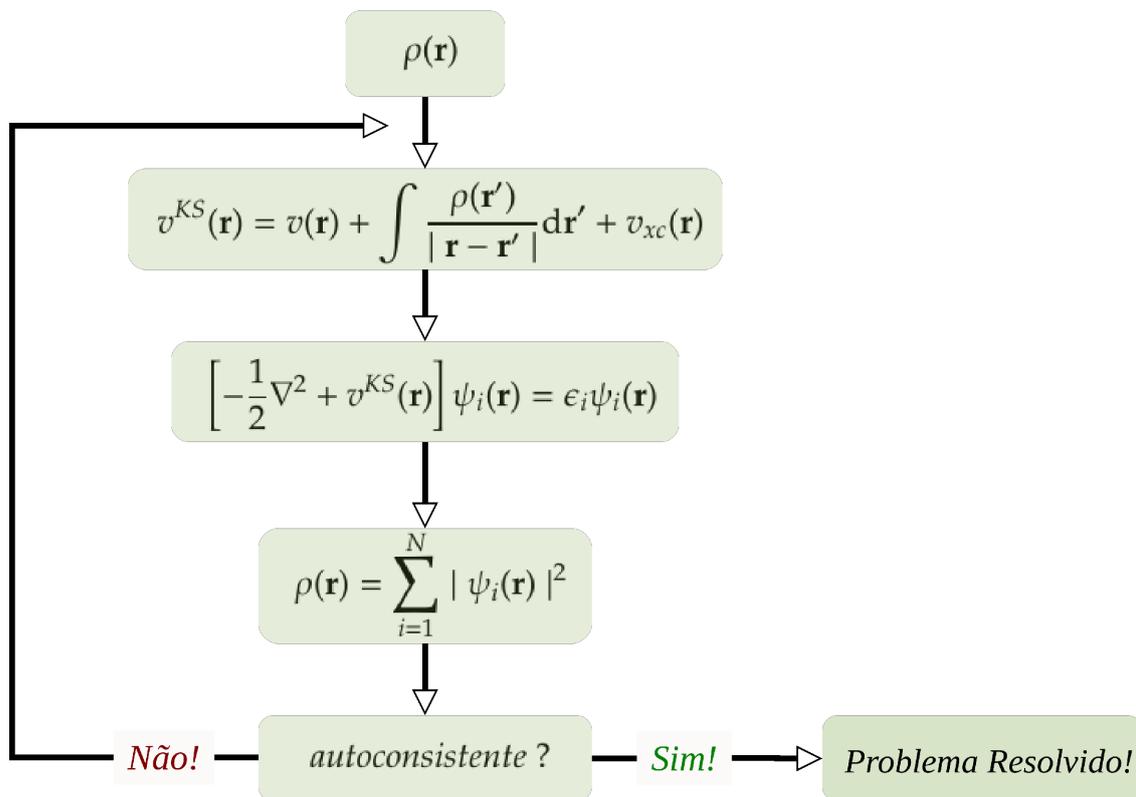


Figura 2.1. Esquema auto-consistente de solução das equações de Kohn-Sham.

2.2.3 Funcionais para troca e correlação

Apesar das equações de Kohn-Sham serem exatas, é preciso fazer aproximações para o funcional de troca e correlação. A fórmula exata para $E_{xc}[\rho]$ não é conhecida e não deve ser simples. Neste sentido, existem diversas aproximações para esse termo, aqui abordaremos apenas a Aproximação de Densidade Local (LDA, do inglês *Local*

Density Approximation) e a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA, do inglês *generalized gradient approximation*).

Na aproximação LDA a energia de troca e correlação é igual a energia de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade. Deve-se, ainda, considerar que a densidade $\rho(\mathbf{r})$ varia suavemente nas vizinhanças do ponto \mathbf{r} . O funcional de troca e correlação do gás de elétrons homogêneo pode ser escrito em função da energia de correlação por elétron do gás ϵ_{xc}^h e de sua densidade $\rho(\mathbf{r})$

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r} \quad (2.18)$$

Na aproximação LDA o termo $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é dado por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{LDA}d^3\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))] d^3\mathbf{r} \quad (2.19)$$

Na prática é usual separar $\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))$ em termos de contribuições de troca e de correlação.

$$\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (2.20)$$

onde ϵ_x e ϵ_c são os termos de troca e de correlação, respectivamente. A energia de troca do gás de elétrons homogêneo possui forma analítica conhecida, porém, a energia de correlação não é conhecida nem para o caso do gás homogêneo. O valor de ϵ_c foi reportado na literatura com alta precisão [140], algumas expressões analíticas foram obtidas desse resultado [141, 142].

A priori a aproximação LDA foi desenvolvida para sistemas nos quais a densidade varia suavemente de um ponto para outro no espaço, porém na prática esse método fornece bons resultados para vários sistemas, em particular os metálicos. O sucesso surpreendente deste método aproximativo se deve em parte pelo cancelamento de erros sistemáticos. De fato, uma evidência disso é que geralmente a

LDA subestima o termo de correlação, mas superestima o termo de troca, gerando assim bons resultados para alguns sistemas. Além disso, geralmente os parâmetros de rede de sólidos são subestimados via LDA, enquanto que, energia de coesão, frequências de fônon e módulo elástico são superestimados [143].

Ao incluir a polarização de spin na LDA obtêm-se uma aproximação mais geral chamada Aproximação de Densidade de Spin Local (*local spin density approximation* - LSDA). Neste caso, a energia de troca e correlação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] &= \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^h(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_x^h(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})) + \epsilon_c^h(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r}))] d^3\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.21)$$

onde $\rho^\uparrow(\mathbf{r})$ e $\rho^\downarrow(\mathbf{r})$ são densidades de *spin up* e *spin down*, respectivamente.

A outra aproximação abordada aqui para o funcional de troca e correlação é a Aproximação de Gradiente Generalizado (*Gradient Generalized Gradient Approximation*, GGA). Na GGA considera-se um elemento adicional a densidade local: o gradiente da densidade. A GGA descreve melhor sistemas com densidades eletrônicas não homogêneas no espaço e pode ser escrita como:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}, \quad (2.22)$$

Para viabilizar os cálculos práticos, f deve ser uma função analítica parametrizada. Existem várias propostas de parametrização, entre elas, a mais utilizada é a de Perdew, Burke e Ernzerhof (GGA-PBE) [144]. O funcional GGA com parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof (GGA-PBE) foi utilizado em todos os cálculos de DFT desta tese.

2.3 Método de Ondas Planas e Pseudopotencial

Um dos métodos mais utilizados em DFT para tratar sistemas periódicos é o de ondas planas. O uso de pseudopotenciais permite expandir as funções de onda em um conjunto relativamente pequeno de ondas planas.

O Teorema de Bloch [79] diz que em um sistema periódico cada função de onda eletrônica associada ao Hamiltoniano monoelétrônico pode ser escrita como,

$$\Psi_j(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}f_j(\mathbf{r}), \quad (2.23)$$

ou seja, o produto de uma onda plana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ por uma função $f_j(\mathbf{r})$ com a periodicidade da rede.

Pode-se escrever a função com periodicidade da rede através de uma expansão em um conjunto de base discreto de ondas planas:

$$f_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.24)$$

de modo que \mathbf{G} é um vetor de translação da rede recíproca definido por $\mathbf{R}\cdot\mathbf{G} = 2\pi\eta$ (com η inteiro), e \mathbf{R} é o vetor de rede do cristal (vetor de translação no espaço real).

Consequentemente, pode-se escrever cada função de onda eletrônica da seguinte maneira:

$$\Psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.25)$$

onde $c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ são os coeficientes de Fourier da expansão.

A função de onda de Kohn-Sham 2.25 é expandida numa base infinita de ondas planas, como essa expansão com infinitos termos é impossível, na prática ela é truncada em certo ponto (chamado de energia de corte). Neste caso usa-se um critério que considera os coeficientes $c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ das ondas planas com energia cinética menor que $(1/2) |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$, pois a contribuição de componentes de Fourier maiores

que $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$ é pequena.

A equação de Kohn-Sham toma a seguinte forma [145] quando usa-se ondas planas para expandir as funções de onda de Kohn-Sham:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'}, \quad (2.26)$$

onde $\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ é o delta de Kronecker. O potencial $V(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ é escrito abaixo

$$V(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'), \quad (2.27)$$

e a matriz do Hamiltoniano $H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k})$ para o ponto \mathbf{k} na zona de Brillouin tem, portanto, a seguinte forma:

$$H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 + V(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (2.28)$$

Uma das formas de solucionar a Equação 2.26 é através da diagonalização do Hamiltoniano $H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k})$.

O comportamento oscilatório da função de onda nas proximidades do núcleo se torna um entrave quando utiliza-se o método de ondas planas. Isso se deve ao fato de que é necessário usar um número muito grande de ondas planas quando as oscilações são intensas, ou seja, a energia de corte torna-se grande. Isso aumenta consideravelmente o custo computacional, pois aumentaria a dimensão das matrizes a serem diagonalizadas. Contudo, existe um método que foi desenvolvido especificamente com intuito de amenizar o problema oscilatório perto do núcleo, este método é chamado de aproximação de pseudopotencial.

Na aproximação de pseudopotencial trata-se a função de onda dos elétrons de caroço de forma particular, de modo a contornar o seu comportamento oscilatório intenso. Os elétrons de caroço são mais blindados pois encontram-se na parte mais interna dos átomos, enquanto os elétrons de valência participam das ligações

químicas e geralmente definem as propriedades físicas dos materiais. Basicamente, o objetivo da aproximação de pseudopotencial é eliminar as oscilações da função de onda dos elétrons de caroço substituindo o potencial real no caroço por uma função menos profunda e mais suave, diminuindo assim o número de ondas planas necessárias para descrever a função de onda dos elétrons de caroço, veja a Figura 2.2.

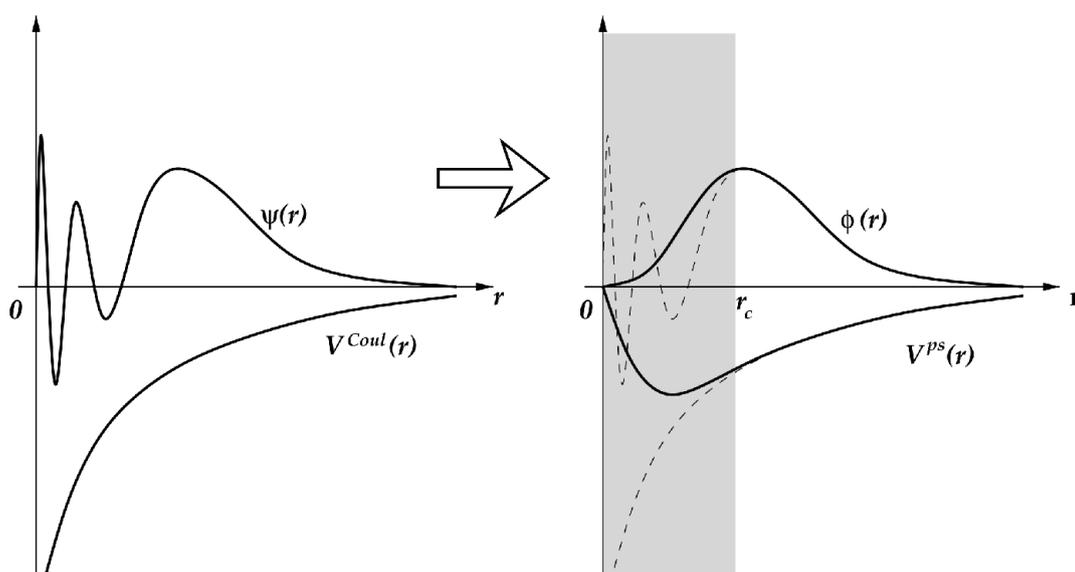


Figura 2.2. Esquema representando a construção da pseudofunção e pseudopotencial (Referência: Kaxiras, E. [146]).

Por fim, existem algumas condições que são necessárias para que o pseudopotencial descreva de forma eficiente o potencial do caroço: fora da região de caroço o pseudopotencial deve coincidir com o potencial verdadeiro e a pseudofunção de onda coincide com a verdadeira função de onda obtida por meio de uma descrição que inclui todos os elétrons. Dentre as diversas maneiras de se gerar pseudopotenciais, pode-se destacar Troullier & Martins com os pseudopotenciais de norma-conservada [147], Vanderbilt com pseudopotenciais ultrasuaves (semiempíricos) [147] e a abordagem de Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos [148].

2.4 Método GIPAW

Durante muitos anos, os cálculos teóricos do deslocamento químico se mantiveram limitados a sistemas finitos, como moléculas e *clusters* [26,27,149], com alguns exemplos de sistemas finitos um pouco maiores, denominados estendidos, também tratados através de métodos de cluster sob uma abordagem da química quântica [28]. A primeira aproximação a tratar explicitamente o emprego de condições periódicas de contorno em sólidos cristalinos reais foi proposta em 1996 por Mauri et al., eles formularam uma teoria para o cálculo de primeiros princípios da susceptibilidade magnética e dos deslocamentos químicos em materiais isolantes [29,150]. O método PAW, proposto por Blöchl [151], fornece um caminho para recuperar a forma dos orbitais *all-electron* de Khon–Sham nas proximidades do núcleo através da reconstrução do pseudopotencial, contudo, o método PAW não preserva a invariância de translação na presença de um campo magnético uniforme. Um notável avanço do método PAW se deu em 2001, quando Pickard e Mauri [30] propuseram uma descrição invariante na presença de um campo magnético uniforme que ficou conhecida como GIPAWⁱⁱ. Desta forma, o GIPAW é um método de primeiros princípios que permite o cálculo *all-electron* dos deslocamentos químicos usando pseudopotenciais. Devido a sua alta precisão, o método GIPAW tem se tornado uma ferramenta importante para entender e interpretar espectros experimentais de RMN, existem muitos exemplos de sua aplicação no cálculo de parâmetros de RMN associados a um número vasto de núcleos (incluindo aqueles com spin $\frac{1}{2}$ bem como núcleos quadrupolares) em diferentes tipos de materiais [45–47,152–160]. Em 2007, d’Avezac et al. [25] aperfeiçoaram o método GIPAW para o cálculo das blindagens em metais, ampliando a gama de materiais que podem ser estudados com este método. O

ⁱⁱO método GIPAW é descrito na publicação original de Pickard et al. de 2001 [30], a descrição para metais proposta por d’Avezac et al. pode ser vista nesta referência [25]. Quando um campo magnético é aplicado, o Hamiltoniano do método PAW não possui invariância translacional. Basicamente, o método GIPAW é uma extensão do método PAW que possui invariância translacional do Hamiltoniano na presença de um campo magnético uniforme.

aperfeiçoamento contínuo da capacidade computacional e a disponibilidade de pacotes computacionais implementando cálculos GIPAW são fatores que contribuem para a expansão do uso do método para o estudo de sistemas complexos, incorporando assim questões físicas importantes como efeitos dinâmicos e desordens estruturais [161].

2.4.0.1 Método PAW

Blöchl [151] introduziu um operador linear \mathcal{T} que transforma as pseudofunções de onda $\langle \bar{\psi} |$ naquelas correspondendo as funções de onda *all-electron* $\langle \psi | = \mathcal{T} \langle \bar{\psi} |$. O operador \mathcal{T} é dado por

$$\mathcal{T} = \mathbf{1} + \sum_{\mathbf{R},n} [|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle - |\bar{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle] \langle \bar{p}_{\mathbf{R},n}|, \quad (2.29)$$

onde $\langle \bar{p}_{\mathbf{R},n}|$ é um conjunto de projetores tais que $\langle \bar{p}_{\mathbf{R},n} | \bar{\phi}_{\mathbf{R}',m} \rangle = \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'}$. Além disso, $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$ é um conjunto de funções de onda parciais *all-electron*, $|\bar{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$ é um conjunto de pseudofunções parciais, o vetor \mathbf{R} corresponde as posições dos sítios atômicos e n denota os números quânticos de momento angular (e um número adicional, no caso de haver mais de um projetor para o mesmo número quântico n no mesmo sítio). Desta forma, o valor esperado de um determinado operador O ($\langle \psi | O | \psi \rangle$) pode ser expresso como o valor esperado do pseudo-operador \bar{O} ($\langle \bar{\psi} | \bar{O} | \bar{\psi} \rangle$) através da relação $\bar{O} = \mathcal{T}^\dagger O \mathcal{T}$.

Em seu trabalho, Blöchl [151] definiu uma região $\Omega_{\mathbf{R}}$ (a qual chamou de região aumentada) para cada sítio atômico e supôs que (i) fora dessa região as funções de onda $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$ e $|\bar{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$ coincidem e os projetores $\langle \bar{p}_{\mathbf{R},n}|$ se anulam, (ii) dentro da região $\Omega_{\mathbf{R}}$ as funções parciais $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$ definem um conjunto completo para as funções de onda *all-electron*, o que significa dizer que, dentro de $\Omega_{\mathbf{R}}$, qualquer função de onda *all-electron* com significado físico pode ser escrita como uma combinação linear das funções $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$, (iii) as regiões $\Omega_{\mathbf{R}}$ para os diferentes sítios atômicos não se sobrepõem.

Adicionalmente, por uma questão de simplicidade, supõe-se que as normas de $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$ e $|\bar{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$ são iguais dentro da região aumentada $\Omega_{\mathbf{R}}$ [151], o que recupera o formalismo de pseudopotenciais de norma conservada na forma proposta por Kleinman-Bylander [162].

Na ausência do campo magnético aplicado \mathbf{B}_{apl} a pseudo-Hamiltoniana é escrita como

$$\bar{H} = \mathcal{T}^\dagger H \mathcal{T} = \frac{1}{2} \mathbf{p}^2 + V^{\text{local}}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{R}} V_{\mathbf{R}}^{\text{nl}}, \quad (2.30)$$

na Equação 2.30, \mathbf{p} é o operador de momento, $V^{\text{local}}(\mathbf{r})$ é definida como a parte local do pseudopotencial e $V_{\mathbf{R}}^{\text{nl}}$ é a parte não local do pseudopotencial, definida como

$$V_{\mathbf{R}}^{\text{nl}} = \sum_{n,m} |\bar{p}_{\mathbf{R},n}\rangle a_{n,m}^{\mathbf{R}} \langle \bar{p}_{\mathbf{R},m}|, \quad (2.31)$$

os coeficientes $a_{n,m}$ representam as intensidades da energia potencial não local e eles dependem de \mathbf{R} , uma vez que cada sítio pode ser ocupado por uma espécie atômica diferente.

O método PAW recupera a forma *all-electron* das funções de onda a partir do pseudopotencial, além disso a relação entre a pseudo-Hamiltoniana e a Hamiltoniana *all-electron* na ausência de campo também pode ser escrita em termos da transformação linear da Equação 2.29. O problema é que na presença de um campo magnético uniforme o método PAW não preserva a invariância translacional, ou seja, os autovalores de energia da Hamiltoniana do sistema na presença de campo não se conservam perante translações do vetor \mathbf{R} (cada sítio é localizado pelo vetor \mathbf{R} , na qual está centrada a região aumentada $\Omega_{\mathbf{R}}$, porém no método PAW o potencial vetor $A(r) = \frac{1}{c} \mathbf{B} \times \mathbf{r}$ só pode ser definido na origem de apenas 1 (uma) região aumentada, o que não é prático, já que os sistemas estudados em DFT não se limitam a sistemas com um único sítio atômico).

2.4.0.2 Método GIPAW – cálculo das blindagens

Para resolver o problema da invariância translacional no método PAW, Pickard e Mauri [30] introduziram uma transformação dependente do campo magnético \mathcal{T}_B

$$\mathcal{T}_B = \mathbf{1} + \sum_{\mathbf{R},n} e^{(i/2c)\mathbf{r}\cdot\mathbf{R}\times\mathbf{B}_{apl}} [|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle - |\bar{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle] \langle \bar{p}_{\mathbf{R},n}| e^{-(i/2c)\mathbf{r}\cdot\mathbf{R}\times\mathbf{B}_{apl}}, \quad (2.32)$$

esta transformação define o método GIPAW. A pseudo-Hamiltoniana GIPAW (\bar{H}_G) na presença de um campo magnético uniforme é escrita como a segue

$$\bar{H}_G = \frac{1}{2}\mathbf{p}^2 + V^{local}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{R}} e^{(i/2c)\mathbf{r}\cdot\mathbf{R}\times\mathbf{B}_{apl}} V_{\mathbf{R}}^{nl} e^{-(i/2c)\mathbf{r}\cdot\mathbf{R}\times\mathbf{B}_{apl}} + \frac{1}{2c}\mathbf{L}\cdot\mathbf{B}_{apl} + \frac{1}{8c^2}(\mathbf{B}_{apl}\times\mathbf{r})^2, \quad (2.33)$$

onde $\mathbf{r}\times\mathbf{p}$ é o operador de momento angular e c é a velocidade da luz. Repare que a pseudo-Hamiltoniana GIPAW coincide com a pseudo-Hamiltoniana PAW quando $\mathbf{B}_{apl} = 0$ (Equação 2.30). A pseudo-Hamiltoniana \bar{H} produz autovalores de energia invariantes perante translações do potencial vetor nas diferentes regiões aumentadas. Num contexto da teoria de perturbação, pode-se expandir \bar{H} em potências de B_{apl}

$$\bar{H}_G = \bar{H}_G^{(0)} + \bar{H}_G^{(1)} + O(B^2), \quad (2.34)$$

onde $\bar{H}_G^{(0)}$ é a pseudo-Hamiltoniana não perturbada e coincide com a Equação 2.30. A pseudo-Hamiltoniana perturbada em primeira ordem ($\bar{H}_G^{(1)}$) é dada por

$$\bar{H}_G^{(1)} = \frac{1}{2c} \left(\mathbf{L} + \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{R} \times \mathbf{v}_{\mathbf{R}}^{nl} \right) \cdot \mathbf{B}_{apl}, \quad (2.35)$$

onde

$$\mathbf{v}_{\mathbf{R}}^{nl} = \frac{1}{i} [\mathbf{r}, V_{\mathbf{R}}^{nl}], \quad (2.36)$$

os colchetes indicam um operador de comutação.

Operador de corrente – A aplicação de um campo magnético uniforme \mathbf{B}_{apl} numa amostra de matéria induz correntes elétricas no interior da mesma. Em materiais isolantes não magnéticos, contribuem para esta corrente somente os elétrons que se movem nos orbitais devido ao campo \mathbf{B}_{apl} , enquanto que em metais há um efeito adicional devido a interação de \mathbf{B}_{apl} com os elétrons livres [25, 30]. O cálculo do tensor de blindagem para materiais isolantes é feito no GIPAW seguindo o caminho dado a seguir. Primeiro calcula-se as correntes induzidas nos orbitais eletrônicos devido à aplicação do campo magnético uniforme \mathbf{B}_{apl} , onde o operador de corrente calculado na posição \mathbf{r}' é dado por [30],

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}') = \mathbf{J}^p(\mathbf{r}') - \frac{\mathbf{B}_{\text{apl}} \times \mathbf{r}'}{2c} |\mathbf{r}'\rangle \langle \mathbf{r}'|, \quad (2.37)$$

em que $\mathbf{J}^p(\mathbf{r}')$ é o operador de corrente paramagnética,

$$\mathbf{J}^p(\mathbf{r}') = -\frac{\mathbf{p} |\mathbf{r}'\rangle \langle \mathbf{r}'| + |\mathbf{r}'\rangle \langle \mathbf{r}'| \mathbf{p}}{2}. \quad (2.38)$$

Usando a transformação da Equação 2.32, pode-se obter o operador de corrente GIPAW ($\mathbf{J}_G(\mathbf{r}')$) fazendo a operação $\mathcal{T}_B^\dagger \mathbf{J}^p(\mathbf{r}') \mathcal{T}_B$, que resulta em

$$\mathbf{J}_G(\mathbf{r}') = \mathbf{J}^p(\mathbf{r}') - \frac{\mathbf{B}_{\text{apl}} \times \mathbf{r}'}{2c} |\mathbf{r}'\rangle \langle \mathbf{r}'| + \sum_{\mathbf{R}} e^{(i/2c)\mathbf{r} \cdot \mathbf{R} \times \mathbf{B}} [\Delta \mathbf{J}_{\mathbf{R}}^p(\mathbf{r}') + \Delta \mathbf{J}_{\mathbf{R}}^d(\mathbf{r}')] e^{(-i/2c)\mathbf{r} \cdot \mathbf{R} \times \mathbf{B}}, \quad (2.39)$$

onde $\Delta \mathbf{J}_{\mathbf{R}}^p(\mathbf{r}')$ é o operador de corrente paramagnética,

$$\Delta \mathbf{J}_{\mathbf{R}}^p(\mathbf{r}') = \sum_{n,m} |\bar{p}_{\mathbf{R},n}\rangle [\langle \phi_{\mathbf{R},n} | \mathbf{J}^p(\mathbf{r}') | \phi_{\mathbf{R},m} \rangle + \langle \bar{\phi}_{\mathbf{R},n} | \mathbf{J}^p(\mathbf{r}') | \bar{\phi}_{\mathbf{R},m} \rangle] \langle \bar{p}_{\mathbf{R},m} |, \quad (2.40)$$

e $\Delta\mathbf{J}_{\mathbf{R}}^d(\mathbf{r}')$ é o operador de corrente diamagnética,

$$\Delta\mathbf{J}_{\mathbf{R}}^d(\mathbf{r}') = -\frac{\mathbf{B}_{\text{apl}} \times (\mathbf{r}' - \mathbf{R})}{2c} \sum_{n,m} |\bar{p}_{\mathbf{R},n}\rangle [\langle\phi_{\mathbf{R},n}|\mathbf{r}'\rangle \langle\mathbf{r}'|\phi_{\mathbf{R},m}\rangle - \langle\bar{\phi}_{\mathbf{R},n}|\mathbf{r}'\rangle \langle\mathbf{r}'|\bar{\phi}_{\mathbf{R},m}\rangle] \langle\bar{p}_{\mathbf{R},n}|, \quad (2.41)$$

$$\langle\bar{\phi}_{\mathbf{R},n}|\mathbf{r}'\rangle \langle\mathbf{r}'|\bar{\phi}_{\mathbf{R},m}\rangle] \langle\bar{p}_{\mathbf{R},n}|, \quad (2.42)$$

o operador $\mathbf{J}_G(\mathbf{r}')$ pode ser expandido em potências de B_{apl} até primeira ordem como

$$\mathbf{J}_G(\mathbf{r}') = \mathbf{J}_G^{(0)}(\mathbf{r}') + \mathbf{J}_G^{(1)}(\mathbf{r}') + O(B_{\text{apl}}^2), \quad (2.43)$$

com

$$\mathbf{J}_G^{(0)}(\mathbf{r}') = \mathbf{J}^p(\mathbf{r}') + \sum_{\mathbf{R}} \Delta\mathbf{J}_{\mathbf{R}}^p(\mathbf{r}'), \quad (2.44)$$

e

$$\mathbf{J}_G^{(1)}(\mathbf{r}') = -\frac{\mathbf{B}_{\text{apl}} \times \mathbf{r}'}{2c} |\mathbf{r}'\rangle \langle\mathbf{r}'| + \sum_{\mathbf{R}} (\Delta\mathbf{J}_{\mathbf{R}}^d(\mathbf{r}') + \frac{1}{2ci} [\mathbf{B}_{\text{apl}} \times \mathbf{R} \cdot \mathbf{r}, \Delta\mathbf{J}_{\mathbf{R}}^p]). \quad (2.45)$$

Para obter as equações para o valor esperado desses termos de corrente em sistemas periódicos infinitos, Pickard e Mauri [30] escreveram as pseudofunções de onda como funções de Bloch, $|\bar{\psi}_{n,\mathbf{k}}^{(0)}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} |\bar{u}_{n,\mathbf{k}}^{(0)}\rangle$, onde \mathbf{k} é um vetor na rede recíproca dentro da primeira zona de Brillouin e os autovalores de energia são denotados por $E_{n,\mathbf{k}}$. Fazendo uma série manipulações algébricas e transformações (veja no artigo original de Pickard e Mauri [30]) obtém-se o valor esperado para a corrente, que é dividido em três contribuições: a contribuição para a corrente devido aos elétrons de caroço ($\mathbf{j}_{\text{bare}}^1$); o termo de correção paramagnética ($\mathbf{j}_{\Delta p}^1$); e o termo de correção diamagnética ($\mathbf{j}_{\Delta d}^1$) (o índice (1) indica aproximação de primeira ordem). Utilizando a teoria de perturbação e as Equações 2.43, 2.44 e 2.45, as expressões para

as contribuições de corrente são dadas por

$$\mathbf{j}_{bare}^{(1)}(\mathbf{1}) = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{2q} [\mathbf{S}_{bare}(\mathbf{r}', q) - \mathbf{S}_{bare}(\mathbf{r}', -q)], \quad (2.46)$$

$$\mathbf{j}_{\Delta p}^{(1)}(\mathbf{1}) = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{2q} [\mathbf{S}_{\Delta p}(\mathbf{r}', q) - \mathbf{S}_{\Delta p}(\mathbf{r}', -q)], \quad (2.47)$$

$$\mathbf{j}_{\Delta d}^{(1)}(\mathbf{1}) = 2 \sum_{\mathbf{R}, o} \langle \bar{\psi}_o^{(0)} | \Delta \mathbf{J}_{\mathbf{R}}^d(\mathbf{r}') | \bar{\psi}_o^{(0)} \rangle, \quad (2.48)$$

onde o índice o indica a soma sobre os estados ocupados e $\mathbf{S}_{bare}(\mathbf{r}', q)$ e $\mathbf{S}_{\Delta p}(\mathbf{r}', q)$ são funções definidas como abaixo

$$\mathbf{S}_{bare}(\mathbf{r}', q) = \frac{2}{cN_k} \sum_{i=x,y,z} \sum_{o,k} \text{Re} \left[\frac{1}{i} \langle \bar{u}_{o,k}^{(0)} | \mathbf{J}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}_i}^p G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_i}(E_{o,k}) \mathbf{B} \times \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_i, \mathbf{k}} | \bar{u}_{o,k}^{(0)} \rangle \right], \quad (2.49)$$

$$\mathbf{S}_{\Delta p}(\mathbf{r}', q) = \frac{2}{cN_k} \sum_{i=x,y,z} \sum_{o, \mathbf{k}, \mathbf{l}, \tau} \text{Re} \left[\frac{1}{i} \langle \bar{u}_{o,k}^{(0)} | \Delta \mathbf{J}_{\mathbf{l}, \tau, \mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}_i}^p G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_i}(E_{o,k}) \mathbf{B} \times \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_i, \mathbf{k}} | \bar{u}_{o,k}^{(0)} \rangle \right], \quad (2.50)$$

nas expressões 2.49 e 2.50, \mathbf{u}_i são os vetores unitários na três direções Cartesianas, \mathbf{l} e τ são vetores da rede cristalina e as coordenadas internas dos átomos respectivamente. Ainda nas Equações 2.49 e 2.50, o operador função de Green $G_{\mathbf{k}}(E_{o,k})$ é dado por (usando a mesma notação que Pickard e Mauri [30])

$$G_{\mathbf{k}}(E) = \sum_e \frac{|\bar{u}_{e,\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \langle \bar{u}_{e,\mathbf{k}}^{(0)}|}{E - E_{e,\mathbf{k}}}, \quad (2.51)$$

onde e indica a soma sobre os orbitais não ocupados.

As Equações 2.46, 2.47 e 2.48 permitem calcular os valores esperados das contribuições de corrente devido aos elétrons de caroço $\mathbf{j}_{bare}^{(1)}(\mathbf{1})$, à correção paramagnética $\mathbf{j}_{\Delta p}^{(1)}(\mathbf{1})$ e a correção diamagnética $\mathbf{j}_{\Delta d}^{(1)}(\mathbf{1})$.

Após calcular as correntes, utiliza-se a lei de Biot-Savart para determinar o campo magnético induzido (B_{ind}) devido a circulação de elétrons nos orbitais em

cada posição nuclear (\mathbf{R}) e, então, obtêm-se o tensor de blindagem através da relação

$$\mathbf{B}_{\text{ind}} = [\sigma]\mathbf{B}_{\text{apl}}. \quad (2.52)$$

Na Equação 2.52, $[\sigma]$ é o tensor de blindagem e \mathbf{B}_{ind} é o campo magnético induzido

Convém destacar a questão da convergência de cálculos DFT/GIPAW do grafeno que foi alvo de estudo no capítulo 3 na seção 3.1: Vähäkangas et al. [58] realizaram cálculos com GIPAW dos tensores de blindagem do grafeno e reportaram problemas de convergência (blindagem em função do número de pontos k). A blindagem apresentou um comportamento oscilatório e divergente nos pontos de Dirac. Isto se deve ao fato de que Vähäkangas et al. utilizaram uma versão anterior do GIPAW na qual a teoria de perturbação falha para materiais de *gap* zero e metais (Veja as Equações 2.51). Para ser mais específico, o método gipaw foi, inicialmente, implementado para materiais isolantes, estes materiais eram melhor descritos por apresentarem um *gap* de energia grande (> 5 eV). A teoria de perturbação é utilizada no GIPAW para expressar o Hamiltoniano do sistema (Hamiltoniano perturbado) em potências de \mathbf{B} (após a aplicação de um campo magnético (\mathbf{B})) e possibilita o cálculo das correntes induzidas numa aproximação de primeira ordem (a aplicação do campo externo induz correntes). No nosso trabalho nós utilizamos uma versão mais recente do Quantum Espresso (Versão 5.1), na qual foi implementado um métodoⁱⁱⁱ capaz de descrever metais e semicondutores [25].

ⁱⁱⁱA técnica de *smearing* foi publicada em 1995 por de Gironcoli [163] e possibilitou tratar metais via Teoria de Perturbação num contexto da DFT (Esta técnica fornece um tratamento eficiente da superfície de Fermi). Em 2007 d’Avezac [25] et al. estenderam a técnica de *smearing* ao GIPAW, o que possibilitou realizar cálculos de blindagem em materiais com *gap* muito pequeno e metais

2.5 Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular clássica (DM) é fundamentada nos princípios da Mecânica Clássica e descreve a evolução temporal de um conjunto de partículas sujeitas a um potencial de interação. Num sistema de N partículas a força que age em cada partícula "i" é descrita pela Segunda Lei de Newton:

$$\mathbf{f}_i(t) = m_i \mathbf{a}_i(t) = -\frac{\partial V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad i = 1, \dots, N, \quad (2.53)$$

onde m_i e \mathbf{r}_i correspondem a massa e a posição no instante de tempo t da partícula i , enquanto $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ representa o potencial ao qual a partícula i está sujeita na presença das demais partículas do sistema. As equações de movimento podem ser reescritas como um sistema de equações diferenciais, como abaixo:

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}(t) = \mathbf{v}_i(t), \\ \frac{d\mathbf{v}_i}{dt}(t) = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i}. \end{cases} \quad (2.54)$$

No estudo de materiais, onde o número de partículas é grande, é impossível resolver as equações 2.54 analiticamente, portanto, é necessário utilizar métodos numéricos para resolver as equações de movimento. Basicamente, na MD as equações 2.54 são integradas no tempo para obter as posições e velocidades das partículas do sistema em cada instante da simulação [164], assim pode-se extrair as propriedades de interesse.

2.5.1 Algoritmo de Verlet

As equações de movimento para o sistema de partículas interagentes (Equações 2.54) podem ser resolvidas usando diversos métodos de integração (Verlet, leapFrog, predição-correção, etc. [165, 166]), o algoritmo mais empregado é o de Verlet e suas variantes [165]. Neste trabalho, as simulações de DM foram realizadas utilizando o

algoritmo de integração padrão implementado no pacote computacional LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*), que é uma variante do algoritmo de Verlet (chamada *time-reversible measure-preserving Verlet*^{iv}, baseado na referência [167]). No algoritmo original de verlet as novas posições $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ no instante de tempo $t + \Delta t$ são calculadas a partir das posições nos instantes de tempo t e $t - \Delta t$ utilizando o método de diferenças finitas, como a seguir:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \approx 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad (2.55)$$

A estimativa das novas posições contém um erro da ordem Δt^4 onde Δt é o passo de tempo de integração (*timestep*). Note que as velocidades não são necessárias para o cálculo das novas posições na Equação 2.55. Estas são requeridas, por exemplo, no cálculo da energia cinética, assim é usual definir

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (2.56)$$

O erro na velocidade na Equação 2.56 é da ordem de Δt^2 . Note que as novas posições e as velocidades na Equações 2.55 e 2.56 não são calculadas para o mesmo instante de tempo. Existe uma variação mais usada do algoritmo Verlet que permite calcular as posições e as velocidades no mesmo instante de tempo e evita erros da ordem de Δt^2 para o cálculo da velocidade, este método é chamado de algoritmo de velocidades de Verlet (*velocity Verlet*, [168]) e as posições e velocidades que descrevem a dinâmica do sistema são escritas da seguinte forma:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t + \frac{\mathbf{f}_i(t)}{2m_i} \Delta t^2, \quad (2.57)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{f}_i(t + \Delta t) + \mathbf{f}_i(t)}{2m_i} \Delta t. \quad (2.58)$$

^{iv}Mais informações podem ser vistas no manual de comandos do LAMMPS: http://lammms.sandia.gov/doc/fix_nh.html (acessado em Junho de 2018.)

Observe que, neste algoritmo, as novas velocidades só podem ser calculadas depois que as novas posições foram computadas. Cabe enfatizar que, assim como o algoritmo original de Verlet, o algoritmo de velocidades de Verlet é iterativo, portanto faz-se necessário definir *a priori* o conjunto de velocidades iniciais e posições iniciais para as partículas do sistema. Nas simulações de DM deste trabalho, a distribuição inicial de velocidades iniciais foi definida por uma distribuição de Gauss de velocidades^v para as N partículas e as posições iniciais foram dadas num arquivo de entrada. As forças \mathbf{f}_i em cada partícula i são calculadas para cada *timestep* a partir da variação espacial da energia potencial (Equação 2.53). Porém, o potencial $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i)$ não possui uma forma analítica para sistemas complexos, além disso ele depende de quais espécies atômicas constituem o sistema. A seguir falamos de alguns dos potenciais que definem as interações entre as partículas do sistema, o conjunto de parâmetros que definem um potencial é chamado de campo de força.

2.5.1.1 Potenciais

É necessário conhecer a energia potencial do sistema para calcular as forças na integração das equações de movimento. Existem diversos potenciais destinados a descrever as interações em diferentes sistemas. O potencial é dependente de fatores como os tipos de espécies atômica que compõem o sistema e da fase (gasosa, líquida e sólida). Todos os tipos de potenciais existentes podem ser incorporados no LAMMPS, dentre eles alguns exemplos comuns são: EAM (*embedded-atom method*, [169]), Tersoff [170, 171], ReaxFF [121, 122, 172], dentre outros. O campo de força utilizado nas simulações de DM deste texto foi o ReaxFF [121, 122, 172]. Este campo de força é uma classe de potenciais reativos cujos parâmetros são determinados por cálculos de primeiros princípios. Estes potenciais foram construídos para responder dinamicamente ao ambiente químico e descrever a formação e a quebra de ligações

^vVeja o manual de comandos do LAMMPS: <http://lammps.sandia.gov/doc/velocity.html> (acessado em Junho de 2018.)

[173]. De forma geral a energia potencial do sistema é escrita como [121]:

$$V(\mathbf{r}) = \sum V_l + \sum V_\theta + \sum V_{V_{vdW}} + \sum V_{elec}. \quad (2.59)$$

Na Equação 2.59 $\sum V_l$ é a energia de estiramento em relação ao seu valor de equilíbrio, V_θ é a energia de deformação do ângulo de ligação em relação ao seu valor de equilíbrio, $V_{V_{vdW}}$ é a energia devido as interações de van der Waals e V_{elec} representa as energias de ligação de atração/repulsão eletrostática. Estes termos de energia dependem de dezenas que parâmetros, que no caso do potencial ReaxFF são calculados utilizando métodos de primeiros princípios. As expressões do potencial reaxFF são bastante complexas, de modo que uma descrição completa pode ser vista com detalhes nas referências [121, 122, 172]).

2.5.2 Condições Periódicas de Contorno

Numa caixa de simulação cúbica de faces centradas (CFC) com 1000 átomos, cerca de metade dos átomos estão expostos na superfície. Certamente, este sistema não pode ser considerado representativo (de um sistema macroscópico/*bulk*) pois o número de coordenação (igual a 12 na célula CFC) não é satisfeito pelos átomos de superfície [173]. O método chamado de condições periódicas de contorno resolve este problema criando infinitas imagens/cópias no entorno da caixa de simulação (veja a Figura 2.3).

Os átomos que contam na simulação são apenas aqueles pertencentes à caixa principal. Por exemplo, se um átomo/partícula k se move para fora da caixa principal para uma imagem logo acima, então a imagem deste átomo (pertencente à imagem de baixo da caixa principal) move-se para dentro da caixa principal de simulação para substituí-lo (veja isso na Figura 2.3). O raio do potencial de corte (r_{cut}) também é representado na Figura 2.3, geralmente ele é definido de acordo com tipo de campo de força, deste modo só são contabilizadas as forças entre a partícula i com

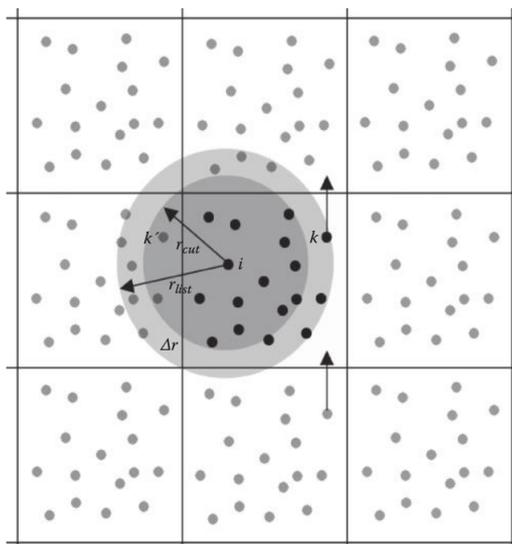


Figura 2.3. Representação do método de condições periódicas de contorno em duas dimensões. Caixa de simulação no centro e suas imagens no entorno. O círculo menor de raio r_{cut} representa o raio de corte para o potencial de interação. O círculo maior indica a lista de vizinhos do átomo denotado por i no centro do círculo. (Referência: Lee J. G. [173])

as partículas que estão a uma distância no máximo igual ao raio de corte (Figura 2.3). Basicamente, o raio de corte serve para truncar potencial a partir de distâncias interatômicas onde a interação é insignificante.

2.5.3 Termostato de Nosé-Hoover

No ensemble NVT (número de partículas, volume e temperatura constantes, ensemble canônico) o modo de manter a temperatura do sistema constante é colocá-lo em contato com um reservatório grande de calor. Sob essas condições, a probabilidade de encontrar o sistema em um dado estado de energia é dado pela distribuição de Boltzmann. Nas simulações de DM realizadas no capítulo 3, utilizamos o termostato de Nosé-Hoover [174, 175] para controlar a temperatura, o qual é um algoritmo determinístico para simulações de DM à temperatura constante. A ideia é introduzir uma variável dinâmica fictícia η , que do ponto de vista físico pode ser entendida como um termo de dissipação (atrito), que permite acelerar ou desacelerar

as partículas do sistema até que a temperatura seja igual ao valor alvo [174]. Este sistema com a variável adicional η é chamado de sistema estendido, e suas equações de movimento podem ser escritas como:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i(t) - \eta m_i \mathbf{v}_i(t) \quad (2.60)$$

$$Q \frac{d\eta(t)}{dt} = \sum_{i=1}^N m_i \frac{\mathbf{v}_i^2}{2} - \frac{3N}{2} k_B T. \quad (2.61)$$

Onde Q é uma massa fictícia (representa a massa do reservatório), T é a temperatura alvo e k_B é a constante de Boltzmann. A temperatura não é fixa para este sistema estendido, ela tende ao valor alvo estipulado. As equações de movimento (2.60, 2.61) para o termostato de Nosé-Hoover podem ser integradas através do algoritmo de Verlet (com velocidade) (subseção 2.5.1) com pequenas modificações: As quatro primeiras etapas são dadas por:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) + \left[\frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} - \eta(t) \mathbf{v}_i(t) \right] \cdot \frac{\Delta t^2}{2}, \quad (2.62)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}_i(t) + \left[\frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} - \eta(t) \mathbf{v}_i(t) \right] \frac{\Delta t}{2}. \quad (2.63)$$

Cálculo das forças em função das novas posições (via potencial):

$$\mathbf{f}_i(t) = \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(t + \Delta t)) \quad (2.64)$$

$$\eta(t + \Delta t/2) = \eta(t) + \frac{\Delta t}{2Q} \left[\sum_{i=1}^N m_i \frac{\mathbf{v}_i(t)^2}{2} - \frac{3N + 1}{2} k_B \right] \quad (2.65)$$

Após as quatro primeiras etapas, o algoritmo torna-se igual ao algoritmo de velocidade de Verlet, com as duas equações dadas abaixo:

$$\eta(t + \Delta t) = \eta(t + \Delta t/2) + \frac{\Delta t}{2Q} \left[\sum_{i=1}^N m_i \frac{\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2)^2}{2} - \frac{3N + 1}{2} k_B \right] \quad (2.66)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \frac{\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2 + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{f}_i(t + \Delta t)}{m_i})}{1 + \Delta t \eta(t + \Delta t)} \quad (2.67)$$

Após esta última etapa, um novo passo de tempo irá ser realizado, e assim por diante, até atingir a temperatura alvo. Vale lembrar que no sistema estendido o Hamiltoniano se conserva, tratando-se de um ensemble microcanônico [176], porém, no equilíbrio $\frac{\eta(t)}{dt} = 0$ o sistema recupera a forma canônica.

Resultados e Discussões

Neste Capítulo são apresentados os resultados de cálculos de parâmetros de RMN em diversos sistemas. Por questão de organização, os materiais carbonosos abordados neste capítulo foram divididos em duas seções de acordo com a respectiva organização estrutural: materiais cristalinos, compreendidos neste estudo pelo grafite, bicamada de grafeno e grafeno, cujos resultados são descritos na seção 3.1; e os materiais desordenados, representados por materiais carbonosos desordenados hidrogenados, que por sua vez são descritos na seção 3.2.

3.1 RMN de Materiais Carbonosos Cristalinos

3.1.1 Introdução

Tendo em vista os avanços obtidos no cálculo de parâmetros de RMN em materiais carbonosos e a importância de métodos que possibilitem não só o cálculo mas também a interpretação de espectros de RMN de ^{13}C , apresentamos neste trabalho cálculos de primeiros princípios que elucidam algumas questões importantes a respeito do deslocamento químico em diferentes sítios atômicos no grafeno, bicamada de grafeno e no grafite. Dada a existência de questões de convergência no grafeno, como mencionado acima, foi feita uma análise detalhada com respeito à convergên-

cia dos valores de blindagem calculados para o grafeno em relação ao mapeamento da primeira zona de Brillouin no espaço recíproco; também foram estudados os efeitos associados com a distância entre camadas e o tipo de empilhamento (AA ou AB) [97,98]. Os tensores de blindagem foram então usados para simular os padrões de pó de cada sistema, os quais foram comparados com espectros experimentais de RMN de ^{13}C obtidos para materiais carbonosos previamente reportados na literatura.

3.1.2 Detalhes Computacionais

Os cálculos de DFT foram realizados usando o método GIPAW como implementado na versão 5.1 do pacote *Quantum Espresso* (QE) [15], além disso, foram empregados: o funcional de troca e correlação GGA-PBE [177]; os pseudopotenciais de norma conservada de *Troullier-Martins* [147], o qual descreve a interação entre os elétrons de caroço e valência; a correção de Grimme et al. [178], um método semiempírico para as interações de van der Waals. Todas as estruturas foram relaxadas de forma que as forças de *Hellmann-Feynman* fossem menores que $0,01 \text{ eV}/\text{Å}$. A energia de corte usada foi de 1088 eV ($80,0 \text{ Ry}$), este parâmetro é um delimitador para as expansões em ondas planas, portanto, quanto maior for a energia de corte, maior é o número de ondas planas expandidas, isto aumenta o tempo computacional, porém este valor foi encontrado através de um teste de otimização, logo, mantêve-se o equilíbrio entre custo computacional *versus* acurácia.

Os sistemas estudados foram o grafeno, a bicamada de grafeno com empilhamentos AA e AB e grafite (também AA e AB) [97,98]. No caso do grafeno e da bicamada de grafeno, foi usada uma região de vácuo de $15,0\text{Å}$ na direção perpendicular as camadas, isto foi feito para evitar interações entre os sistemas e suas respectivas imagens periódicas. O parâmetro de rede obtido para o grafeno no cálculo de relaxação da estrutura foi de $2,46 \text{ Å}$, este valor está em conformidade com resultados anteriores, tanto experimentais [179], quanto teóricos (DFT) [20]. A

integração na zona de *Brillouin* foi realizada usando uma malha de pontos k do tipo $k \times k \times 1$, na qual o valor de k foi variado juntamente com o tamanho da supercélula afim de investigar a convergência dos parâmetros de RMN calculados. Dos testes de convergência, a supercélula com 18 átomos e malha de pontos k $20 \times 20 \times 1$ foi adotada para o grafeno; nos outros sistemas uma única célula unitária foi suficiente, de modo que as malhas necessárias à convergência para a bicamada de grafeno AA e AB foram $35 \times 35 \times 1$ e $25 \times 25 \times 1$ respectivamente, no caso do grafite a malha $30 \times 30 \times 1$ foi suficiente para ambos os tipos de empilhamento. Nos cálculos não foram levados em conta nenhuma correção devido à forma geométrica e aos efeitos de susceptibilidade magnética, devido ao fato destes efeitos serem significantes apenas em amostras orientadas (textura, anisotropia), o que não é o caso das amostras estudadas experimentalmente neste trabalho.

Usando o método GIPAW, os tensores de blindagem de ^{13}C das estruturas relaxadas foram calculados para cada sítio atômico. Partindo das componentes calculadas do tensor de blindagem (σ_{ij}) em seu sistema de eixos principais (sistema no qual a matriz do tensor $[\sigma]$ é diagonal), ordenado da forma $\sigma_{11} \leq \sigma_{22} \leq \sigma_{33}$, os parâmetros de blindagem isotrópica (σ_{iso}), *span* (Ω) e *skew* (κ) foram computados como segue [180,181]:

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}), \quad (3.1)$$

$$\Omega = \sigma_{33} - \sigma_{11}, \quad (3.2)$$

$$\kappa = \frac{3(\sigma_{iso} - \sigma_{22})}{\Omega}. \quad (3.3)$$

A blindagem isotrópica define a posição média da linha associada com um dado sítio; em líquidos e gases, esta é a única componente do tensor de blindagem que sobrevive devido a alta mobilidade molecular. O parâmetro Ω definido na Equação

3.2 corresponde à largura total do padrão de pó observado experimentalmente, enquanto o parâmetro κ (Eq. 3.3) reflete o quanto o arranjo local em torno do núcleo desvia-se da assimetria axial: $\kappa = \pm 1$ para a simetria axial (+1 prolata e -1 oblata); $\kappa = 0$ para um sítio com σ_{22} igual a média entre σ_{11} e σ_{33} [180]. As definições apresentadas acima para os parâmetros *span* e *skew* são relacionadas a anisotropia e assimetria do tensor de blindagem, estes parâmetros são empregados em outras convenções usuais para a blindagem [180, 181].

É comum que resultados teóricos sejam diretamente validados via comparação direta com resultados experimentais. Desta forma, faz-se necessário converter os valores calculados de blindagem em *deslocamentos químicos*, o que significa que um composto químico conveniente deve ser escolhido como uma referência padrão para definir a escala de deslocamentos químicos [50, 181]. Como discutido em estudos anteriores [41, 44, 56], o benzeno é uma referência intermediária apropriada para o cálculo dos deslocamentos químicos em materiais carbonosos, uma vez que, espera-se que a similaridade eletrônica entre o sistema estudado e a molécula de referência leve ao cancelamento de erros sistemáticos presentes nos cálculos. Seguindo esta abordagem, a molécula de benzeno isolada no vácuo foi escolhida como uma referência intermediária, com os deslocamentos químicos calculados da forma a seguir:

$$\delta_{G/TMS} = -[\sigma_G - \sigma_{Benzeno}^{iso}] + \sigma_{Benzeno/TMS} \quad (3.4)$$

Nesta expressão, σ_G e $\sigma_{Benzeno}^{iso}$ correspondem aos parâmetros calculados de blindagem para um dado sistema e para a molécula isolada de benzeno, respectivamente; o parâmetro $\delta_{Benzeno/TMS}$ é o deslocamento químico experimental do benzeno (na fase gasosa) com respeito ao líquido tetrametilsilano (TMS), o qual é uma referência muito usada em RMN de carbono. O valor experimental do deslocamento químico do benzeno (^{13}C) adotado neste trabalho foi $\delta_{Benzeno/TMS} = 126,9 \text{ ppm}$, enquanto o

valor calculado para a blindagem do mesmo foi $\sigma_{\text{Benzeno}}^{\text{iso}} = 38,8 \text{ ppm}$; usando estes valores numéricos na equação 3.4, todos os valores de blindagem calculados foram convertidos em deslocamentos químicos (com respeito ao TMS), assim foi possível comparar diretamente os parâmetros de espectros experimentais com os calculados.

3.1.3 Resultados e Discussões

3.1.3.1 Cálculos DFT - Grafeno puro e questões de convergência

Os cálculos de DFT foram feitos para o grafeno puro usando supercélulas de tamanhos diferentes e variando apropriadamente a malha de pontos- k . Em uma monocamada de grafeno puro e sem defeitos, todos os átomos de carbono são quimicamente equivalentes, deste modo, os cálculos produzem um único tensor de blindagem para todos os sítios da folha de grafeno. Na Figura 3.1 é mostrado como as blindagens calculadas de ^{13}C (σ_{iso}) variam como uma função do número de pontos- k na primeira zona de *Brillouin* para os diferentes tamanhos de supercélula. Para cada supercélula, o valor de σ_{iso} foi calculado aumentando o número de pontos- k até que a convergência fosse então atingida.

Como pode ser notado na Figura 3.1 as oscilações dos valores de σ_{iso} observadas para valores pequenos de k tornam-se menores à medida que o tamanho da supercélula é aumentado. Como esperado, a convergência é mais rápida para supercélulas maiores. Usando uma supercélula 3×3 não há oscilações significantes para $k = 20$, ou seja quando a malha de pontos- k é igual a $20 \times 20 \times 1$, por esta razão, a supercélula de 18 átomos (3×3) foi escolhida neste trabalho como tendo valores convergidos de σ_{iso} .

Como mencionado anteriormente, um forte comportamento oscilatório ao passo em que k é aumentado foi previamente reportado [58], de modo similar ao que foi observado para nanotubos de carbono semimetálicos [44]. Entretanto, os resultados aqui apresentados claramente indicam que a convergência pode ser al-

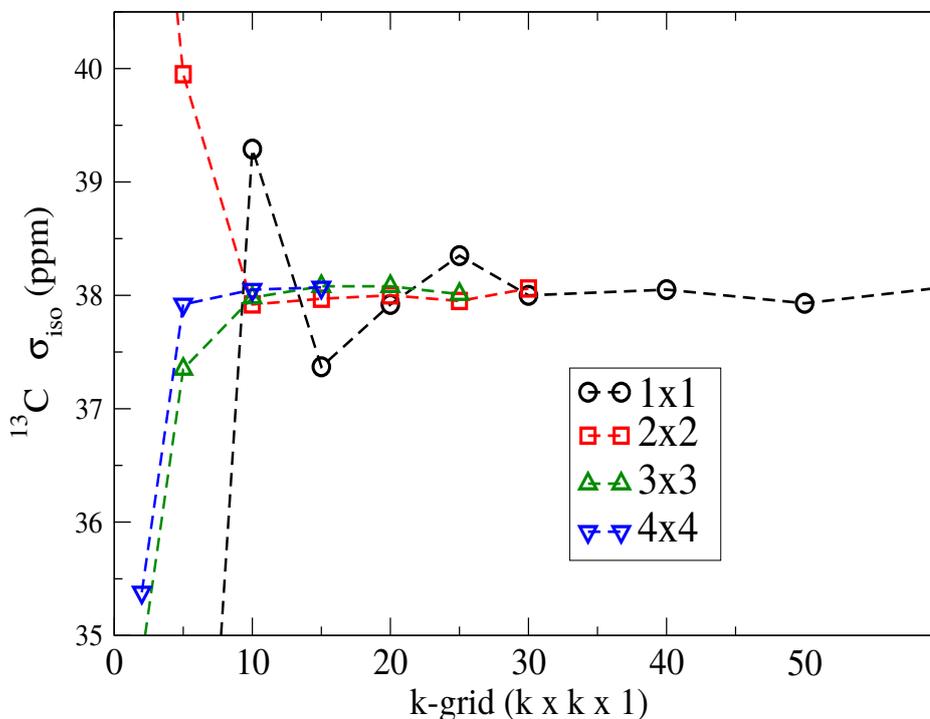


Figura 3.1. Blindagem isotrópica de ^{13}C no grafeno como uma função de k para diferentes tamanhos de supercélula. Linhas tracejadas são guias.

cançada satisfatoriamente com um número moderado de pontos- k desde que seja empregada uma supercélula razoavelmente grande. Assim, estes resultados mostram de maneira concisa que o cálculo do tensor de blindagem de carbono no grafeno empregando condições periódicas de contorno é de fato factível, demonstrando boa concordância com estudos previamente reportados [39, 57]; portanto, os cálculos via DFT de parâmetros de RMN em sistemas baseados no grafeno não são restritos apenas a sistemas finitos (clusters).

A Tabela 3.1 apresenta os valores convergidos das componentes do tensor de blindagem de ^{13}C para o grafeno juntamente com os resultados obtidos para os demais sistemas analisados neste estudo, os quais são discutidos posteriormente. A partir destes resultados os valores de deslocamento químico δ_{iso} , $span$ e $skew$ foram

calculados usando as fórmulas das Equações 3.1, 3.2, 3.3. Estes valores são mostrados na Tabela 3.2, onde outros resultados teóricos e experimentais da literatura também são apresentados para efeito de comparação.

Tabela 3.1. Componentes calculadas dos tensores de blindagem dos sistemas estudados neste trabalho

sistema	σ_{11} (ppm)	σ_{22} (ppm)	σ_{33} (ppm)	σ_{iso} (ppm)
monocamada de grafeno	-20,1	-20,1	154,4	38,1
bicamada de grafeno (empilhamento AA)	-28,1	-28,1	156,9	33,6
bicamada de grafeno (empilhamento AB) – sítio C1	-18,6	-18,6	155,9	39,6
bicamada de grafeno (empilhamento AB) – sítio C2	-23,9	-23,9	154,9	35,7
grafite (empilhamento AA)	-29,5	-29,5	156,3	32,5
grafite (empilhamento AB) – sítio C1	-20,4	-20,4	156,5	38,6
grafite (empilhamento AB) – sítio C2	-35,0	-35,0	153,9	28,0

O valor convergido de σ_{iso} de ^{13}C para o grafeno é 38,1 ppm para todos os tamanhos de supercélula (Veja na Tabela 3.1 e na Figura 3.1). Em relação ao deslocamento químico, usando a Equação 3.4 obteve-se um valor de $\delta_{iso} = 127,6$ ppm, o qual está de acordo com os valores calculados por Lai et al. [57] (127,4 ppm) e Skachkov et al. [182] (127,1 ppm), porém nosso resultado é cerca de 10 ppm maior que o encontrado por Thonhauser et al. [39].

Atualmente não existem resultados experimentais de RMN obtidos diretamente da monocamada de grafeno, o que é compreensível devido à pequena sensibilidade de RMN de ^{13}C e das dificuldades com o aparato experimental exigido para tais experimentos. Por outro lado, existem dados experimentais de RMN de ^{13}C reportados para materiais de certa forma similares aos grafeno, como o óxido de grafeno reduzido (rGO - do inglês *reduced graphene oxide*), o qual é composto

ⁱOs parâmetros informados são a blindagem isotrópica em relação ao TMS (σ_{iso}) e o *span* (Ω); o valor do *skew* $\kappa = \pm 1$ foi encontrado para todos os materiais investigados neste trabalho, como esperado para sistemas com simetria axial em torno do eixo perpendicular aos planos do grafeno (conhecido como eixo c no caso do grafite).

ⁱⁱn.d = não determinado

Tabela 3.2. Sumário de parâmetros de blindagem calculados e derivados de experimentos de RMN de ^{13}C para os sistemas estudados neste trabalho ⁱ

sistema	σ_{iso} (ppm)	Ω (ppm)	referência	observações
monocamada de grafeno	127,6	174,5	este trabalho	cálculo DFT
	127,4	n.d ⁱⁱ	[57]	cálculo DFT
	118,0	n.d	[39]	cálculo DFT
	127,1	n.d	[182]	cálculo DFT
	117	n.d	[183]	resultado experimental obtido para o óxido de grafeno reduzido
	123	n.d	[184]	resultado experimental obtido para o óxido de grafeno reduzido
	122, 119	n.d	[185]	resultado experimental obtido para o óxido de grafeno reduzido após dois estágios de tratamentos químicos
	118	n.d	[186]	resultado experimental obtido para o óxido de grafeno reduzido
	122	n.d	[187]	resultado experimental obtido para o óxido de grafeno reduzido
	128	n.d	[51]	resultado derivado indiretamente de experimentos com uma esfera de HOPG
bicamada de grafeno (empilhamento AA)	132,1	185,0	este trabalho	cálculo DFT
bicamada de grafeno (empilhamento AB) – sítio C1	126,1	174,5	este trabalho	cálculo DFT
bicamada de grafeno (empilhamento AB) – sítio C2	130	178,8	este trabalho	cálculo DFT
grafite (empilhamento AA)	133,3	185,8	este trabalho	cálculo DFT
grafite (empilhamento AB) – sítio C1	127,2	177,0	este trabalho	cálculo DFT
grafite (empilhamento AB) – sítio C2	137,8	188,9	este trabalho	cálculo DFT
grafite (empilhamento AB) – sítio C1	124,3	n.d	[39]	cálculo DFT
grafite (empilhamento AB) – sítio C2	134,9	n.d	[39]	cálculo DFT
grafite	119	178	[188]	Experimento de RMN de ^{13}C (estático)
grafite	119,5	180,8	[189]	Experimento de RMN de ^{13}C (estático)
grafite moído	121(2)	173(5)	este trabalho	Experimento de RMN de ^{13}C (estático)
carbonos sp^2 da fuligem de fulereno	162(2)	183(5)	este trabalho	Experimento de RMN de ^{13}C (estático)

por várias folhas de grafeno corrugadas e aleatoriamente dispostas [183]. Os espectros de RMN de ^{13}C destas amostras de rGO geralmente exibem uma linha larga atribuída a casbonos sp^2 , com valores médios reportados dentro do intervalo 117 – 123 ppm (Veja a Tabela 3.2) [182, 184–187]. Outra evidência indireta para as características da blindagem do grafeno é notada ao analisar os resultados de RMN de ^{13}C para uma esfera de grafite pirolítico altamente orientado (*highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)*) [190]. Aplicando uma correção semi-empírica devido aos efeitos macroscópicos associados com a susceptibilidade magnética do grafite, a qual possui uma forte anisotropia, o valor $\delta_{iso} = 128$ ppm foi então determinado para uma

monocamada de grafeno [51,190]. Estes valores experimentais estão razoavelmente de acordo com o valor de deslocamento químico para uma única folha de grafeno reportado neste estudo.

Os valores calculados para os parâmetros *span* e *skew* foram, respectivamente, 174,5 ppm e +1 (Tabela 3.2). Como esperado, o valor do parâmetro *skew* é perfeitamente consistente com a simetria axial em torno do eixo perpendicular ao plano do grafeno. Este resultado é comum a todos os sistemas carbonosos estudados neste trabalho (ou seja, $\sigma_{11} = \sigma_{22}$) para todos os sistemas, veja na Tabela 3.1). Até onde sabemos, não há nenhum estudo aplicando DFT que reporte o valor dos parâmetros CSAⁱⁱⁱ da blindagem magnética do grafeno. Por outro lado, cálculos teóricos do *span* realizados para *clusters* de anéis aromáticos concêntricos produziram valores se aproximando de uma limite aproximadamente igual a 200 ppm enquanto o tamanho do *cluster* era aumentado [58]. Resultados similares de *span* foram obtidos em cálculos envolvendo sistemas aromáticos policíclicos de diferentes tamanhos [60,61]. O *span* calculado em nosso trabalho é também comparável à estimativa experimental que resultou em 163(5) ppm para um plano de grafeno (esta estimativa foi derivada dos resultados experimentais de RMN obtidos em amostras de HOPG [51,190]) e com o valor de 170 ppm extraído diretamente do óxido de grafeno reduzido [187].

3.1.3.2 Cálculos DFT - Bicamada de grafeno

Após o método DFT-GIPAW ter se mostrado apropriado para o cálculo da blindagem magnética de ¹³C no grafeno, foram realizados cálculos com a bicamada de grafeno a fim de investigar a influência das interações entre as camadas nos parâmetros de blindagem. Foram considerados dois tipos diferentes de empilhamento, AA e AB (visto na seção 1.6 do capítulo 1). Os valores de distâncias interplanares obtidos após a relaxação estrutural foram iguais a 3,52 Å e 3,25 Å para os empilhamentos

ⁱⁱⁱEste parâmetro de anisotropia da blindagem é muito usado em RMN de sólidos, no inglês é chamado de chemical shift anisotropy (CSA))

tos AA e AB respectivamente, valores que são comparáveis à distância interplanar observada no grafite (3,34 – 3,35 Å, dependendo da temperatura) e com cálculos realizados para bicamadas de grafeno [191–193].

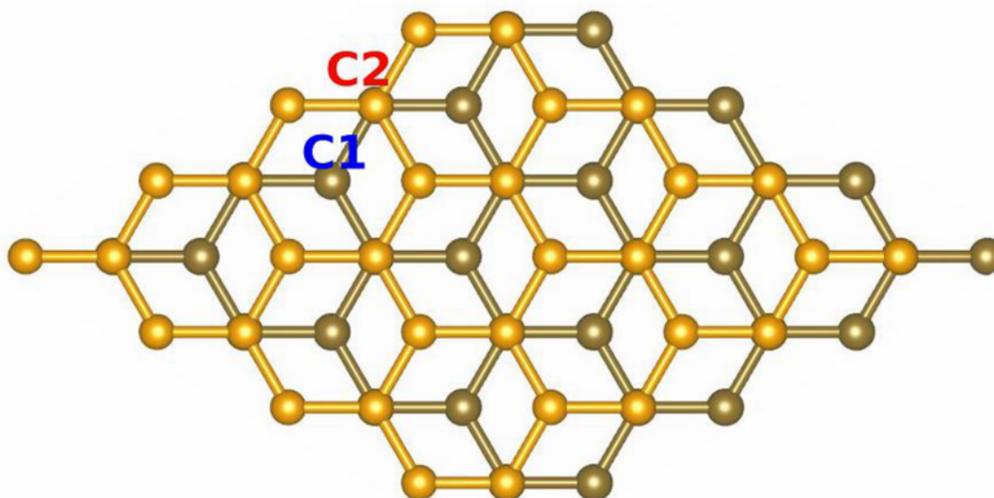


Figura 3.2. Bicamada de grafeno com empilhamento do tipo AB. Os dois tipos distintos de sítios C1 e C2 são indicados

As componentes do tensor de blindagem do ^{13}C foram então calculadas para os empilhamentos AA e AB e os resultados são mostrados nas Tabelas 3.1 e 3.2. A partir destes dados, os espectros de RMN de ^{13}C foram simulados e estão apresentados na Figura 3.3, que também inclui os espectros obtidos para a monocamada de grafeno e para o grafite, os quais serão discutidos depois. É possível distinguir 2 sítios distintos no caso AB: sítios C1 cujos átomos estão exatamente abaixo do centro dos anéis da camada adjacente; sítios C2 correspondendo aos átomos alinhados com outros átomos da camada adjacente (Figura 3.2).

Os resultados encontrados para o deslocamento químico e o *span* na bicamada de empilhamento AA ($\delta_{iso} = 132,1 \text{ ppm}$ e $\Omega = 185,0 \text{ ppm}$) são maiores que os valores encontrados para a monocamada (Tabela 3.2), indicando que as interações entre as camadas desempenham um papel importante. Analisando as blindagens obtidas para a bicamada de grafeno AB, observou-se uma diferença de cerca de 4 ppm entre

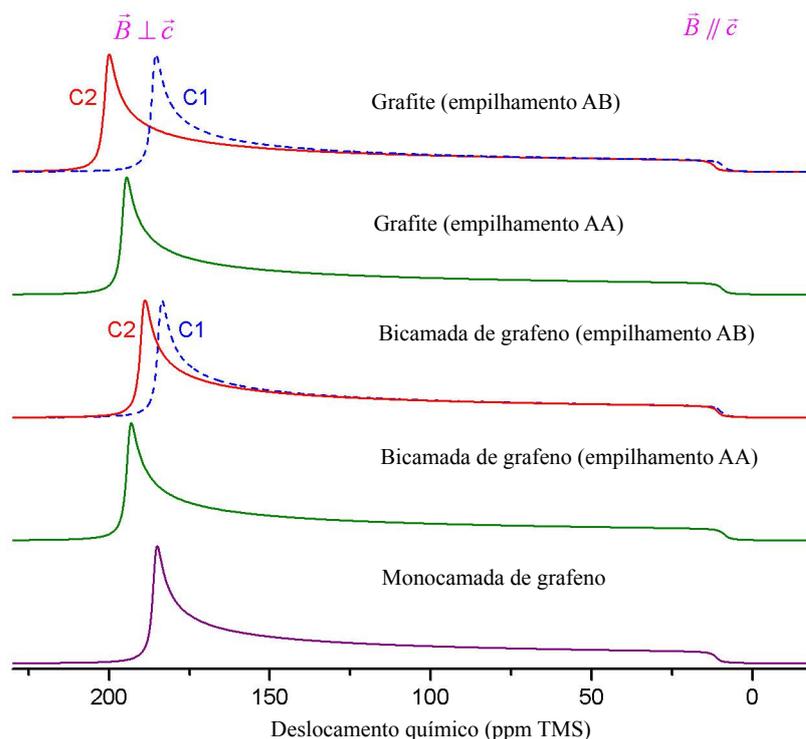


Figura 3.3. Espectros simulados de RMN de ^{13}C (padrões de pó) da monocamada de grafeno, bicamadas (AA e AB) e grafite (AA e AB), construídos a partir dos resultados dos cálculos de DFT. A orientação da aplicação do campo também é indicada, podendo ser paralela ou perpendicular ao eixo c da estrutura hexagonal do grafite.

os sítios C1 e C2, com o sítio C1 apresentando os parâmetros σ_{iso} e $span$ próximos aos valores obtidos para a monocamada de grafeno. Por outro lado, os valores numéricos correspondentes ao sítio C2 na bicamada AB são comparáveis àqueles encontrados para a bicamada AA, o que é compreensível, devido a proximidade entre os átomos de carbono nos dois casos. Vale a pena observar, no caso da bicamada AB, que a diferença entre as blindagens associados com os sítios C1 e C2 é maior para as componentes σ_{11} e σ_{22} ($\sim 5\text{ ppm}$ no plano perpendicular a c) do que entre as componentes σ_{33} ($\sim 1\text{ ppm}$), como mostrado na Tabela 3.1, por este motivo, a aplicação de um campo magnético paralelo ao eixo c fornece uma resposta magnética mais intensa do que a aplicação do mesmo campo paralelo a c (veja na Figura 3.3),

consequentemente, a distinção entre estes sítios é observada com maior clareza em altas frequências (deslocamentos químicos próximos de 200 *ppm*) dos espectros simulados na Figura 3.3.

3.1.3.3 Cálculos DFT - Grafite

As duas possibilidades de empilhamentos AA e AB também foram consideradas para a estrutura tridimensional do grafite. O empilhamento AA dá origem a uma estrutura hexagonal simples, enquanto o empilhamento AB (Figura 3.2) corresponde ao que é observado experimentalmente (estrutura Bernal) [98]. As distâncias de equilíbrio interplanares encontradas, iguais a 3,47 *ppm* e 3,22 *ppm* para os empilhamentos AA e AB, respectivamente, estão de acordo com resultados experimentais e teóricos previamente reportados [98, 179, 191, 194].

As componentes dos tensores de blindagem de ^{13}C no grafite (AA e AB) são mostradas na Tabela 3.1, enquanto os parâmetros de deslocamentos químico constam na Tabela 3.2 e os espectros simulados estão apresentados na Figura 3.3. De maneira similar ao que foi discutido no caso das bicamadas de grafeno, pode-se observar a partir dos espectros simulados que existe uma diferença significativa (~ 15 *ppm*) entre as componentes no plano dos tensores de blindagem ($\sigma_{11} = \sigma_{22}$) dos sítios C1 e C2, enquanto as componentes fora do plano (σ_{33}) diferem menos (~ 3 *ppm*) para os mesmos sítios. Estes resultados mostram que os cristalitos cujos planos de grafeno estão orientados paralelamente ao campo magnético apresentam maior sensibilidade ao tipo de empilhamento (em termos do efeito da blindagem nos núcleos de ^{13}C), de modo que em alta frequência, observa-se uma diferença significativa ($\sim 185 - 200$ *ppm*) nos padrões de pó da Figura 3.3. De maneira inversa, os deslocamentos químicos são mais próximos quando os planos de grafeno do cristalitos estão orientados perpendicularmente ao campo magnético (9 - 12 *ppm*). Como esperado, os deslocamentos químicos associados aos sítios C2 encontram-se bem próximos dos valores observados para todos os sítios do grafite com empilhamento AA.

A fim de investigar a influência das interações entre as camadas no grafite com empilhamento AB nos deslocamentos químicos, cálculos de DFT foram realizados variando-se a distância interplanar e mantendo fixas as posições dos átomos em cada camada. A relaxação eletrônica foi feita para cada distância interplanar, determinando assim os tensores de blindagem para o grafite com diferentes distâncias interplanares. A Figura 3.4 mostra como os deslocamentos químicos isotrópicos dos sítios C1 e C2 do grafite variam em função da distância interplanar. Nota-se que para pequenas distâncias interplanares os valores dos deslocamentos químicos referentes aos sítios C1 e C2 são significativamente distintos, observando-se uma diferença de cerca de 10 ppm para a distância de equilíbrio de 3.22 Å (indicada pela linha vertical tracejada na Figura 3.4). Além disso, esta diferença cresce indefinidamente à medida que a distância interplanar é reduzida. Por outro lado, quando a distância interplanar é maior que cerca de 5 Å, os deslocamentos químicos de C1 e C2 tornam-se indistinguíveis de tal maneira que convergem para o mesmo valor da monocamada de grafeno (indicada pela linha horizontal tracejada na Figura 3.4) quando a distância interplanar é maior que 14 Å aproximadamente. Este comportamento pode ser interpretado qualitativamente em termos da interação de van der Waals entre as camadas e da sobreposição de orbitais π de camadas adjacentes, as quais são as principais interações que determinam a distância de equilíbrio e o tipo de empilhamento no grafite e na bicamada de grafeno [191–193]. De fato, cálculos anteriores [193] mostraram que a energia total da bicamada de grafeno com empilhamento AB muda pouco quando a distância de separação das camadas é superior a cerca de 5 Å, o qual é próximo ao valor a partir do qual os deslocamentos químicos dos sítios C1 e C2, observados no presente trabalho, são indistinguíveis. O mesmo trabalho [193] estabeleceu o valor de 6,9 Å como o espaçamento crítico, acima do qual a interação entre camadas é desprezível na bicamada de grafeno. Entretanto, é pertinente notar aqui que os valores do deslocamento químico correspondendo à monocamada de grafeno foram atingidos pelos sítios C1 e C2 somente quando a dis-

tância entre as camadas é relativamente maior que este valor crítico. Veja na Figura 3.4 como os valores se aproximam da linha horizontal (monocamada de grafeno) longe da distância crítica.

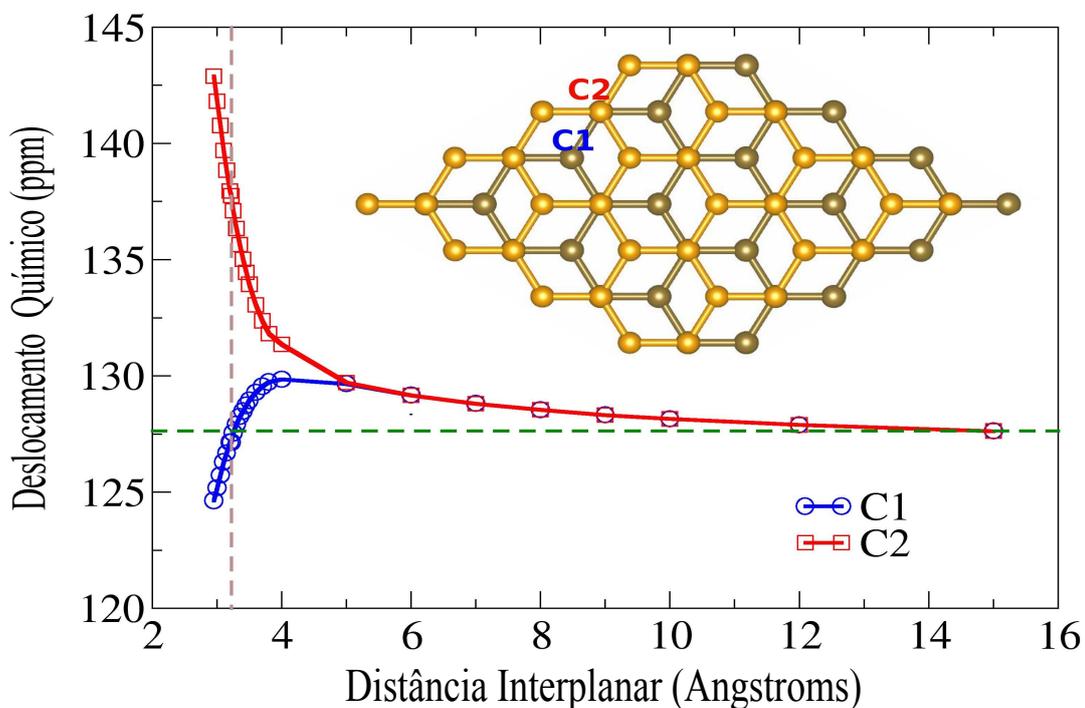


Figura 3.4. Variação dos deslocamentos químicos relativos aos sítios C1 e C2 da estrutura do grafite (empilhamento AB) em função da distância interplanar. A linha tracejada horizontal indica o valor obtido para a monocamada de grafeno; a linha tracejada vertical indica o valor calculado de equilíbrio da distância interplanar no grafite AB.

3.1.3.4 Comparação com Resultados Experimentais

Como mencionado acima no decorrer do texto, de acordo com o conhecimento do autor não há resultados experimentais de RMN de ^{13}C obtidos diretamente tanto na monocamada quanto na bicamada de grafeno. No caso do grafite, a tarefa de encontrar resultados experimentais de RMN de ^{13}C que possam ser adequadamente comparados com predições de cálculos teóricos não é fácil. Tal dificuldade se deve à ocorrência de campos magnéticos internos cuja magnitude pode ser grande o

suficiente para provocar alterações nos sinais de RMN em amostras macroscópicas devido à forte anisotropia da susceptibilidade magnética do grafite.

Nos dois estudos mais detalhados lidando com experimentos de RMN de ^{13}C em amostras orientadas (HOPG) [190, 195], a distinção entre os sítios C1 e C2 foi observada somente quando a amostra foi orientada de maneira que o campo magnético estivesse perpendicular em relação ao camadas de grafeno; um dubleto foi observado para esta orientação, com uma separação nos deslocamentos químicos de cerca de 40 *ppm*, enquanto um singlete foi detectado quando o campo magnético foi orientado paralelamente as camadas de grafeno. Contudo, se por um lado, o deslocamento químico do singlete correspondendo a orientação paralela foi perto de 200 *ppm* (portanto, em boa concordância com o trabalho aqui apresentado, como mostra a Figura 3.3), por outro lado, o dubleto aparece extremamente deslocado para baixas frequências, alcançando valores em torno de -300 ou -380 *ppm* para as amostras orientadas com as formas elipsoidal [195] ou esférica [190], respectivamente. A razão para este grande deslocamento está relacionada com a forte anisotropia da susceptibilidade diamagnética do grafite, a qual introduz fortes campos magnéticos (campos desmagnetizantes e campos de Lorentz) dentro da amostra. Estes campos internos dependem da forma geométrica da amostra e afetam significativamente os deslocamentos químicos observados experimentalmente [51, 190, 195]. Levando em conta estes campos adicionais e aplicando as correções apropriadas, os valores esperados de blindagem da monocamada de grafeno (isto é, sem os efeitos relacionados a susceptibilidade magnética) podem ser determinados, como indicado na Tabela 3.2 [51]. Desta forma, não é possível fazer a comparação direta entre os cálculos do presente trabalho e os resultados experimentais obtidos para as amostras orientadas. Além disso, vale a pena observar que a magnitude da diferença entre os deslocamentos químicos dos sítios C1 e C2 no grafite aqui observados é muito menor que os valores observados para as amostras orientadas. De fato, é esperado que o maior alargamento presente nos espectros das amostras de grafite não orientadas torne

difícil a detecção direta das diferenças dos deslocamentos químicos associados com dois sítios não equivalentes na estrutura do grafite, o que pode explicar porque esta diferença não é usualmente observada em experimentos de RMN de ^{13}C realizados com amostras gráficas. [50–52, 54, 188, 189, 196–199].

Existem poucos exemplos bem documentados dos padrões de pó (do grafite e materiais gráficos) obtidos de experimentos de RMN de ^{13}C . Como indicado na Figura 3.1, Rngesing e colaboradores obtiveram $\delta_{iso} = 119 \text{ ppm}$ e $\Omega = 178 \text{ ppm}$ usando amostras orientadas (HOPG), porém não foram fornecidos detalhes sobre a forma geométrica da amostra [188]. Em um estudo tratando com negros de fumo, Darmstadt et al. determinaram os valores de $\delta_{iso} = 119,5 \text{ ppm}$ e $\Omega = 180,8 \text{ ppm}$ para o pó de grafite por meio de simulação espectral considerando um padrão de pó CSA (*Chemical shift anisotropy*) [189]. O deslocamento químico isotrópico também pode ser obtido em experimentos realizados com rotação de ângulo mágico (*Magic Angle Spinning* - MAS) – um experimento de RMN MAS ^{13}C usando pó de grafite resultou em um espectro mal definido e muito largo, com o máximo em torno de 112 ppm [198].

Os efeitos da susceptibilidade encontrados no grafite podem ser reduzidos por meio de dopagem de boro, a qual promove uma mudança no nível de Fermi e uma diminuição da componente da susceptibilidade magnética correspondendo ao campo magnético paralelo ao eixo c [51]. Neste contexto, uma amostra de grafite com dopagem de boro (0,54 % atômica) produziu valores de $\sigma_{iso} = 128 \text{ ppm}$ e $\Omega = 155 \text{ ppm}$, portanto, em bom acordo com o que é esperado para a monocamada de grafeno (veja a Tabela 3.1).

Outra forma de reduzir os efeitos da susceptibilidade magnética se dá através da introdução de defeitos que mudam a estrutura e reduzem a forte anisotropia da susceptibilidade magnética típica de materiais gráficos. Desta maneira, materiais carbonosos contendo átomos de carbono com hibridização sp^2 e com baixa cristalinidade são bons candidatos para experimentos de RMN visando determinar os

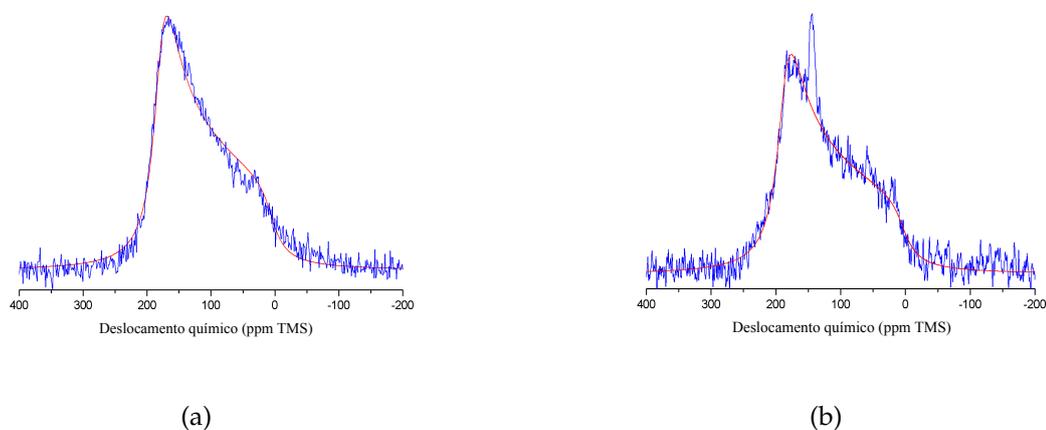


Figura 3.5. Espectros experimentais de RMN de ^{13}C de amostras moídas de grafite (a) e fulereno de fuligem (b) obtidos para amostras estáticas. Padrões de pó CSA obtidos pelo ajuste espectral são também obtidos para cada caso. O pico estreito em b, o qual não foi incluído no ajuste, é devido a rápida rotação das moléculas de fulereno C_{60} . (Referência [200])

parâmetros de blindagem associados com estruturas localmente grafênicas. Carvão Vegetal [196], negro de fumo [189], e fuligem [197, 199] são alguns exemplos de materiais para os quais espectros de RMN de ^{13}C foram reportados, exibindo padrões de pó (CSA) característicos de materiais baseados no grafeno. A Figura 3.5 apresenta dois exemplos de espectros experimentais de RMN de ^{13}C para materiais deste tipo [200], incluindo uma amostra de grafite moído (na Figura 3.5-a) e uma amostra de negro de fulereno (Figura 3.5-b); os parâmetros obtidos pelos ajustes espectrais são dados na Tabela 3.1. No caso do grafite, a moagem em tempos moderados causa o surgimento de defeitos estruturais e a redução dos tamanhos do cristalitos, levando a uma diminuição dos efeitos associados com a circulação de elétrons através das camadas grafênicas [54]. Como resultado, o padrão de pó de RMN de ^{13}C obtido para o grafite moído é um pouco mais estreito e o deslocamento químico isotrópico é deslocado para frequências mais altas em comparação com os resultados previamente reportados para o grafite [188, 189]. Para o fulereno de fuligem, o espectro exibe um deslocamento químico similar e um *span* ligeiramente maior. Observa-se

também uma linha estreita em 144 *ppm*, que corresponde ao sinal devido às moléculas de C₆₀ que rotacionam com rapidez [197, 199], as quais possuem mobilidade suficiente para causar um estreitamento do padrão de pó por rápido movimento molecular. Em ambos espectros, a alta frequência (perto de 200 *ppm* e associada com cristalitos orientados de maneira que o campo magnético é perpendicular ao eixo c) é melhor definida que o outro extremo do padrão de pó (perto de 0 *ppm* e associada com cristalitos orientados com o campo magnético paralelo ao eixo c). O ajuste do espectro tem sempre maior acurácia perto de altas frequências. Por outro lado, assim como em outros materiais carbonosos, de maneira geral em baixas frequências é um pouco larga e mal definida devida aos efeitos da susceptibilidade magnética residual, que causa uma distribuição dos deslocamentos químicos e pode até impedir que a distribuição das orientações dos cristalitos seja completamente aleatória quando a amostra é colocada na presença dos fortes campos magnéticos usados nos experimentos de RNM de ¹³C no estado sólido.

Estas características podem ser qualitativamente comparadas com os padrões de pó de RMN de ¹³C descritos acima. Uma comparação dos espectros experimentais dos materiais carbonosos aqui analisados (Figura 3.5) com os espectros simulados construídos teoricamente a partir dos resultados dos cálculos de DFT para os sistemas baseados no grafeno (Figura 3.3) mostra que há uma conformidade razoável em termos das características gerais espectrais – forma dos padrões de pó, deslocamentos químicos isotrópicos, posição aproximada dos picos). É também notória, a boa concordância entre os deslocamentos químicos calculados e os valores experimentais para o caso em que os cristalitos estão orientados com o campo magnético paralelo às camadas grafênicas, ou seja, perpendicular ao eixo c, o qual corresponde à altas frequências nos padrões de pó. Para todos os sistemas estudados teoricamente, o valor do deslocamento químico obtido das componentes planares do tensor de blindagem ($\sigma_{11} = \sigma_{22}$) permanecem dentro do intervalo 185 – 200 *ppm*, o que concorda razoavelmente bem com os valores obtidos pelo ajuste do espectro de RMN

obtido para o fulereno de fuligem ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 187 \text{ ppm}$) e com o grafite moído ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 179 \text{ ppm}$).

Observando o espectro calculado na Figura 3.3 fica evidente que a distinção entre os dois sítios estruturalmente não equivalentes no grafite AB (devido ao empilhamento AB) é mais visível em altas frequências dos espectros, apesar destas diferenças não serem observadas nos padrões de pó experimentais comumente reportados para os materiais carbonosos, incluindo os da Figura 3.5, estes devem ser supostamente formados pela superposição de contribuições oriundas de planos de grafeno contendo defeitos estruturais e agregados de maneira turbostrática [50].

3.2 RMN de Materiais Carbonosos Desordenados

3.2.1 Introdução

As propriedades de RMN de sistemas contendo milhares de átomos – que é o caso de modelos atomísticos derivados de cálculos com DM – não podem ser diretamente previstas por cálculos DFT, os quais lidam com quantidades não maiores que poucas centenas de átomos [201, 202]. Neste sentido, nesta seção utilizamos DM para produzir modelos de tamanhos relativamente pequenos (do ponto de vista da DM) e então realizamos cálculos de DFT para prever propriedades de RMN destes modelos – com a finalidade de determinar as características espectrais de RMN associadas com diferentes tipos de ambientes químicos presentes nos modelos atomísticos. Mais especificamente, este trabalho descreve os cálculos dos deslocamentos químicos de carbonos desordenados hidrogenados com diferentes razões H/C, usando uma combinação de simulações de DM e DFT. As simulações de DM foram empregadas para produzir os modelos estruturais do carbonos desordenados hidrogenados. A partir destas simulações, foram determinadas as PDFs e as frações de átomos de carbono exibindo hibridizações sp , sp^2 e sp^3 para cada modelo estrutural. Os cálculos DFT foram então realizados a fim de determinar os tensores de blindagem de RMN de ^{13}C para cada sítio atômico. Estas grandezas foram associadas aos tipos de hibridizações e com as razões H/C. Os resultados obtidos nos cálculos foram analisados considerando os valores das razões H/C para cada sistema e foram confrontados com resultados experimentais disponíveis na literatura para sistemas com composições químicas similares.

3.2.2 Detalhes Computacionais

3.2.2.1 Produção dos modelos atomísticos – Simulações com DM

Os modelos atomísticos dos carbonos desordenados contendo H foram produzidos usando o método de liquid quench da DM e o potencial reativo ReaxFF (chamado de ReaxFF_{C-2013}) [122], o qual descreve a química e a dinâmica de carbonos na fase condensada com maior acurácia em relação as suas versões anteriores [121, 172]. A fim de maximizar o número de ligações entre os átomos de H e C, as interações atrativas H-H foram "desligadas" – fazendo o valor do parâmetro de energia de dissociação (D_e) igual a zero no potencial ReaxFF (veja detalhes nas referências [121, 122, 172]). No método *liquid quench*, um líquido com uma densidade apropriada é primeiramente equilibrado à alta temperatura através da fusão de um cristal com célula cúbica simples de lado L e com os átomos de C e H dispostos aleatoriamente nos sítios da rede. As composições iniciais dos sistemas A, B e C e os demais dados de entrada são mostradas na tabela 3.3. Estes sistemas foram resfriados até a temperatura ambiente, mantendo as densidades constantes, usando uma rampa linear de temperatura (a temperatura decresce de forma linear). Variar quantidades como a densidade, a composição e as taxas de resfriamento, permite gerar modelos atomísticos com diferentes composições químicas, texturas e porosidades. Todas as simulações foram realizadas utilizando o pacote computacional de código aberto LAMMPS [203].

Tabela 3.3. Dados de entrada e composições iniciais usados na simulação de *liquid quench* para construção dos modelos atomísticos.

Propriedade	Sistema A	Sistema B	Sistema C
Número de átomos de C	206	108	76
Número de átomos de H	10	108	140
Razão H/C	0,05	1,00	1,86
tamanho da supercélula – L (Å)	12,95	11,71	11,56
Densidade (g/cm^3)	1,9	1,9	1,9

Todas as simulações foram realizadas usando o termostato e barostato de Nosé-Hoover [174, 175]. No processo de aquecimento, o ensemble NVT foi utilizado para produzir um líquido estável a 6000 K. A temperatura variou de forma linear de 300 até 6000 K. O tempo de simulação foi de 100 ps, com o *timestep*^{iv} igual a 0,1 fs e a taxa de aquecimento igual a 57 K/ps. O líquido estável resultante foi resfriado utilizando um ensemble NVT com rampa linear de temperatura (6000 até 300 K), com o parâmetro T_{damp} ^v igual a 100 timesteps e um valor de *timestep* igual a 0,1 fs. Então, para gerar modelos mais reais, cada líquido foi resfriado a quatro taxas distintas de temperatura (100, 50, 25 e 5 K/ps) de 6000 até 300 K. O processo de resfriamento resultou em estruturas contendo uma parte sólida e moléculas menores de hidrocarbonetos (a quantidade destas moléculas depende de condições como a razão H/C, a densidade, e a taxa de resfriamento) presas na estrutura sólida porosa. Após o resfriamento, todas as moléculas foram removidas das estruturas, mantendo apenas as partes sólidas das mesmas. A fim de relaxar as estruturas dos sólidos resultantes, o ensemble NPT foi empregado, utilizando o método anisotrópico^{vi} para a pressão externa aplicada (barostato). Os ângulos das caixas de simulação foram matidos inalterados, assim, as caixas de simulação obtidas após a relaxação foram todas ortorrômbicas. A relaxação foi realizada para um tempo de simulação igual a 10 ps a uma temperatura fixa de 300 K e pressão alvo igual a zero, com o P_{damp} ^{vii} igual a 2000 timesteps.

^{iv}É o passo de tempo usado na integração das equações de movimento de Newton.

^vO parâmetro T_{damp} determina a rapidez com a qual a temperatura é equilibrada. Por exemplo, um valor de $T_{damp} = 10,0$ timesteps significa relaxar a temperatura em um período de tempo de aproximadamente 10,0 timesteps (veja no manual de comandos do LAMMPS disponível em: http://lammps.sandia.gov/doc/fix_nh.html (acessado em junho de 2018)). O termostato de Nosé-Hoover não funciona apropriadamente para valores arbitrários de T_{damp} . Se T_{damp} for muito pequeno, a temperatura pode flutuar muito; se T_{damp} for muito grande, a temperatura tomará um tempo muito longo para se equilibrar. Uma boa escolha para muitos modelos é definir T_{damp} em torno de 100 timesteps em Veja o manual de comandos do Lammmps disponível em http://lammps.sandia.gov/doc/fix_nh.html (acessado em junho de 2018)

^{vi}Neste método o parâmetro *aniso* é definido de tal forma que as dimensões da caixa de simulação são controladas independentemente usando as componentes P_{xx} , P_{yy} e P_{zz} do tensor de tensão, e pela pressão externa especificada. Maiores detalhes podem ser vistos no manual de comandos do LAMMPS: http://lammps.sandia.gov/doc/fix_nh.html. (acessado em Junho de 2018)

^{vii}Parâmetro similar ao T_{damp} , define a rapidez com a qual a pressão é relaxada.

3.2.2.2 Cálculos DFT

O pacote computacional QE (versão 5.1) [15] foi empregado no cálculo dos tensores de blindagem usando o método GIPAW [30], como implementado na versão 5.1 do QE. O método de ondas planas foi usado para expandir as funções de onda. Em todos os cálculos foi adotado o funcional de troca e correlação GGA-PBE [177]. Os pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins [147] com reconstrução GIPAW foram empregados para caracterizar as funções de onda eletrônicas. As interações de van der Waals foram contabilizadas utilizando a correção de Grimme et al. [178].

Seguindo os testes de convergência feitos na seção 3.1, na qual a convergência das blindagens de RMN de ^{13}C foi analisada para o benzeno, o grafite e o grafeno, o valor da energia de corte foi definido como 1088 eV. Este valor se justifica porque estes materiais (analisados na seção 3.1) possuem as mesmas espécies atômicas que os sistemas estudados no trabalho apresentado nesta seção. As geometrias de todas as estruturas foram relaxadas deixando tanto a forma quanto o volume das supercélulas^{viii} livres para variar até que as forças agindo em cada sítio atingissem o critério de convergência estabelecido por padrão ($<0,01$ eV/Å). As geometrias das supercélulas mudaram após a relaxação, deixando de ser ortorrômicas para se tornarem triclinicas.

Para sistemas grandes (do ponto de vista da DFT), como os apresentados neste trabalho, uma malha de pontos k de $2 \times 2 \times 2$ é suficiente para obter resultados satisfatórios^{ix}. O método GIPAW foi usado para calcular os tensores de blindagem de RMN de ^{13}C correspondentes a cada sítio de C das estruturas relaxadas (ambas, geometria e energia autoconsistente relaxadas). A fim de comparar estes valores calculados

^{viii}caixas de simulação

^{ix}Do ponto de vista da DFT, o número de átomos dos sistemas aqui estudados é grande, cálculos com malhas superiores a $2 \times 2 \times 2$ são computacionalmente muito caros para estes tipos de sistemas. Além disso, pela teoria de sólidos cristalinos, quanto maior a célula de um cristal, menor são os módulos dos vetores que definem a sua zona de Brillouin na rede recíproca. Isto diminui o número de pontos k necessários para o mapeamento da zona de Brillouin.

com resultados experimentais, as blindagens foram convertidas em deslocamentos químicos utilizando a mesma expressão (Equação 3.4) que foi empregada na seção 3.1. Da mesma forma que na seção 3.1, a molécula de benzeno foi escolhida como referência intermediária, com os valores de blindagem calculada e deslocamento químico idênticos aos citados na seção 3.1 (38,8 e 126,9 ppm, respectivamente). Como discutido em trabalhos anteriores [41,44,200], a molécula de benzeno contém átomos de C e H arranjados de forma similar ao arranjo químico local de muitos materiais carbonosos.

3.2.3 Resultados e Discussões

3.2.3.1 Modelos Atomísticos Gerados via DM

Os modelos atomísticos foram gerados para três sistemas com 216 átomos (veja a Tabela 3.3) com a mesma densidade ($1,9\text{g/cm}^3$), denotados neste trabalho como sistemas A, B e C. A diferença entre os sistemas é devido as suas razões H/C, com os valores de 0,05, 1,00 e 1,86 correspondendo aos sistemas A, B e C, respectivamente. Quatro taxas de resfriamento foram testadas para cada sistema (100, 50, 25 e 5 K/ps). Todas as estruturas resultantes do processo de resfriamento (*liquid quench*) formaram uma fase sólida covalente, embora também foram observadas algumas moléculas pequenas de hidrocarbonetos, especialmente para os sistemas B e C (que possuem razões H/C maiores). Como mencionado, estas moléculas foram removidas e então as estruturas resultantes foram relaxadas a temperatura ambiente e pressão igual zero usando DM e o ensemble NPT. Instantâneos dos sistemas relaxados são mostrados na Figura 3.6 e as PDFs correspondentes a essas estruturas para as quatro taxas de variação da temperatura são apresentadas na Figura 3.7. Pode-se observar que as estruturas (Figura 3.6) e as PDFs dos modelos A, B e C mudam sensivelmente para as diferentes taxas de resfriamento – dentre as PDFs do modelo A (Figura 3.7-(a)) a que melhor se aproxima de uma estrutura gráfica com domínios de grafeno

foi aquela correspondente a estrutura gerada com a taxa de $5K/ps$; o primeiro pico é centrado em $1,42 \text{ \AA}$ (Veja o *inset* da Figura 3.7-(a)), portanto é o que melhor descreve a distância C–C típica desse tipo de material ($d_{c-c} = 1,42 \text{ \AA}$) [204,205]; o segundo pico, centrado em $2,48 \text{ \AA}$, também está próximo das distâncias típicas em materiais carbonosos compostos por domínios de grafeno [206].

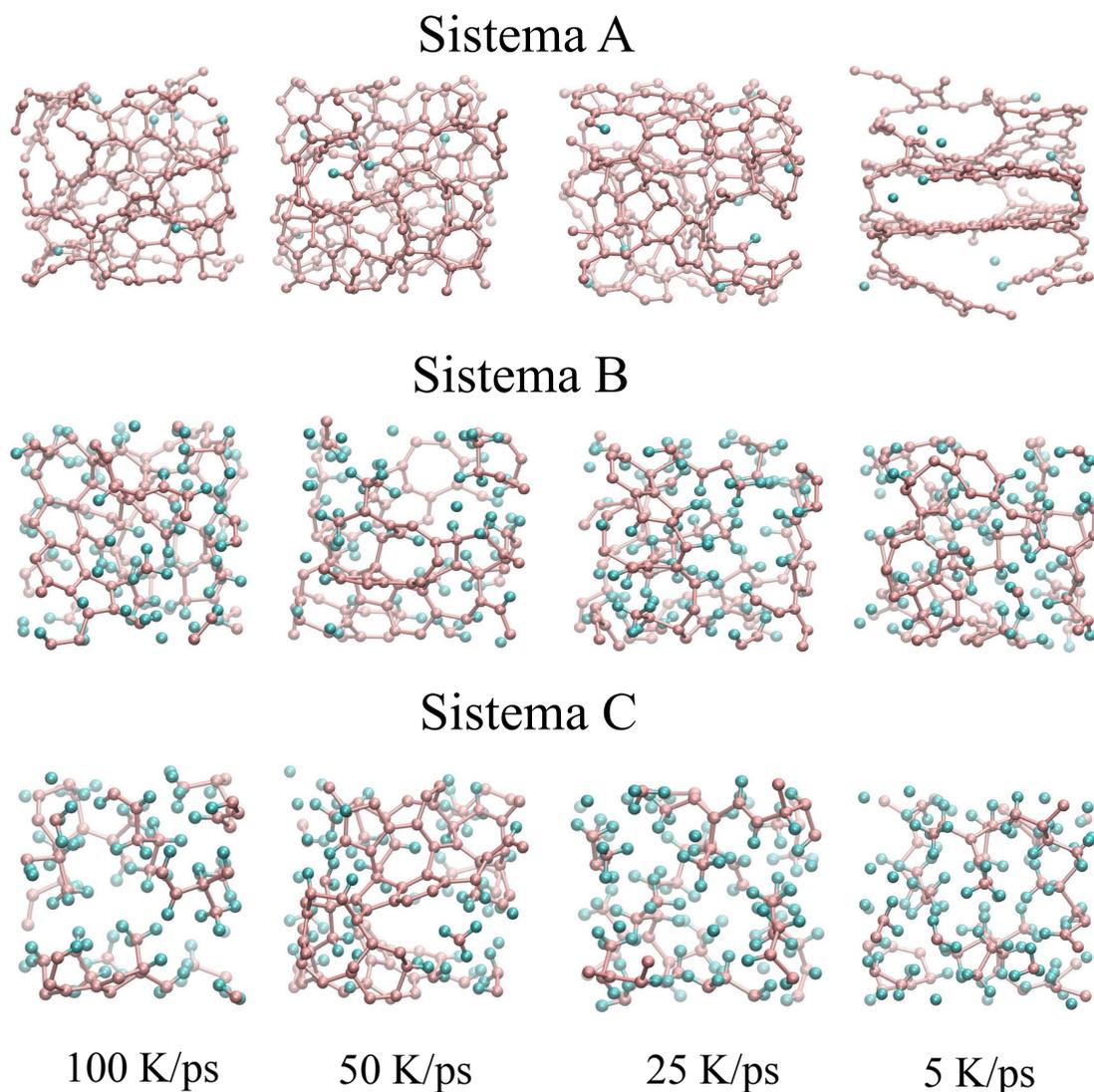


Figura 3.6. Estruturas dos sistemas A, B e C geradas sob quatro taxas de resfriamento – 100, 50, 25 e $5K/ps$

Portanto, na sequência deste texto serão apresentados apenas os resultados obtidos para os sistemas gerados usando a menor taxa ($5 K/ps$), a qual corresponde a situação mais próxima do equilíbrio térmico. As características destas estruturas

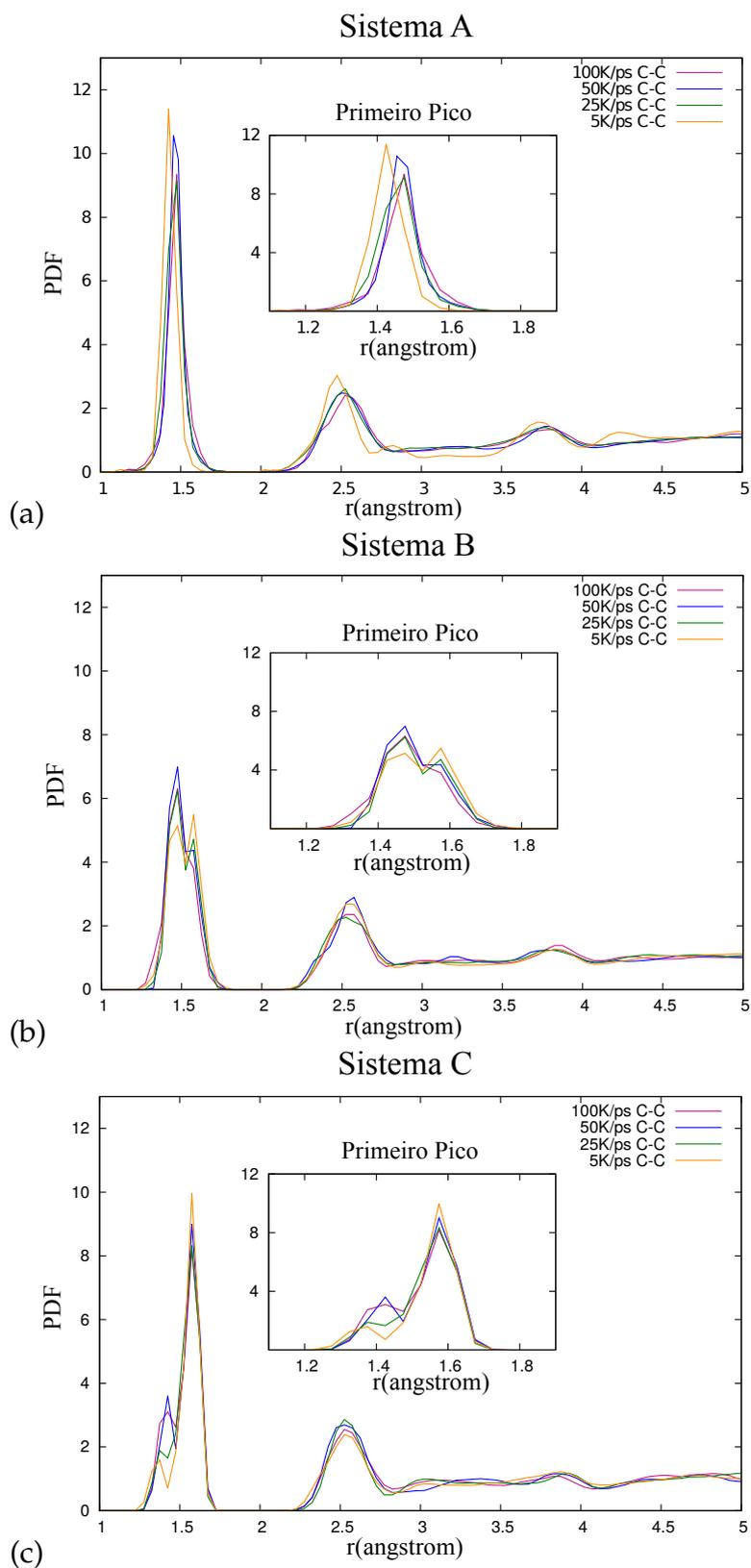
são apresentadas na Tabela 3.4 e na Figura 3.8. A Figura 3.8 mostra que o modelo A tem características de um pirocarbono, uma material gráfico altamente anisotrópico com domínios de grafeno em escala nanométrica [207]. Como mencionado, isto é confirmado pela análise da PDF obtida para este sistema, mostrada na Figura 3.9, onde as PDFs dos sistemas A, B e C resfriados a taxa de 5 K/s são apresentadas no mesmo gráfico para efeito de comparação), o primeiro pico é intenso e centrado em 1,42 Å, o que está em conformidade com o valor esperado para o comprimento de ligação sp^2 do carbono. A existência de correlações de longa distância também é observada na PDF do sistema A. Além disso, a análise dos ambientes químicos dos sistemas relaxados, mostrada na Tabela 3.6, mostra que 96% dos átomos de carbono fazem três ligações (hibridização sp^2) no caso do sistema A, o que confirma a natureza gráfica deste sistema. De fato, as PDFs de carbonos nanoporosos consistindo majoritariamente por folhas do tipo grafite (ricas em átomos de carbono com hibridização sp^2) foram obtidas através de experimentos com difração de raios X na referência [208], estando em excelente acordo com a PDF obtida para o sistema A no presente trabalho.

Por outro lado, na referência [209] as PDFs de pirocarbonos laminares e rugosos foram determinadas por experimentos de difração de nêutrons, concluindo que a estrutura local é similar a de materiais carbonosos gráficos, com os três primeiros vizinhos localizados à distâncias iguais a 1,42, 2,45 e 2,83 Å. Estes valores são similares aos obtidos na análise da PDF do sistema A (1,42, 2,48 e 2,80 Å).

Tabela 3.4. Modelos A, B e C: composições, densidades e número de átomos ao final da simulação de DM.

	Numero de átomos	Razão H/C	Densidade (g/cm^3)
Sistema A	216	0,05	1,90
Sistema B	193	0,87	1,46
Sistema C	170	1,57	1,27

De modo inverso, os sistemas B e C têm densidades menores e quase não

**Figura 3.7. PDFs**

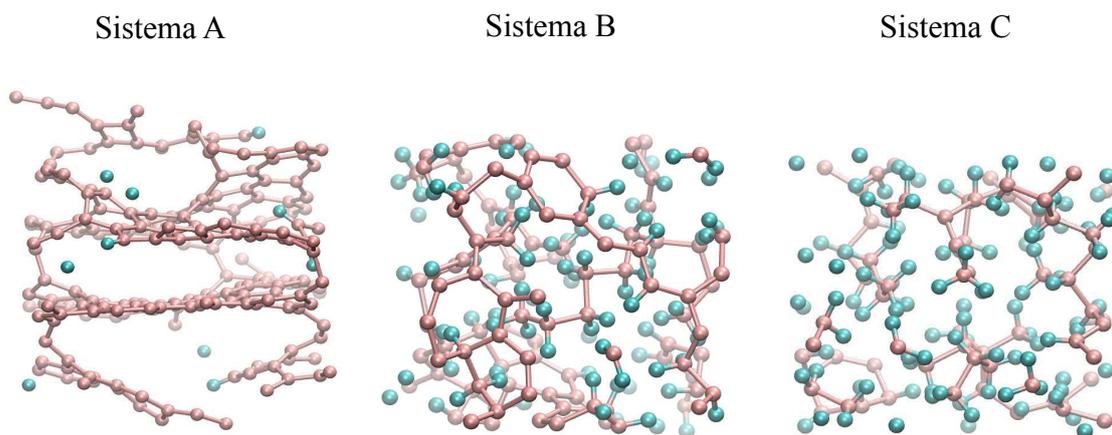


Figura 3.8. Estruturas dos sistemas A, B e C resultantes do processo de liquid quench a uma taxa de 5 K/ps.

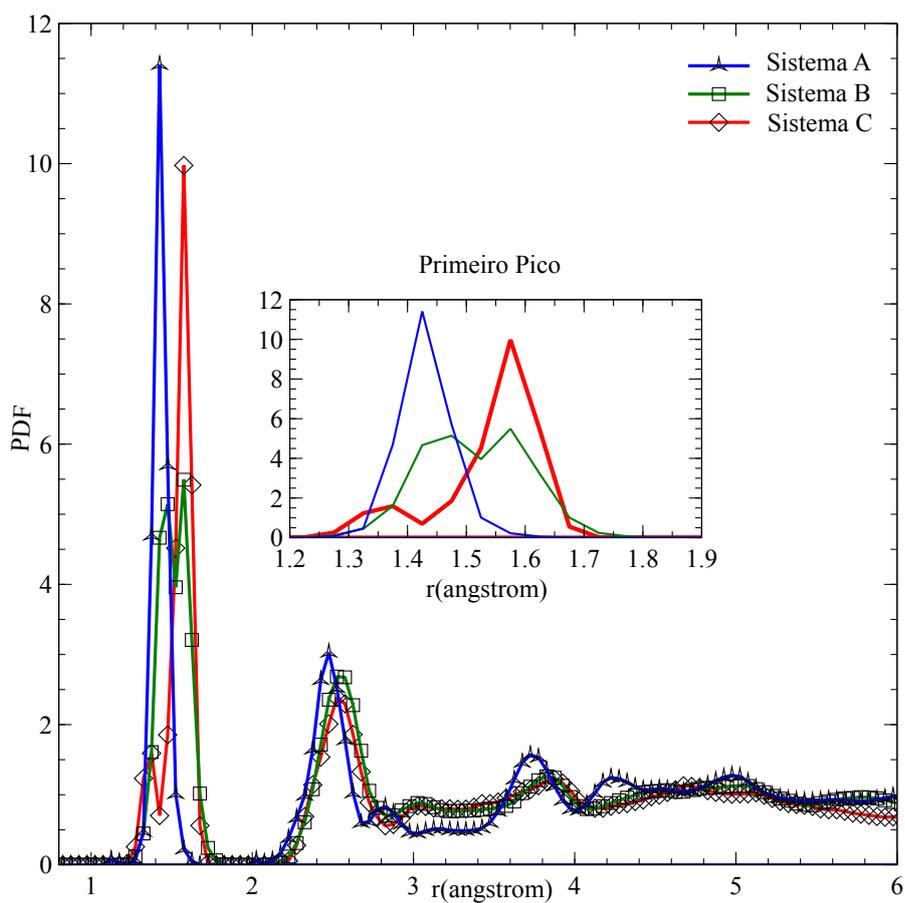


Figura 3.9. PDFs das estruturas resfriadas a 5K/ps.

Tabela 3.5. Frações dos átomos de carbonos exibindo diferentes ambientes químicos e tipos de hibridização para os sistemas A, B e C. O símbolo C-C_nH_m denota um átomo de carbono ligado diretamente a *n* átomos de C e *m* átomos de H. Vermelho, azul e verde representam os grupos com carbonos com coordenações 4, 3 e 2 respectivamente.

Sistema	C-C ₄	C-C ₃ H	C-C ₂ H ₂	C-CH ₃	C-C ₃	C-C ₂ H	C-CH ₂	C-C ₂
A	0,00	0,49	0,00	0,00	91,75	4,36	0,00	3,40
B	7,77	12,62	17,47	8,74	39,81	11,65	0,97	0,97
C	7,57	13,64	33,33	22,73	13,63	6,06	1,52	1,52

Tabela 3.6. Frações totais de átomos de carbono com números de coordenação iguais a 4, 3 e 2.

coordenação	4	3	2
Sistema A	0,49	96,11	3,40
Sistema B	46,60	52,43	0,97
Sistema C	77,52	21,21	1,52

contêm anéis aromáticos. Suas razões H/C de 0,87 e 1,57 estão no intervalo de valores correspondentes a materiais carbonosos desordenados exibindo quantidades significativas de H, assim como carvões de baixo *rank*, *chars* de baixa temperatura, asfaltenos e querogênios imaturos [210–212]. O sistema B apresenta quantidades parecidas de átomos com hibridizações sp² e sp³, como revelado pela análise detalhada das ligações do carbono (Tabelas 3.5 e 3.6). Estes resultados podem ser comparados com simulações de dinâmica modelular quântica (DMQ) [213] feitas com a-C:H consistindo de 56 e 41% de átomos de carbono com coordenações iguais a 4 e 3 respectivamente e uma pequena parcela com coordenação igual a 2, frações similares as encontradas para o sistema B (veja a Tabela 3.6): 52, 47 e ~ 1%, respectivamente. Além disso, a PDF obtida para o a-C:H na referência [213] exibe um primeiro pico com dois máximos, o primeiro correspondendo a um comprimento de ligação C–C ligeiramente menor comparado ao grafite e o segundo máximo correspondendo a distância C–C encontrada no diamante. Os segundos vizinhos foram localizados a

uma distância de $\sim 2,6$ Å. Estes resultados estão em conformidade com a PDF calculada para o sistema B, como mostrado na Figura 3.9. Além disso, tanto os resultados obtidos no presente trabalho quanto os obtidos com o método QMD estão em boa concordância com as PDFs derivadas de experimentos de espalhamento de nêutrons realizados em amostras de a-C:H [214].

No caso do sistema C, a análise mostrada na Tabela 3.6 mostra que este sistema é primariamente composto por átomos de carbono sp^3 (77%), dos quais metade são ligados a dois átomos C e dois átomos H ($C-C_2H_2$), que são ambientes químicos típicos presentes no polietileno. Isto é consistente com a PDF calculada para este sistema, que apresenta um primeiro pico localizado em torno de $1,58$ Å, que é o comprimento de ligação típico de átomos de carbono sp^3 [204, 205].

3.2.3.2 Cálculos dos deslocamentos químicos de RMN via DFT

Deslocamentos Químicos de RMN de ^{13}C – Os espectros de RMN no estado sólido de ^{13}C de muitos materiais carbonosos (incluindo carvões minerais, *chars*, asfaltenos, carbonos amorfos e materiais grafíticos, dentre outros) são geralmente compostos por dois conjuntos de sinais em diferentes faixas de deslocamentos químicos: grupos alifáticos (envolvendo átomos de carbono com hibridização sp^3) resultam em sinais com deslocamento químico isotrópico entre 0 e 90 *ppm*, enquanto os grupos aromáticos (e outros grupos que também envolvem átomos de carbono com hibridização sp^2) são associados com sinais na faixa de deslocamentos químicos entre 110 e 160 *ppm* [50]. Estes deslocamentos químicos são levemente afetados pelas características estruturais em diferentes tipos de filmes de carbonos amorfos hidrogenados, como discutido em muitos trabalhos anteriores [215–219].

Na Figura 3.10 são mostrados os espectros de RMN de ^{13}C obtidos a partir dos deslocamentos químicos isotrópicos dos sistemas A, B e C. A intensidade (eixo vertical) desses espectros é proporcional ao número de sítios correspondentes a cada deslocamento químico. Os histogramas obtidos através da contagem da quantidade

de diferentes sítios com diferentes deslocamentos químicos (de acordo como o número e o tipo de espécies ligadas) são mostrados na Figura 3.11, onde o símbolo $C-C_nH_m$ denota um átomo de carbono diretamente ligado com n átomos de C e m átomos de H.

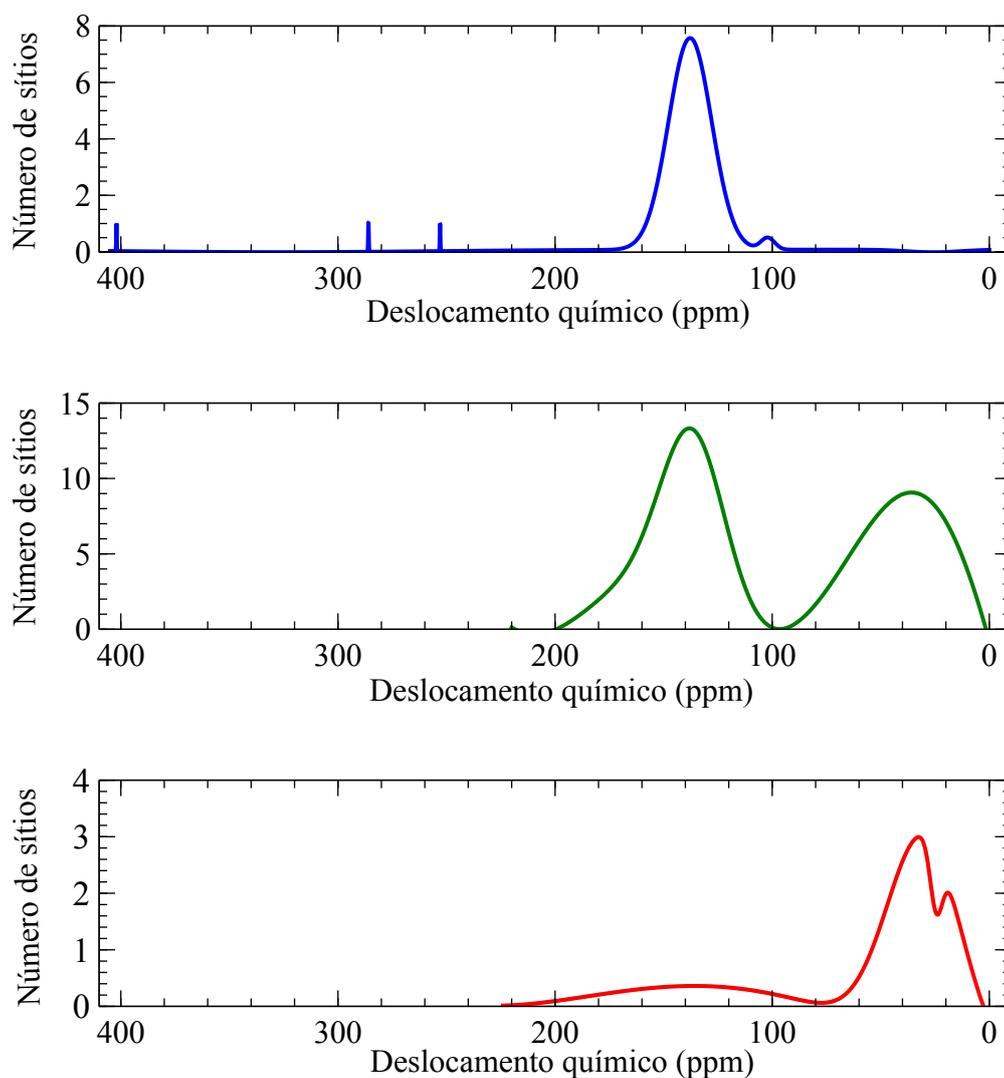


Figura 3.10. Espectros calculados para os sistemas A, B e C.

O espectro obtido para o sistema A é dominado por uma distribuição de deslocamentos químicos com um pico intenso em torno de 140 ppm , o que está em conformidade com os deslocamentos químicos esperados para átomos de carbono sp^2 , como discutido em muitos trabalhos anteriores lidando com materiais amorfos

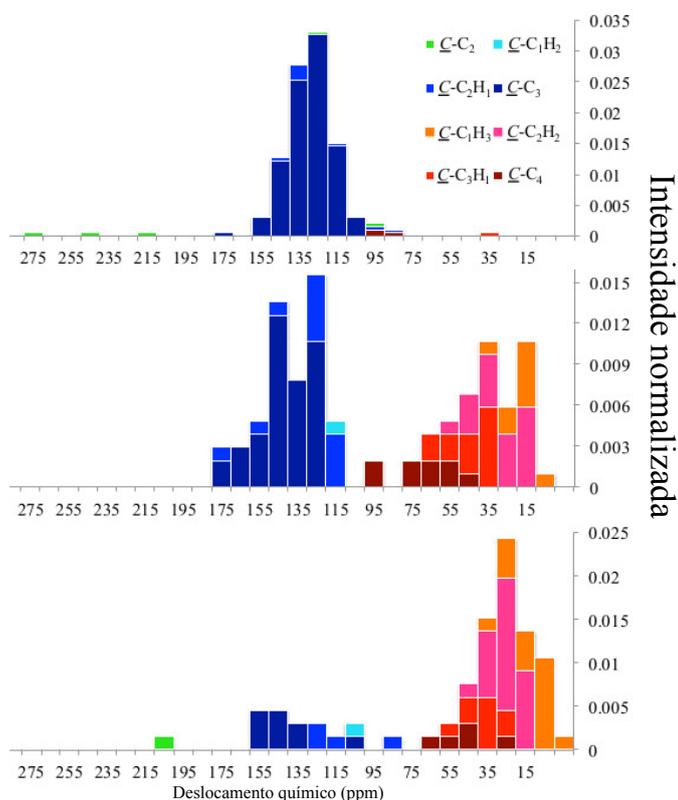


Figura 3.11. Histogramas mostrando as distribuições de deslocamentos químicos de acordo com o número e o tipo de espécies ligadas, calculados para os sistemas A (topo), B (meio) e C (inferior). O símbolo C-C_nH_m indica um carbono diretamente ligado a *n* átomos C e *m* átomos H. O eixo vertical indica a intensidade (que é proporcional ao número de átomos de carbono com determinado deslocamento químico) normalizada pelo número total de átomos de carbono de cada modelo.

ou gráficos [215–219].

No caso do espectro obtido para o sistema B, pode-se notar que o pico sp^3 (centrado em torno de 40 ppm) torna-se mais intenso porque sua quantidade de hidrogênio (e a razão H/C) é maior. Para um sistema com H/C perto de 1 (que é o caso do sistema B, como dado na tabela 3.4), o espectro de RMN de ^{13}C exibe uma distribuição com picos sp^2 e sp^3 com intensidades comparáveis, em concordância com resultados experimentais previamente reportados para materiais carbonosos com quantidades de hidrogênio relativamente altas [50]. De maneira similar, no espectro obtido para o sistema C (o qual tem uma quantidade ainda maior de hi-

drogênio), o pico sp^3 é predominante, com a maior contribuição devido a grupos C-C₂H₂ (similar ao ambiente químico do polietileno). Neste caso, o pico sp^2 é mais largo e relativamente fraco, o que é devido ao fato da razão H/C ser maior (1,57) e de o sistema C ser altamente desordenado, levando a uma distribuição mais larga de deslocamentos químicos.

Nos materiais carbonosos amorfos hidrogenados, é esperado que os tamanhos dos domínios sp^2 diminuam à medida que a razão H/C é aumentada, uma vez que os átomos de H são ligados apenas aos carbonos das bordas dos *clusters* de anéis sp^2 [220]. Da mesma maneira, é esperado que a fração sp^3 cresça com o aumento da quantidade de H. Estas tendências são bem reproduzidas pelos cálculos de RMN realizados para os modelos atomísticos obtidos por DM no presente estudo.

A largura dos picos relativos aos carbonos sp^2 também é bastante afetada pelos tamanhos dos domínios sp^2 , como discutido previamente na literatura [64,208]. Entre os modelos obtidos, a Figura 3.8 mostra que o sistema A exibe a estrutura mais ordenada, composta por folhas aromáticas relativamente delgadas. Consequentemente, o pico sp^2 do espectro calculado deste sistema é o mais estreito. Por outro lado, o sistema B possui pequenos domínios sp^2 e um grande número de cadeias, enquanto o sistema C apresenta grupos sp^2 isolados e um número muito reduzido de anéis aromáticos. Como mostrado na Figura 3.10, o pico sp^2 é progressivamente mais largo nos espectros calculados de RMN de ¹³C dos sistemas B e C.

Vale a pena enfatizar que os cálculos DFT das componentes dos tensores de blindagem aqui descritos fornecem informações apenas a respeito da contribuição dos deslocamentos químicos à largura das linhas de RMN. Outras interações do spin nuclear envolvendo interações dipolares e os efeitos da susceptibilidade magnética macroscópica [50] não são considerados nos cálculos dos espectros. No caso dos espectros de RMN de ¹³C no estado sólido de materiais carbonosos, as contribuições no alargamento das linhas de RMN devido ao acoplamento dipolar são, em geral, menores [50]. Isto é devido a dois aspectos: Primeiro, o acoplamento dipolar

heteronuclear ao núcleo ^1H é geralmente removido por técnicas de alta resolução habitualmente empregadas em espectroscopia RMN de ^{13}C no estado sólido (como MAS e desacoplamento de alta potência [50]). Além disso, o acoplamento dipolar homonuclear entre os núcleos ^{13}C é insignificante, considerando a baixa abundância natural do nuclídeo ^{13}C ($\sim 1,1\%$) [49]. Por outro lado, a alta anisotropia da susceptibilidade magnética é conhecida por causar um grande alargamento da linha associada com carbonos sp^2 em materiais com alto grau de ordenamento estrutural [221]. Por causa desse tipo de efeito, as linhas de RMN devido a carbonos sp^2 são severamente alargadas no grafite e em materiais gráfiticos, apesar do fato desses materiais apresentarem ambientes químicos bem definidos (em contraste com materiais menos ordenados). Estes efeitos, os quais são particularmente importantes nos espectros de RMN de ^{13}C de materiais gráfiticos, não são capturados pelos cálculos de DFT dos tensores de blindagem descritos neste texto. Por esse motivo, espera-se que os espectros previstos na Figura 3.10 sejam mais passíveis de serem comparados com os espectros experimentais observados em materiais desordenados, tais como filmes de carbonos amorfos hidrogenados [216,218,219].

Os resultados aqui reportados também estão de acordo com outros estudos de primeiros princípios, tal como o trabalho pioneiro de Mauri et al. [48]. No trabalho de Mauri et al., os espectros de RMN de ^{13}C de materiais carbonosos desordenados hidrogenados foram calculados através de métodos de primeiros princípios. Duas amostras foram consideradas: uma amostra hidrogenada com densidade igual a $2,2 \text{ g/cm}^3$, 64 átomos de C e 12 átomos H, numa supercélula cúbica; e uma amostra contendo apenas átomos de C, com densidade de $2,9 \text{ g/cm}^3$, com 64 átomos de C. O valor do deslocamento químico isotrópico do pico sp^2 na referência [48] ($\sim 130 \text{ ppm}$), está em conformidade com os deslocamentos químicos obtidos para os sistemas A, B e C aqui previstos. No caso do pico sp^3 , a referência [48] indica que ele está localizado em torno de 75 ppm , o que concorda com o valor encontrado no presente trabalho para o pico sp^3 relativo ao grupo C-C₄ do sistema B (veja na

Figura 3.11). Tanto os cálculos reportados na referência [48] quanto os reportados aqui neste texto (para o pico sp^3 relativo ao grupo C-C₄) indicam que a posição deste pico é deslocada do deslocamento químico correspondente ao diamante (~ 36 ppm [222, 223]). De fato, a posição do pico C-C₄ é mais próxima do deslocamento químico correspondente ao pico sp^3 encontrado experimentalmente no espectro de RMN de ¹³C do carbono amorfo tetraédrico (ta-C), localizado em $69,1 \pm 0,5$ ppm [217]. Esta amostra apresentava uma razão sp^2/sp^3 de 0,22, o que indica que as espécies sp^3 do tipo C-C₄ fazem parte de uma matriz permeada por ilhas/*clusters* sp^2 , consistindo de anéis aromáticos, cadeias e radicais.

3.2.4 Análise dos "grupos químicos"

Como ilustrado na Figura 3.11, os sítios de carbono foram classificados por grupos (como detalhado na Tabela 3.6) a fim de investigar a natureza dos diferentes grupos químicos associados com cada intervalo/faixa de deslocamento químico. Na distribuição obtida para o sistema A (Figura 3.11), existem três grupos com que fazem somente ligações C-C: o primeiro é o pico sp^2 (C-C₃) centrado em ~ 135 ppm, que corresponde aos átomos de carbono dos anéis aromáticos; o segundo é um sinal sp^3 (C-C₄) pequeno, localizado no intervalo 75 - 100 ppm; a terceira, o grupo C-C₂, o qual apresenta pequenos sinais espalhados ao longo do espectro no intervalo 105 - 275 ppm. Por outro lado, a distribuição de deslocamentos químicos obtida para o sistema B (Figura 3.11) exibe um número maior de grupos que contêm ligações C-H. O sinal sp^2 (no intervalo 125 - 183 ppm) abrange mais grupos do tipo C-C₂H, com a maioria deles no intervalo 125 - 137 ppm, adjacente ao pico principal (C-C³) em ~ 140 ppm. Há também uma contribuição muito pequena devido ao grupo C-CH₂ (em 122 ppm), a qual não é possível identificar na Figura 3.11 porque há apenas 1 (um) sítio desse tipo. Esta distribuição é consistente, tanto em forma quanto em termos das posições dos picos, com os resultados dos experimentos de RMN de ¹³C MAS reportados por

Xu et al. na análise de filmes de Carbonos amorfos hidrogenados [215]. Com respeito ao pico sp^3 , existem três tipos de átomos de carbono: C-C₄, C-C₃H, C-C₂H₂ e C-CH₃. Como esperado [48], as contribuições devido aos grupos C-C₄ estão localizadas à extrema esquerda do pico sp^3 , indo desde ~ 30 até ~ 105 ppm. Dentre os grupos sp^3 que possuem ligações C-H, o grupo C-C₂H₂, em particular, apresenta a maior contribuição. Dentre deste conjunto de grupos (que contêm ligações com H), os deslocamentos químicos diminuem à medida que o número de H aumenta, o que está de acordo com a tendência geral observada para RMN de ¹³C em alcanos^x.

No caso do sistema C, como ilustrado na Figura 3.11, as contribuições oriundas dos grupos C-C₃ e C-C₂H são menores. Ambos os grupos têm baixas intensidades em relação aos sistemas A e B. Os deslocamentos químicos dos grupos C-C₃ mudam pouco, enquanto os deslocamentos químicos dos grupos C-C₂H são levemente deslocados para valores menores (92 - 138 ppm). Com respeito aos grupos sp^3 , todas as intensidades aumentaram, com exceção do grupo C-C₄, que é menos abundante nesse sistema rico em hidrogênio. O intervalo de deslocamentos químicos é menor (~ 30 - 75 ppm) em comparação com os sistemas A e B e todas as contribuições são deslocadas para valores menores de deslocamentos químicos por causa da alta quantidade de H no sistema C.

^xVeja essa tendência em: <https://www.science.oregonstate.edu/~gablek/CH335/Chapter10/CarbonChemicalShift.htm> (acessado em Junho de 2018)

Conclusões

Neste trabalho empregamos diferentes abordagens teórico/computacionais para calcular parâmetros espectrais de RMN de ^{13}C de materiais carbonosos. Os materiais ordenados foram investigados utilizando cálculos DFT, enquanto os materiais desordenados tiveram suas estruturas geradas por dinâmica molecular e as blindagens calculadas via DFT. Com relação aos resultados obtidos, a seguir apontamos as conclusões e perspectivas futuras desta tese.

Materiais Ordenados – grafeno e grafite

- Uma escolha apropriada dos números de pontos k e dos tamanhos das supercélulas permitiu encontrar valores bem convergidos das blindagens para todos os sistemas estudados. Além disso, foi estudada a influência do tipo de empilhamento nos parâmetros espectrais da bicamada de grafeno e do grafite. Nos sistemas com empilhamento do tipo AB, observou-se que a diferença entre os deslocamentos químicos dos sítios não equivalentes A e B é mais pronunciada nos casos onde os planos de grafeno dos cristalitos encontram-se orientados paralelamente ao campo magnético externo. Adicionalmente, foi analisado o efeito da variação da distância interplanar nos deslocamentos químicos do

grafite AB. Constatou-se que, para distâncias interplanares superiores a cerca de 5 Å, a diferença entre os deslocamentos químicos dos sítios A e B vai a zero. Além disso, para distâncias interplanares superiores a ~14 Å, os valores dos deslocamentos químicos dos sítios A e B aproximam-se do valor correspondente à monocamada de grafeno.

- Com relação aos parâmetros espectrais calculados, foi difícil compará-los com resultados experimentais porque o grafite apresenta fortes efeitos devido a sua susceptibilidade magnética anisotrópica e também pelo fato da razão sinal/ruído ser em geral baixa nos espectros de RMN de ^{13}C de materiais gráficos. Apesar disso, os espectros simulados de RMN de ^{13}C obtidos teoricamente apresentaram boa concordância com as características gerais presentes nos espectros experimentais de materiais carbonosos sob condições estáticas, incluindo a forma dos padrões de pó, os deslocamentos químicos isotrópicos e as posições aproximadas das altas frequências. A comparação foi especialmente favorável com respeito aos deslocamentos químicos medidos em altas frequências – onde o ajuste do espectro experimental ao padrão de pó teórico foi melhor. Entretanto, devido à largura e a baixa razão sinal/ruído dos espectros experimentais, não foi possível observar diretamente efeitos sutis, como a diferenciação entre os sítios inequivalentes (A e B) do grafite e a sensibilidade ao tipo de empilhamento.

Materiais Desordenados

- Foi empregada uma técnica que combina dinâmica molecular e DFT para validar modelos estruturais de materiais carbonosos desordenados com diferentes quantidades de hidrogênio. Foi mostrado que a combinação de dinâmica molecular e DFT é uma técnica poderosa para, primeiramente, gerar modelos estruturais de materiais carbonosos desordenados e, então, prever parâmetros

de espectros de RMN de ^{13}C destas estruturas. Além disso, foram exploradas características estruturais importantes como as densidades, as razões H/C, as funções de distribuição de pares e as frações de átomos de carbono sp^2 e sp^3 . Foi observado que as propriedades estruturais mudam drasticamente quando a quantidade de hidrogênio é aumentada – os modelos estruturais com maior quantidade de hidrogênio apresentam átomos de carbono em sua estrutura fazendo, majoritariamente, 4 ligações, com uma estrutura desordenada e rica em cadeias sp^3 , mas com uma parcela não desprezível de átomos de carbono que fazem 3 ligações. Nos modelos com uma quantidade intermediária de hidrogênio observou-se uma estrutura com quantidades parecidas de átomos de carbono que fazem 3 e 4 ligações. No modelo com baixa quantidade de hidrogênio foi observada uma estrutura com certa ordenação, composta por planos de grafeno defeituosos e interligados por defeitos. Os átomos desta estrutura apresentaram, majoritariamente, 3 ligações, com uma pequena parcela dos átomos com coordenação igual a 4. A quantidade observada de átomos de carbono que fazem 2 ligações foi muito pequena em todas as estruturas. As funções de pares destes materiais mostraram-se em bom acordo com relação às distâncias interatômicas para os primeiros e segundos vizinhos.

- Os espectros teóricos de RMN de ^{13}C foram calculados via DFT e mostraram estar em conformidade com as características gerais de espectros experimentais de materiais carbonosos desordenados previamente reportados na literatura. Por exemplo, as posições e as larguras dos picos representativos sp^2 e sp^3 dos espectros teóricos demonstraram estar em acordo com resultados experimentais. Além disso, estes resultados também indicam concordância com outros cálculos teóricos disponíveis na literatura. Nossos resultados distinguem os deslocamentos químicos de diversos grupos com ambientes químicos diferentes, o que pode oferecer uma excelente ferramenta para auxiliar a interpretação

de espectros experimentais de materiais desordenados.

Perspectivas Futuras

- Uma das perspectivas futuras deste trabalho é a possibilidade de realizar cálculos de parâmetros de RMN direcionados a grafenos contendo diferentes tipos de defeitos, tais como defeitos Stone-Wales, monovacância, divacância, múltiplas vacâncias, defeitos de linha, dentre outros. Sendo assim uma importante ferramenta para descrever a estrutura destes materiais e mapear os deslocamentos químicos associados a átomos próximos desses defeitos. Cálculos deste tipo em defeitos que induzem magnetismo na folha de grafeno também são uma possibilidade interessante para estudos futuros.
- Os efeitos da susceptibilidade magnética do grafite (altamente anisotrópica) e das interações dipolares heteronucleares ^1H - ^{13}C , os quais podem contribuir para o alargamento das linhas de RMN, foram desconsiderados nas simulações apresentadas neste trabalho. Um importante aprimoramento futuro do método aqui apresentado deveria levar em conta estes efeitos nas simulações e avaliar a possibilidade de incluí-los nos espectros simulados através de software nos quais estes efeitos estejam devidamente implementados.
- Com relação aos materiais carbonosos desordenados, nosso modelo estrutural oferece uma base para a elaboração de outros modelos contendo outras espécies atômicas, como oxigênio, para gerar modelos estruturais de querogênios, carvões ativados, asfaltenos .
- Outro objeto de estudo que seria interessante, é a possibilidade de calcular os deslocamentos químicos de ^1H de moléculas adsorvidas nas paredes dos poros de materiais carbonosos porosos. Investigando diferentes sistemas com diferentes tamanhos de poros (microporos, nanoporos) e espécies de moléculas adsorvidas (H_2 , H_2O , hidrocarbonetos, dentre outros.).

Referências Bibliográficas

- [1] Saito, R., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. *Physical properties of carbon nanotubes* (World Scientific, 1998). https://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/9781860943799_0008.
- [2] Lee, J., Kim, J. & Hyeon, T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Advanced Materials* **18**, 2073–2094. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.200501576>.
- [3] Critoph, R. *CHAPTER 10 - Adsorption Refrigerators and Heat Pumps* (Elsevier Science Ltd, Oxford, 1999). <https://doi.org/10.1016/B978-008042683-9/50012-1>.
- [4] Cook, T., Komodromos, C., Quinn, D. & Ragan, S. *CHAPTER 9 - Adsorbent Storage for Natural Gas Vehicles* (Elsevier Science Ltd, Oxford, 1999). <https://doi.org/10.1016/B978-008042683-9/50011-X>.
- [5] Edie, D. D. & McHugh, J. J. *CHAPTER 4 - High Performance Carbon Fibers* (Elsevier Science Ltd, Oxford, 1999). <https://doi.org/10.1016/B978-008042683-9/50006-6>.
- [6] Mays, T. J. *CHAPTER 3 - Active Carbon Fibers* (Elsevier Science Ltd, Oxford, 1999). <https://doi.org/10.1016/B978-008042683-9/50005-4>.

- [7] Dresselhaus, M., Eklund, P. & Dresselhaus, G. CHAPTER 2 - Fullerenes and Nanotubes (1999). <https://doi.org/10.1016/B978-008042683-9/50004-2>.
- [8] Zhu, H., Wei, J., Wang, K. & Wu, D. Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1461 – 1470 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.04.006>.
- [9] Xu, D. *et al.* Preparation of water dispersible and biocompatible nanodiamond-poly(amino acid) composites through the ring-opening polymerization. *Materials Science and Engineering: C* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.05.053>.
- [10] Chung, D. D. L. Electrical applications of carbon materials. *Journal of Materials Science* **39**, 2645–2661 (2004). <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000021439.18202.ea>.
- [11] Schlapbach, L. & Züttel, A. *Hydrogen-storage materials for mobile applications*, 265–270 (2012). https://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/9789814317665_0038.
- [12] Hirsch, A. The era of carbon allotropes. *Nature materials* **9**, 868 (2010). <https://doi.org/10.1038/nmat2885>.
- [13] Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* . **136**, B864–B871 (1964). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [14] Kohn, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* . **140**, A1133–A1138 (1965). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [15] Giannozzi, P. *et al.* Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter* **21**, 395502 (2009). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.

- [16] Clark, S. J. *et al.* First principles methods using castep. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **220**, 567–570 (2005). <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- [17] Jürgen, H. Ab-initio simulations of materials using vasp: Density-functional theory and beyond. *Journal of Computational Chemistry* **29**, 2044–2078 (2008). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jcc.21057>.
- [18] Quarti, C. *et al.* Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition: implications for perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science* **9**, 155–163 (2016). <http://dx.doi.org/10.1039/C5EE02925B>.
- [19] Walker, B., Saitta, A. M., Gebauer, R. & Baroni, S. Efficient approach to time-dependent density-functional perturbation theory for optical spectroscopy. *Physical Review Letters* **96**, 113001 (2006). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.113001>.
- [20] Paz, W. S., Scopel, W. L. & Freitas, J. C. C. On the connection between structural distortion and magnetism in graphene with a single vacancy. *Solid State Communications* **175-176**, 71 (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2013.05.004>.
- [21] Freitas, J. C. *et al.* Determination of the hyperfine magnetic field in magnetic carbon-based materials: Dft calculations and nmr experiments. *Scientific reports* **5**, 14761 (2015). <http://dx.doi.org/10.1038/srep14761>.
- [22] Sheng, X.-L., Yan, Q.-B., Ye, F., Zheng, Q.-R. & Su, G. T-carbon: A novel carbon allotrope. *Physical Review Letters* **106**, 155703 (2011). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.155703>.

- [23] Narayan, J. & Bhaumik, A. Novel phase of carbon, ferromagnetism, and conversion into diamond. *Journal of Applied Physics* **118**, 215303 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4936595>.
- [24] Narayan, J. & Bhaumik, A. Research update: Direct conversion of amorphous carbon into diamond at ambient pressures and temperatures in air. *APL Materials* **3**, 100702 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4932622>.
- [25] d’Avezac, M., Marzari, N. & Mauri, F. Spin and orbital magnetic response in metals: Susceptibility and nmr shifts. *Physical Review B* **76**, 165122 (2007). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.165122>.
- [26] Helgaker, T., Jaszuński, M. & Ruud, K. Ab initio methods for the calculation of nmr shielding and indirect spin-spin coupling constants. *Chemical Reviews* **99**, 293–352 (1999). <http://dx.doi.org/10.1021/cr960017t>.
- [27] Kaupp, M. ^{13}C nmr chemical-shift tensors of interstitial carbides in transition-metal clusters calculated by density-functional theory. *Chemical Communications* 1141–1142 (1996). <http://dx.doi.org/10.1039/CC9600001141>.
- [28] Holmes, S. T., Iulicci, R. J., Mueller, K. T. & Dybowski, C. Density functional investigation of intermolecular effects on ^{13}C nmr chemical-shielding tensors modeled with molecular clusters. *The Journal of Chemical Physics* **141**, 164121 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4900158>.
- [29] Mauri, F., Pfrommer, B. G. & Louie, S. G. Ab initio theory of nmr chemical shifts in solids and liquids. *Physical review letters* **77**, 5300 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.5300>.
- [30] Pickard, C. J. & Mauri, F. All-electron magnetic response with pseudopotentials: Nmr chemical shifts. *Physical Review B* **63**, 245101 (2001). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.245101>.

- [31] Teo, B.-K. & Lee, P. A. Ab initio calculations of amplitude and phase functions for extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **101**, 2815–2832 (1979). <https://doi.org/10.1021/ja00505a003>.
- [32] Horowitz, Y. *et al.* Fluoroethylene carbonate as a directing agent in amorphous silicon anodes: Electrolyte interface structure probed by sum frequency vibrational spectroscopy and ab initio molecular dynamics. *Nano Letters* **18**, 1145–1151 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04688>.
- [33] Anamika, M. & Pankaj, D. Investigation of solvation of ammonium salts: A raman spectroscopy and ab initio study. *Journal of Raman Spectroscopy* **49**, 736–746. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jrs.5322>.
- [34] Wong, K. C. Review of nmr spectroscopy: Basic principles, concepts and applications in chemistry. *Journal of Chemical Education* **91**, 1103–1104 (2014). <https://doi.org/10.1021/ed500324w>.
- [35] Blümich, B. Introduction to compact nmr: A review of methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **83**, 2 – 11 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.12.012>.
- [36] Smith, M. E. & Strange, J. H. Nmr techniques in materials physics: a review. *Measurement Science and Technology* **7**, 449 (1996). <http://stacks.iop.org/0957-0233/7/i=4/a=002>.
- [37] Golsanami, N., Sun, J. & Zhang, Z. A review on the applications of the nuclear magnetic resonance (nmr) technology for investigating fractures. *Journal of Applied Geophysics* **133**, 30 – 38 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2016.07.026>.

- [38] Levitt, M. H. *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance* (Wiley, 2001). ISBN: 2001022518.
- [39] Thonhauser, T., Ceresoli, D. & Marzari, N. Nmr shifts for polycyclic aromatic hydrocarbons from first-principles. *International Journal of Quantum Chemistry* **109**, 3336–3342 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/qua.21941>.
- [40] M., W. & L., B. A multinuclear solid-state magnetic resonance and gipaw dft study of anhydrous calcium chloride and its hydrates. *Canadian Journal of Chemistry* **89** (2011). <https://doi.org/10.1139/v11-009>.
- [41] Zurek, E., Pickard, C. J. & Autschbach, J. Density functional study of the ^{13}C nmr chemical shifts in single-walled carbon nanotubes with stone-wales defects. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 11744–11750 (2008). <http://dx.doi.org/10.1021/jp803180v>.
- [42] Küçükbenli, E., Sonkar, K., Sinha, N. & de Gironcoli, S. Complete ^{13}C nmr chemical shifts assignment for cholesterol crystals by combined cp-mas spectral editing and ab initio gipaw calculations with dispersion forces. *The Journal of Physical Chemistry A* **116**, 3765–3769 (2012). <https://doi.org/10.1021/jp3019974>.
- [43] Zurek, E. & Autschbach, J. Nmr computations for carbon nanotubes from first principles: present status and future directions. *International Journal of Quantum Chemistry* **109**, 3343–3367 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/qua.22211>.
- [44] Zurek, E., Pickard, C. J., Walczak, B. & Autschbach, J. Density functional study of the ^{13}C nmr chemical shifts in small-to-medium-diameter infinite single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry A* **110**, 11995–12004 (2006). <https://doi.org/10.1021/jp064540f>.

- [45] Profeta, M., Mauri, F. & Pickard, C. J. Accurate first principles prediction of ^{17}O nmr parameters in SiO_2 : assignment of the zeolite ferrierite spectrum. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 541–548 (2003). <http://dx.doi.org/10.1021/ja027124r>.
- [46] Ashbrook, S. E. *et al.* ^{17}O and ^{29}Si nmr parameters of MgSiO_3 phases from high-resolution solid-state nmr spectroscopy and first-principles calculations. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 13213–13224 (2007). <http://dx.doi.org/10.1021/ja074428a>.
- [47] Gervais, C., Bonhomme-Courty, L., Mauri, F., Babonneau, F. & Bonhomme, C. GIPAW (gauge including projected augmented wave) and local dynamics in ^{13}C and ^{29}Si solid state nmr: the study case of silsesquioxanes (RSIO 1.5) 8. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 6953–6961 (2009). <http://dx.doi.org/10.1039/B907450C>.
- [48] Mauri, F., Pfrommer, B. G. & Louie, S. G. Ab initio nmr chemical shift of diamond, chemical-vapor-deposited diamond, and amorphous carbon. *Physical review letters* **79**, 2340 (1997). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.2340>.
- [49] Harris, R. K., Becker, E. D., De Menezes, S. M. C., Goodfellow, R. & Granger, P. Nmr nomenclature. nuclear spin properties and conventions for chemical shifts (IUPAC recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry* **73**, 1795–1818 (2001). <https://doi.org/10.1006/snmr.2002.0063>.
- [50] Freitas, J. C., Cunha, A. G., Emmerich, F. G. *et al.* *Solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) methods applied to the study of carbon materials*, vol. 31 (2012).
- [51] Goze-Bac, C. *et al.* Magnetic interactions in carbon nanostructures. *Carbon* **40**, 1825–1842 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00061-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00061-1).

- [52] Panich, A. Solid state nuclear magnetic resonance studies of nanocarbons. *Diamond and Related Materials* **16**, 2044–2049 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.07.014>.
- [53] Thomas, H. R. *et al.* Deoxygenation of graphene oxide: reduction or cleaning? *Chemistry of Materials* **25**, 3580–3588 (2013). <http://dx.doi.org/10.1021/cm401922e>.
- [54] Vieira, M. A. *et al.* Synthesis of graphite oxide from milled graphite studied by solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance. *Carbon* **98**, 496–503 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.037>.
- [55] Deschamps, M. *et al.* A solid-state nmr study of c70: A model molecule for amorphous carbons. *Solid state nuclear magnetic resonance* **42**, 81–86 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2012.01.001>.
- [56] Marques, M. A., d’Avezac, M. & Mauri, F. Magnetic response and nmr spectra of carbon nanotubes from ab initio calculations. *Physical Review B* **73**, 125433 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.125433>.
- [57] Lai, L. *et al.* First-principles calculation of ^{13}C nmr chemical shifts of infinite single-walled carbon nanotubes: new data for large-diameter and four-helical nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 16417–16421 (2008). <http://dx.doi.org/10.1021/jp074180b>.
- [58] Vähäkangas, J., Ikäläinen, S., Lantto, P. & Vaara, J. Nuclear magnetic resonance predictions for graphenes: concentric finite models and extrapolation to large systems. *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 4634–4641 (2013). <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP44631J>.
- [59] Özcan, N., Vähäkangas, J., Lantto, P. & Vaara, J. Characteristic spectral patterns in the carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of hexagonal

- and crenellated graphene fragments. *ChemPhysChem* **15**, 1799–1808 (2014). <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201301184>.
- [60] Orendt, A. M. *et al.* Carbon-13 shift tensors in polycyclic aromatic compounds. 8. a low-temperature nmr study of coronene and corannulene. *The Journal of Physical Chemistry A* **104**, 149–155 (2000). <http://dx.doi.org/10.1021/jp993057k>.
- [61] Casabianca, L. B. Effect of curvature on carbon chemical shielding in extended carbon systems. *The Journal of Physical Chemistry A* **120**, 7011–7019 (2016). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.6b05560>.
- [62] Lu, N., Huang, Y., Li, H.-b., Li, Z. & Yang, J. First principles nuclear magnetic resonance signatures of graphene oxide. *The Journal of chemical physics* **133**, 034502 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3455715>.
- [63] Xing, Y.-Z., Luo, Z.-X., Kleinhammes, A. & Wu, Y. Probing carbon micropore size distribution by nucleus independent chemical shift. *Carbon* **77**, 1132–1139 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.06.031>.
- [64] Forse, A. C., Griffin, J. M., Presser, V., Gogotsi, Y. & Grey, C. P. Ring current effects: factors affecting the nmr chemical shift of molecules adsorbed on porous carbons. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 7508–7514 (2014). <http://dx.doi.org/10.1021/jp502387x>.
- [65] Carey, F. A. Organic chemistry. USA: *The McGraw-Hill Companies*. Retrieved September 30, 2009 (2000).
- [66] Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666 (2004). <http://dx.doi.org/10.1126/10.1021/10.1126/science.1102896>.

- [67] Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials* **9**, 183 (2007). <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [68] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* **81**, 109 (2009). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [69] Allen, M. J., Tung, V. C. & Kaner, R. B. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical reviews* **110**, 132–145 (2009). <http://dx.doi.org/10.1021/cr900070d>.
- [70] Ferrari, A. C. *et al.* Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale* **7**, 4598–4810 (2015). <http://dx.doi.org/10.1039/C4NR01600A>.
- [71] Yazyev, O. V. Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. *Reports on Progress in Physics* **73**, 056501 (2010). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/73/5/056501>.
- [72] Palacios, J. J. & Ynduráin, F. Critical analysis of vacancy-induced magnetism in monolayer and bilayer graphene. *Physical Review B* **85**, 245443 (2012). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.245443>.
- [73] Yazyev, O. V. Hyperfine interactions in graphene and related carbon nanostructures. *Nano letters* **8**, 1011–1015 (2008). <http://dx.doi.org/10.1021/nl072667q>.
- [74] Venezuela, P., Lazzeri, M. & Mauri, F. Theory of double-resonant raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Physical Review B* **84**, 035433 (2011). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.035433>.

- [75] Ugeda, M. M. *et al.* Point defects on graphene on metals. *Physical Review Letters* **107**, 116803 (2011). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.116803>.
- [76] Warner, J. H. *et al.* Bond length and charge density variations within extended arm chair defects in graphene. *ACS nano* **7**, 9860–9866 (2013). <http://dx.doi.org/10.1021/nm403517m>.
- [77] Liu, F., Ming, P. & Li, J. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension. *Physical Review B* **76**, 064120 (2007). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.064120>.
- [78] Faccio, R., Denis, P. A., Pardo, H., Goyenola, C. & Mombrú, A. W. Mechanical properties of graphene nanoribbons. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 285304 (2009). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/28/285304>.
- [79] Kittel, C., McEuen, P. & McEuen, P. *Introduction to solid state physics* (John Wiley & Sons, San Francisco, 2004). ISBN: 978-0471415268.
- [80] McCann, E. Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene. *Physical Review B* **74**, 161403 (2006). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.161403>.
- [81] McCann, E. & Koshino, M. The electronic properties of bilayer graphene. *Rep. Prog. Phys.* **76**, 056503 (2013). <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/76/5/056503>.
- [82] Wallace, P. R. The Band Theory of Graphite. *Physical Review* . **71**, 622 (1947). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>.
- [83] Abergel, D., Apalkov, V., Berashevich, J., Ziegler, K. & Chakraborty, T. Properties of graphene: a theoretical perspective. *Advances in Physics* **59**, 261–482 (2010). <https://doi.org/10.1080/00018732.2010.487978>.

- [84] Wilson, M. Electrons in atomically thin carbon sheets behave like massless particles. *Physics Today* **59**, 21–23 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2180163>.
- [85] Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197 (2005). <http://dx.doi.org/10.1038/nature04233>.
- [86] Zhang, Y., Tan, Y.-W., Stormer, H. L. & Kim, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *nature* **438**, 201 (2005). <https://doi.org/10.1038/nature04235>.
- [87] DiVincenzo, D. P. & Mele, E. J. Self-consistent effective-mass theory for intralayer screening in graphite intercalation compounds. *Physical Review B* **29**, 1685–1694 (1984). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.29.1685>.
- [88] Semenoff, G. W. Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly. *Physical Review Letters* **53**, 2449–2452 (1984). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.53.2449>.
- [89] Haldane, F. D. M. Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the "Parity Anomaly". *Physical Review Letters* **61**, 2015–2018 (1988). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.61.2015>.
- [90] Vianna, J. D. M., Canuto, S. & Fazzio, A. *Teoria quântica de moléculas e sólidos* (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004). ISBN: 978-8-588-32516-6.
- [91] Seitz, F. *The modern theory of solids* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1940). ISBN: 978-0486654829.
- [92] McCann, E. & Fal'ko, V. I. Landau-Level Degeneracy and Quantum Hall Effect in a Graphite Bilayer. *Physical Review Letters* **96**, 086805 (2006). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.086805>.

- [93] Ohta, T., Bostwick, A., Seyller, T., Horn, K. & Rotenberg, E. Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene. *Science* **313**, 951 (2006). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1130681>.
- [94] Novoselov, K. S. *et al.* Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of 2π in bilayer graphene. *Nature Physics* **2**, 177 (2006). <http://dx.doi.org/10.1038/nphys245>.
- [95] Zhang, Y. & Gu, Y. Mechanical properties of graphene: Effects of layer number, temperature and isotope. *Computational Materials Science* **71**, 197 – 200 (2013). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025613000487>.
- [96] Björkman, T., Gulans, A., Krasheninnikov, A. V. & Nieminen, R. M. van der Waals Bonding in Layered Compounds from Advanced Density-Functional First-Principles Calculations. *Physical Review Letters* **108**, 235502 (2012). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.235502>.
- [97] Charlier, J. C., Gonze, X. & Michenaud, J. P. First-principles study of the stacking effect on the electronic properties of graphite(s). *Carbon* **32**, 289 – 299 (1994). [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90192-9](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90192-9).
- [98] Bernal, J. D. The Structure of Graphite. *Proceedings of the Royal Society of London A* **106**, 749 (1924). <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1924.0101>.
- [99] Li, G. *et al.* Observation of Van Hove singularities in twisted graphene layers. *Nature Physics* **6**, 109 (2010). <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1463>.
- [100] Luican, A. *et al.* Single-Layer Behavior and Its Breakdown in Twisted Graphene Layers. *Physical Review Letters* **106**, 126802 (2011). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.126802>.

- [101] Tabert, C. J. & Nicol, E. J. Dynamical conductivity of AA-stacked bilayer graphene. *Physical Review B* **86**, 075439 (2012). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.075439>.
- [102] Charlier, J.-C., Gonze, X. & Michenaud, J.-P. First-principles study of the stacking effect on the electronic properties of graphite(s). *Carbon* **32**, 289 (1994). [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90192-9](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(94)90192-9).
- [103] Slonczewski, J. C. & Weiss, P. R. Band structure of graphite. *Physical Review* . **109**, 272–279 (1958). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.109.272>.
- [104] McClure, J. W. Band structure of graphite and de haas-van alphen effect. *Physical Review* . **108**, 612–618 (1957). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.108.612>.
- [105] Wang, Q. *et al.* A review on application of carbonaceous materials and carbon matrix composites for heat exchangers and heat sinks. *International Journal of Refrigeration* **35**, 7 – 26 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2011.09.001>.
- [106] Carbonaceous materials for next-generation flexible supercapacitors. *Reviews in Advanced Sciences and Engineering* **5**, 32–50 (2016). <https://doi.org/10.1166/rase.2016.1106>.
- [107] Walton, J. & Quirke, N. Modelling the phase behaviour of a fluid within a pore. *Chemical Physics Letters* **129**, 382 – 386 (1986). [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(86\)80363-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(86)80363-3).
- [108] Lastoskie, C., Gubbins, K. E. & Quirke, N. Pore size heterogeneity and the carbon slit pore: a density functional theory model. *Langmuir* **9**, 2693–2702 (1993). <https://doi.org/10.1021/la00034a032>.

- [109] Wang, Q. & Johnson, J. K. Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores. *The Journal of Chemical Physics* **110**, 577–586 (1999). <https://doi.org/10.1063/1.478114>.
- [110] Bhatia, S. K. & Myers, A. L. Optimum conditions for adsorptive storage. *Langmuir* **22**, 1688–1700 (2006). <https://doi.org/10.1021/la0523816>.
- [111] Palmer, J. C. & Gubbins, K. E. Atomistic models for disordered nanoporous carbons using reactive force fields. *Microporous and Mesoporous Materials* **154**, 24 – 37 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.017>.
- [112] Nguyen, T. X., Cohaut, N., Bae, J.-S. & Bhatia, S. K. New method for atomistic modeling of the microstructure of activated carbons using hybrid reverse monte carlo simulation. *Langmuir* **24**, 7912–7922 (2008). <https://doi.org/10.1021/la800351d>.
- [113] Jain, S. K., Pellenq, R. J.-M., Pikunic, J. P. & Gubbins, K. E. Molecular modeling of porous carbons using the hybrid reverse monte carlo method. *Langmuir* **22**, 9942–9948 (2006). <https://doi.org/10.1021/la053402z>.
- [114] Palmer, J., Brennan, J., Hurley, M., Balboa, A. & Gubbins, K. Detailed structural models for activated carbons from molecular simulation. *Carbon* **47**, 2904 – 2913 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.06.037>.
- [115] Farmahini, A. H. & Bhatia, S. K. Hybrid reverse monte carlo simulation of amorphous carbon: Distinguishing between competing structures obtained using different modeling protocols. *Carbon* **83**, 53 – 70 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.013>.
- [116] Pikunic, J. *et al.* Structural modeling of porous carbons: Constrained reverse monte carlo method. *Langmuir* **19**, 8565–8582 (2003). <https://doi.org/10.1021/la034595y>.

- [117] Farmahini, A. H. & Bhatia, S. K. Effect of structural anisotropy and pore-network accessibility on fluid transport in nanoporous Ti_3SiC_2 carbide-derived carbon. *Carbon* **103** (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.093>.
- [118] Opletal, G. *et al.* Hybrid approach for generating realistic amorphous carbon structure using metropolis and reverse monte carlo. *Molecular Simulation* **28**, 927–938 (2002). <https://doi.org/10.1080/089270204000002584>.
- [119] Galli, G., Martin, R. M., Car, R. & Parrinello, M. Structural and electronic properties of amorphous carbon. *Physical Review Letters* **62**, 555–558 (1989). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.62.555>.
- [120] Wang, C. Z. & Ho, K. M. Structure, dynamics, and electronic properties of diamondlike amorphous carbon. *Physical Review Letters* **71**, 1184–1187 (1993). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.71.1184>.
- [121] van Duin, A. C. T., Dasgupta, S., Lorant, F. & Goddard, W. A. Reaxff: A reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A* **105**, 9396–9409 (2001). <https://doi.org/10.1021/jp004368u>.
- [122] Srinivasan, S. G., van Duin, A. C. T. & Ganesh, P. Development of a reaxff potential for carbon condensed phases and its application to the thermal fragmentation of a large fullerene. *The Journal of Physical Chemistry A* **119**, 571–580 (2015). <https://doi.org/10.1021/jp510274e>.
- [123] Suarez-Martinez, I. & Marks, N. A. Effect of microstructure on the thermal conductivity of disordered carbon. *Applied Physics Letters* **99**, 033101 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3607872>.

- [124] Shi, Y. A mimetic porous carbon model by quench molecular dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics* **128**, 234707 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2943645>.
- [125] Makeev, M., Lawson, J. & Srivastava, D. Kinetics of formation and thermal and mechanical properties of char obtained by ultra-high temperature pyrolysis of polyethylene via molecular dynamics simulations. vol. 2, 79–86 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3249632>.
- [126] Makeev, M. A. & Srivastava, D. Thermal properties of char obtained by pyrolysis: A molecular dynamics simulation study. *Applied Physics Letters* **95**, 181908 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3249632>.
- [127] Ranganathan, R., Rokkam, S., Desai, T. & Keblinski, P. Generation of amorphous carbon models using liquid quench method: A reactive molecular dynamics study. *Carbon* **113**, 87 – 99 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.024>.
- [128] M., B. & R., O. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik* **389**, 457–484 (1927). <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [129] Hartree, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24**, 89–110 (1928). <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>.
- [130] Fock, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik* **61**, 126–148 (1930). <https://doi.org/10.1007/BF01340294>.
- [131] Fock, V. Selfconsistent field mit austausch für natrium. *Zeitschrift für Physik* **62**, 795–805 (1930). <https://doi.org/10.1007/BF01330439>.

- [132] Kohn, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics* **71**, 1253 (1999). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1253>.
- [133] Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **23**, 542–548 (1927). http://journals.cambridge.org/article_S0305004100011683.
- [134] Fermi, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik* **48**, 73–79 (1928). <http://dx.doi.org/10.1007/BF01351576>.
- [135] Dirac, P. A. M. Note on exchange phenomena in the thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **26**, 376–385 (1930). http://journals.cambridge.org/article_S0305004100016108.
- [136] Parr, R. G. & Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989). ISBN: 978-0-19-509276-9.
- [137] Lieb, S. B., E. H. Thomas-fermi theory revisited. *Physical Review Letters* **31**, 681–683 (1973). <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.31.681>.
- [138] Lieb, S. J. P. . Y. J., E. H. Heavy atoms in the strong magnetic field of a neutron star. *Physical Review Letters* **69**, 749–752 (1992). <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.69.749>.
- [139] Vianna, C. S. F. A., J. D. M. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004). ISBN: 978-8-588-32516-6.
- [140] Ceperley, D. M. & Alder, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters* **45**, 566 (1980). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>.

- [141] Perdew, J. P. & Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B* **23**, 5048 (1981). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- [142] Perdew, J. P. & Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B* **45**, 13244 (1992). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- [143] van de Walle, A. & Ceder, G. Correcting overbinding in local-density-approximation calculations. *Physical Review B* **59**, 14992–15001 (1999). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.14992>.
- [144] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [145] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. & Joannopoulos, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics* **64**, 1045 (1992). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>.
- [146] Kaxiras, E. *Atomic and Electronic Structure of Solids* (Cambridge University Press, New York, 2003). ISBN: 978-0-521-52339-4.
- [147] Troullier, N. & Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B* **43**, 1993 (1991). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993>.
- [148] Rappe, A. M., Rabe, K. M., Kaxiras, E. & Joannopoulos, J. D. Optimized Pseudopotentials. *Physical Review B* **41**, 1227 (1990). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.1227>.

- [149] Jameson, C. J. Gas-phase nmr spectroscopy. *Chemical reviews* **91**, 1375–1395 (1991). <http://dx.doi.org/10.1021/cr00007a005>.
- [150] Mauri, F. & Louie, S. G. Magnetic susceptibility of insulators from first principles. *Physical review letters* **76**, 4246 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.4246>.
- [151] Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B* **50**, 17953–17979 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [152] Zheng, A., Liu, S.-B. & Deng, F. ^{13}C shielding tensors of crystalline amino acids and peptides: Theoretical predictions based on periodic structure models. *Journal of Computational Chemistry* **30**, 222–235 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.21118>.
- [153] Pruneda, J. *et al.* Calculation of the effect of intrinsic point defects and volume swelling in the nuclear magnetic resonance spectra of zrsio₄. *Molecular Simulation* **31**, 349–354 (2005). <https://doi.org/10.1080/08927020500066916>.
- [154] Sadoc, A. *et al.* Nmr parameters in alkali, alkaline earth and rare earth fluorides from first principle calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 18539–18550 (2011). <http://dx.doi.org/10.1039/C1CP21253B>.
- [155] Cahill, L. *et al.* Natural abundance ^{25}Mg solid-state nmr of mg oxyanion systems: A combined experimental and computational study. *Chemistry – A European Journal* **15**, 9785–9798 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200900346>.
- [156] Choi, M., Matsunaga, K., Oba, F. & Tanaka, I. ^{27}Al nmr chemical shifts in oxide crystals: A first-principles study. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 3869–3873 (2009). <http://dx.doi.org/10.1021/jp810484j>.

- [157] Moudrakovski, I., Lang, S., Patchkovskii, S. & Ripmeester, J. High field ^{33}S solid state nmr and first-principles calculations in potassium sulfates. *The Journal of Physical Chemistry A* **114**, 309–316 (2009). <http://dx.doi.org/10.1021/jp908206c>.
- [158] Chapman, R. P. & Bryce, D. L. Application of multinuclear magnetic resonance and gauge-including projector-augmented-wave calculations to the study of solid group 13 chlorides. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 6987–6998 (2009). <http://dx.doi.org/10.1039/B906627F>.
- [159] Widdifield, C. M. & Bryce, D. L. Solid-state $^{79/81}\text{Br}$ nmr and gauge-including projector-augmented wave study of structure, symmetry, and hydration state in alkaline earth metal bromides. *The Journal of Physical Chemistry A* **114**, 2102–2116 (2010). <https://doi.org/10.1021/jp909106j>.
- [160] Hamaed, H., Laschuk, M. W., Terskikh, V. V. & Schurko, R. W. Application of solid-state ^{209}Bi nmr to the structural characterization of bismuth-containing materials. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 8271–8279 (2009). <http://dx.doi.org/10.1021/ja901347k>.
- [161] Charpentier, T. The paw/gipaw approach for computing nmr parameters: A new dimension added to nmr study of solids. *Solid state nuclear magnetic resonance* **40**, 1–20 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2011.04.006>.
- [162] Kleinman, L. & Bylander, D. M. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters* **48**, 1425–1428 (1982). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.48.1425>.
- [163] de Gironcoli, S. Lattice dynamics of metals from density-functional perturbation theory. *Physical Review B* **51**, 6773–6776 (1995). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.6773>.

- [164] Rapaport, D. C. & Rapaport, D. C. R. *The art of molecular dynamics simulation* (Cambridge university press, 2004). ISBN: 978-0521825689.
- [165] Verlet, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*. **159**, 98–103 (1967). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.159.98>.
- [166] Mazur, A. K. Common molecular dynamics algorithms revisited: Accuracy and optimal time steps of störmer–leapfrog integrators. *Journal of Computational Physics* **136**, 354–365 (1997). <https://doi.org/10.1006/jcph.1997.5740>.
- [167] Tuckerman, M., Alejandre, J., López-Rendón, R., Jochim, A. & Martyna, G. A liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermal-isobaric ensemble. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* **39**, 5629–5651 (2006).
- [168] Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H. & Wilson, K. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics* **76**, 637–649 (1982). <https://doi.org/10.1063/1.442716>.
- [169] Daw, M. S. & Baskes, M. I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B* **29**, 6443–6453 (1984). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.29.6443>.
- [170] Tersoff, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B* **37**, 6991–7000 (1988). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.6991>.
- [171] Tersoff, J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical Review B* **39**, 5566–5568 (1989). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.39.5566>.

- [172] Chenoweth, K., van Duin, A. C. T. & Goddard, W. A. Reaxff reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A* **112**, 1040–1053 (2008). <https://doi.org/10.1021/jp709896w>.
- [173] Lee, J. G. *Computational materials science: an introduction* (CRC Press, 2016).
- [174] Nosé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics* **81**, 511–519 (1984). <https://doi.org/10.1063/1.447334>.
- [175] Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A* **31**, 1695–1697 (1985). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.31.1695>.
- [176] Frenkel, D. & Smit, B. *Chapter 6 - Molecular Dynamics in Various Ensembles* (Academic Press, San Diego, 2002), second edition edn. ISBN: 978-0-12-267351-1, <https://doi.org/10.1016/B978-012267351-1/50007-9>.
- [177] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters* **77**, 3865–3868 (1996). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [178] Grimme, S., Ehrlich, S. & Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **32**, 1456 (2011). <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- [179] Baskin, Y. & Meyer, L. Lattice constants of graphite at low temperatures. *Physical Review* . **100**, 544–544 (1955). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.100.544>.
- [180] Mason, J. Conventions for the reporting of nuclear magnetic shielding (or shift) tensors suggested by participants in the NATO ARW on NMR shiel-

- ding constants at the University of Maryland, College Park, July 1992. *Solid state nuclear magnetic resonance* **2**, 285–288 (1993). [https://doi.org/10.1016/0926-2040\(93\)90010-K](https://doi.org/10.1016/0926-2040(93)90010-K).
- [181] Harris, R. K. *et al.* Further conventions for NMR shielding and chemical shifts IUPAC recommendations 2008. *Solid state nuclear magnetic resonance* **33**, 41–56 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2008.02.004>.
- [182] Skachkov, D., Krykunov, M., Kadantsev, E. & Ziegler, T. The Calculation of NMR Chemical Shifts in Periodic Systems Based on Gauge Including Atomic Orbitals and Density Functional Theory. *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 1650 (2010). <https://doi.org/10.1021/ct100046a>.
- [183] Stankovich, S. *et al.* Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon* **45**, 1558 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>.
- [184] Si, Y. & Samulski, E. T. Synthesis of Water Soluble Graphene. *Nano Lett.* **8**, 1679 (2008). <https://doi.org/10.1021/nl080604h>.
- [185] Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L. & Ajayan, P. M. New Insights into the Structure and Reduction of Graphite Oxide. *Nat. Chem.* **1**, 403 (2009). <https://doi.org/10.1038/nchem.281>.
- [186] Marcano, D. C. *et al.* Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* **4**, 4806 (2010). <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn1006368>.
- [187] Panich, A. M., Shames, A. I., Aleksenskii, A. E. & Dideikin, A. Magnetic Resonance Evidence of Manganese-Graphene Complexes in Reduced Graphene Oxide. *Solid State Communications.* **152**, 466 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.01.005>.

- [188] Resing, H. A. *et al.* NMR Shift Tensors for Polyacetylene and Graphite. *Polymer Preprints* **23**, 101 (1982).
- [189] Darmstadt, H. *et al.* NMR Spectroscopy and XRD Studies of Commercial and Pyrolytic Carbon Blacks. *Carbon* **38**, 1279 – 1287 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00259-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00259-6).
- [190] Lauginie, P., Estrade-Szwarckopf, H., Rousseau, B. & Conard, J. RMN de ^{13}C dans une Sphère de Pyrographite Orienté. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre* **307**, 1693 (1988).
- [191] Yoshizawa, K., Yumura, T., Yamabe, T. & Bandow, S. The role of orbital interactions in determining the interlayer spacing in graphite slabs. *Journal of the American Chemical Society* **122**, 11871 – 11875 (2000). <https://doi.org/10.1021/ja994457o>.
- [192] Berashevich, J. & Chakraborty, T. On the nature of interlayer interactions in a system of two graphene fragments. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 24666–24673 (2011). <https://doi.org/10.1021/jp2095032>.
- [193] Naji, S. *et al.* On distance variation effects on graphene bilayers. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **75**, 739 – 745 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.01.017>.
- [194] Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Atomically Thin MoS_2 : A New Direct-Gap Semiconductor. *Physical Review Letters* **105**, 136805 (2010). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.
- [195] Hiroyama, Y. & Kume, K. High resolution ^{13}C NMR spectra in graphite chemical shift and diamagnetism. *Solid State Communications* **65**, 617 – 619 (1988). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(88\)90350-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(88)90350-X).

- [196] Resing, H., Hoodgeman, D., Baker, J. & Poziomek, E. Carbon-13 NMR spectroscopy of the charcoal/4-vinylpyridine system. *Carbon* **23**, 395 – 403 (1985). [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(85\)90032-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(85)90032-6).
- [197] Maniwa, Y., Sato, M., Kume, K., Kozlov, M. & Tokumoto, M. Comparative NMR Studies of New Carbon Forms. *Carbon* **34**, 1287 – 1291 (1996). [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00116-9](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00116-9).
- [198] Freitas, J. C., Emmerich, F. G., Cernicchiaro, G. R., Sampaio, L. C. & Bonagamba, T. J. Magnetic Susceptibility Effects on ^{13}C MAS NMR Spectra of Carbon Materials and Graphite. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **20**, 61 – 73 (2001). <https://doi.org/10.1006/snmr.2001.0030>.
- [199] Kanowski, M. *et al.* The Structure of Fullerene Black and the Incorporation of C60 Investigated by ^{13}C NMR. *Carbon* **35**, 685 – 695 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00015-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00015-8).
- [200] de Souza, F. A. L. *et al.* Nmr spectral parameters in graphene, graphite, and related materials: Ab initio calculations and experimental results. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 27707–27716 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10042>.
- [201] Cohen, A. J., Mori-Sánchez, P. & Yang, W. Insights into current limitations of density functional theory. *Science* **321**, 792–794 (2008). <http://science.sciencemag.org/content/321/5890/792>.
- [202] Cohen, A. J., Mori-Sánchez, P. & Yang, W. Challenges for Density Functional Theory. *Chemical Reviews* **112**, 289 (2012). <http://dx.doi.org/10.1021/cr200107z>.

- [203] Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics* **117**, 1 – 19 (1995). <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>.
- [204] Allen, F. H. *et al.* Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* S1–S19 (1987). <http://dx.doi.org/10.1039/P298700000S1>.
- [205] Costain, C. C. & Stoicheff, B. P. Microwave spectrum, molecular structure of vinyl cyanide and a summary of cc, ch bond lengths in simple molecules. *The Journal of Chemical Physics* **30**, 777–782 (1959). <https://doi.org/10.1063/1.1730044>.
- [206] Krainyukova, N. V. & Zubarev, E. N. Carbon honeycomb high capacity storage for gaseous and liquid species. *Physical Review Letters* **116**, 055501 (2016). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.116.055501>.
- [207] Leyssale, J.-M., Costa, J.-P. D., Germain, C., Weisbecker, P. & Vignoles, G. Structural features of pyrocarbon atomistic models constructed from transmission electron microscopy images. *Carbon* **50**, 4388 – 4400 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.05.015>.
- [208] Forse, A. C. *et al.* New insights into the structure of nanoporous carbons from nmr, raman, and pair distribution function analysis. *Chemistry of Materials* **27**, 6848–6857 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03216>.
- [209] Weisbecker, P. *et al.* Microstructure of pyrocarbons from pair distribution function analysis using neutron diffraction. *Carbon* **50**, 1563 – 1573 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.035>.

- [210] Andrews, A. B. *et al.* Comparison of Coal-Derived and Petroleum Asphaltenes by ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance, DEPT, and XRS. *Energy & Fuels* **25**, 3068–3076 (2011). <https://doi.org/10.1021/ef2003443>.
- [211] Van Krevelen, D. Coal: Typology–Physics–Chemistry–Constitution (Coal Science & Technology). *Elsevier Science, Amsterdam* (1993).
- [212] Bousige, C. *et al.* Realistic molecular model of kerogen’s nanostructure. *Nature materials* **15**, 576 (2016). <https://doi.org/10.1038/nmat4541>.
- [213] Iarlori, S., Galli, G. & Martini, O. Microscopic structure of hydrogenated amorphous carbon. *Physical Review B* **49**, 7060–7063 (1994). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.7060>.
- [214] Newport, R. *et al.* The structure of a c:h by neutron and x-ray scattering. *Surface and Coatings Technology* **47**, 668 – 676 (1991). [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(91\)90339-X](https://doi.org/10.1016/0257-8972(91)90339-X).
- [215] Xu, J., Watanabe, S., Hayashi, H., Kawaguchi, M. & Kato, T. Structural characterization of ion-vapor deposited hydrogenated amorphous carbon coatings by solid state ^{13}C nuclear magnetic resonance. *Journal of Applied Physics* **115**, 014303 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4858407>.
- [216] Pan, H., Pruski, M., Gerstein, B. C., Li, F. & Lannin, J. S. Local coordination of carbon atoms in amorphous carbon. *Physical Review B* **44**, 6741–6745 (1991). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.44.6741>.
- [217] Alam, T. M., Friedmann, T. A., Schultz, P. A. & Sebastiani, D. Low temperature annealing in tetrahedral amorphous carbon thin films observed by ^{13}C nmr spectroscopy. *Physical Review B* **67**, 245309 (2003). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.245309>.

- [218] Chu, P. K. & Li, L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Materials Chemistry and Physics* **96**, 253 – 277 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.048>.
- [219] Cho, G., Yen, B. K. & Klug, C. A. Structural characterization of sputtered hydrogenated amorphous carbon films by solid state nuclear magnetic resonance. *Journal of Applied Physics* **104**, 013531 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2952515>.
- [220] Koidl, P. *et al.* 243–265 (Springer US, Boston, MA, 1991). ISBN: 978-1-4684-5967-8, https://doi.org/10.1007/978-1-4684-5967-8_12.
- [221] Freitas, J. C., Emmerich, F. G., Cernicchiaro, G. R., Sampaio, L. C. & Bonagamba, T. J. Magnetic susceptibility effects on ^{13}C mas nmr spectra of carbon materials and graphite. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **20**, 61 – 73 (2001). <https://doi.org/10.1006/snmr.2001.0030>.
- [222] Merwin, L. H., Johnson, C. E. & Weimer, W. A. ^{13}C nmr investigation of cvd diamond: Correlation of nmr and raman spectral linewidths. *Journal of Materials Research* **9**, 631–635 (1994). <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.0631>.
- [223] Wilkie, C. A., Ehlert, T. C. & Haworth, D. T. A solid state ^{13}C -nmr study of diamonds and graphites. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **40**, 1983 – 1987 (1978). [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(78\)80186-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(78)80186-9).

Apêndice A

Lista de Artigos

Artigos Publicados

NMR Spectral Parameters in Graphene, Graphite, and Related Materials: Ab Initio Calculations and Experimental Results. The Journal of Physical Chemistry C, 120, (48), 27707-27716 (2016). [200]

Artigos Sendo Revisados para Submissão

Prediction of NMR parameters of Disordered Carbons: Atomistic Simulations and First Principles Calculations. Alan R. Ambrozio, J. -M. Leyssale, R. Pellenq, Gérard L. Vignoles, Wanderla L. Scopel, Jair C. C. Freitas – Periódico para a submissão Carbon.

Artigos em Fase de Escrita

Combined Experimental and Computational ^1H NMR Study of Water Adsorption onto Graphitic Materials. Alan R. Ambrozio, Thierry R. Lopes, Daniel F. Cipriano, Wanderlã L. Scopel, Jair C. C. Freitas – Periódico para a submissão The Journal of Physical Chemistry C