

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE NANOANTENA DE GRAFENO

SIMONE CRISTINA DA COSTA TAVARES

DM 09/2015

UFPA / ITEC / PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil

2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Tavares, Simone Cristina da Costa, 1972-
Propriedades elétricas de nanoantena de grafeno /
Simone Cristina da Costa Tavares. - 2015.

Orientador: Jordan Del Nero.
Dissertação (Mestrado) - Universidade
Federal do Pará, Instituto de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Elétrica, Belém, 2015.

1. Nanotecnologia. 2. Materiais
nanoestruturados. 3. Carbono. I. Título.

CDD 22. ed. 620.5

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

SIMONE CRISTINA DA COSTA TAVARES

PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE NANOANTENA DE GRAFENO

DM 09/ 2015

UFPA / ITEC / PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

SIMONE CRISTINA DA COSTA TAVARES

PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE NANOANTENA DE GRAFENO

Dissertação submetida à
Banca Examinadora do Pro-
grama de pós-Graduação em
Engenharia Elétrica da UFPA-
para a obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia Elétrica
na área de Telecomunicações.

UFPA / ITEC / PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

“PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE NANOANTENA DE GRAFENO”

AUTORA: SIMONE CRISTINA DA COSTA TAVARES

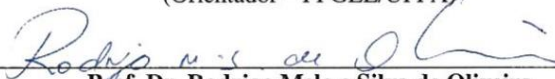
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA À BANCA EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA, SENDO JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA ELÉTRICA NA ÁREA DE TELECOMUNICAÇÕES.

APROVADA EM: 24/02/2015

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Jordan Del Nero
(Orientador – PPGEE/UFPA)



Prof. Dr. Rodrigo Melo e Silva de Oliveira
(Avaliador Interno – PPGEE/UFPA)



Prof. Dr. Ronaldo Oliveira dos Santos
(Avaliador Externo – ESTÁCIO/BELÉM)

VISTO:



Prof. Dr. Evaldo Gonçalves Pelaes
(Coordenador do PPGEE/ITEC/UFPA)

AGRADECIMENTOS

A Deus por ele estar sempre presente na minha vida.

Ao Professor Jordan Del Nero pela oportunidade, paciência e confiança.

Aos meus gestores, Ageu Guerra e Sérgio Augusto Lobo Gluck Paul, pela complacência e compreensão nas minhas ausências e atrasos na empresa.

A Gleida Conde pela amizade e palavras de conforto durante a jornada de estudos e nas horas que antecediam as provas.

Aos meus amigos, familiares, professores, colegas de estudo e a todos do grupo do professor Jordan Del Nero em especial ao Vivente Ferrer, Mario Souza e Samuel Corrêa, que contribuíram com palavras de incentivo e conhecimentos, para que esse trabalho continuasse e fosse finalizado.

RESUMO

A corrida incessante pela descoberta de novos materiais e a busca de novas soluções para os problemas tecnológicos, e por equipamentos que possuam dispositivos com um desempenho melhor do que os disponíveis hoje operando em escalas cada vez menores levaram-nos a estudar nanoantenas. Isso permitiu-nos mostrarmos o estudo da estrutura eletrônica do Nanotubo de Carbono e as propriedades elétricas do Grafeno como precursores de nanoantena. O desenvolvimento de antenas feitas de Nanotubo de Carbono e de Grafeno é, no momento, uma possibilidade tecnológica aberta ao estado da arte. Nesse trabalho investigamos o transporte eletrônico para o material orgânico Grafeno utilizando-o como uma nanoantena e apresentamos as simulações dos cálculos quânticos derivados da teoria de Hartree-Focke do método semi-empírico, pelo qual é determinada a distribuição de carga de elétrons ao longo da estrutura. Os parâmetros da estrutura otimizada foram totalmente calculados incluindo o campo elétrico externo através do modelo de matriz de camada fechada de Roothaan-Hall. Apresentando uma característica relacionada com a resposta elétrica obtendo como resultado um dispositivo transistor de efeito de campo (FET), com capacitância e frequência operacional em 90 THz sob uma tensão operacional em torno da retificação de 0,82 V e mostramos, também, o modelo Fowler-Nordheim e Millikan-Lauritsen para a estrutura do Grafeno.

PALAVRAS-CHAVE: Antena. Nanotubo de Carbono. Grafeno. Hartree-Fock. Semi-empírico.

ABSTRACT

The incessant rush for discovering new materials and the search for new solutions to the technological problems and equipment that have devices with better performance than the currently available, operating at ever smaller scales led us to study antennas that allow to occupy an increasingly small space. This permitted us to show the study of the electronic carbon nanotube structure and the electrical properties of graphenenano-antenna as its precursors. The development of antennas made of carbon nanotube and graphene is, in the moment, a technological possibility opened to state of art. In this paper we investigate the electronic transport for graphene organic material using it as a nano-antenna where we present simulations of quantum calculations derived from Hartree-Fock theory and semi-empirical method, which is given by the electron charge distribution along the structure. The structural parameters of the optimized structure have been fully calculated, including external electric field across the matrix layer of closed Roothaan-Hall model. Featuring a characteristic related to the electrical response which results a transistor device field effect, with capacitance and operating frequency in 90 THz under an operating voltage around the 0,82 V rectification and we show, also, the Fowler-Nordheim model and Millikan -Lauritsen for graphene structure.

KEYWORDS: Antenna. Carbon nanotube. Graphene. Hartree-Fock. Semi-empirical.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	a) Antena dipolo de meia onda, b) mostramos uma idéia da variação de tensão e corrente (em valores absolutos) e c) equivalente RLC série de uma antena dipolo.....	16
Figura 2	Nanoantena de ouro (Au) no formato de uma gravata-borboleta medindo 100nm.....	17
Figura 3	a) Grafite, b) Diamante, c) Fulereo, d) Nanotubo de Carbono de parede simples, e) Nanotubo de Carbono de paredemultipla e f) Grafeno.....	18
Figura 4	Orbitais eletrônicos do Carbono nos estados hibridos sp^3 , sp^2 e sp	19
Figura 5	a) Distribuição eletrônica fundamental do carbono $1s^2 2s^2 2p^2$, b) Carbono no estado excitado ou ativado, c) hibridização sp^2 do Carbono.....	20
Figura 6	Folha de Grafeno onde identificamos a célula unitária (U), os vetores básicos da estrutura do Grafeno a_1 e a_2 e a combinação desses vetores básicos da estrutura originando o vetor <i>quiral</i>	22
Figura 7	a) Folha de Grafeno mostrando o corte para formar os Nanotubos <i>armchair</i> , <i>zigzag</i> e <i>quiral</i>	23
Figura 8	a) Nanotubo camada simples (<i>Single- Wall CarbonNanotubes</i> - SWNTs) características metálicas ou semicondutoras, b) Nanotubo de multicamada (<i>Multi- Wall CarbonNanotubes</i> - MWNTs) condutividade metálica e c) Nanotubo de parede dupla (<i>Double- Wall Carbono Nanotubes</i> - DWNTs)	24
Figura 9	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de Nanotubos MWNT, DWNT e SWNT.....	25
Figura 10	Diagrama de banda do canal balístico conectado a fonte, ao dreno e ao reservatório.....	26
Figura 11	Folha de Grafeno no formato <i>zigzag</i> com quatro células.....	31
Figura 12	a) Arranjo hexagonal de átomos de Carbono que formam uma folha de Grafeno, b) Rede de Bravais com dois átomos.....	33
Figura 13	Relação de dispersão dos elétrons π do Grafeno em toda região da primeira zona de Brillouin, calculada pelo método tight-binding. Ao lado à direita, zoom próximo de um dos pontos de Dirac.....	34

Figura 14	Banda de energia e densidade de estados (DOS) do Grafeno monocamada com gap zero.....	38
Figura 15	Estrutura da nanoantena de Grafeno.....	64
Gráfico 1	Corrente x tensão para o sistema molecular da nanoantena de Grafeno.....	65
Gráfico 2	Modelo esquemático que explana qualitativamente a inflexão na curva de FN, onde E_F^L e E_F^R correspondem à energia de Fermi dos eletrodos à esquerda e direita respectivamente, V_{\min} o potencial de inflexão.....	66
Gráfico 3	Millikan-Lauritsen (ML), $\ln(I) \times V^{-1}$ e o modelo de Fowler-Nordheim (FN), $\ln(I/V^2) \times V^{-1}$	67
Gráfico 4	Capacitância em função da voltagem aplicada a nanoantena de Grafeno.....	68
Figura 16	Esquema do rádio Nanotubo.....	70
Figura 17	Oscilador mecânico de Grafeno.....	71
Figura 18	Vários núcleos de processadores e em detalhe o núcleo com um nano-transmissor composto de uma nanoantena	72
Figura 19	Internet operando na faixa de Terahertz, dispositivos, sensores e interfaces nanométricas	73

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 ANTENA	13
2.1 Carbono	17
2.1.1 Alótropos do Carbono	18
2.1.2 Hibridação ou hibridização trigonal plana ou sp^2 do Carbono	19
2.2 Nanotubo de Carbono	21
2.2.1 Estrutura de banda do Nanotubo de Carbono	21
2.2.2 Estrutura eletrônica	25
2.2.3 Resistência do Nanotubo de Carbono	26
2.2.4 Nanoantena de Nanotubo de Carbono	29
2.3 Grafeno	31
2.3.1 Estrutura de banda e eletrônica do Grafeno	32
2.3.2 Nanoantena de Grafeno	39
3 METODOLOGIA QUÂNTICA	40
3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	40
3.2 As equações de Hartree-Fock	45
3.2.1 O Método de Hartree-Fock (SFC)	47
3.3 As equações de Roothaan-Hall	48
3.4 Métodos Semi-Empíricos	53

3.4.1 ZDO - Zero DifferentialOverlap.....	54
3.4.2 INDO - Intermediate Neglet of Differential Overlap	55
3.4.3 NDDO - Neglet of diatomic Differential Overlap.....	57
3.4.4 MNDO - Modified Neglet of diatomic Overlap.....	58
3.4.5 AM1 - Austin Model 1	61
3.4.6 PM3 - Parametric Method 3	62
4 RESULTADOS, DISCUSSÃO, CONCLUSÃO e PERSPECTIVA.....	63
4.1 Resultados.....	63
4.2 Discussão e Conclusão.....	69
4.3 Perspectiva	71
REFERÊNCIAS.....	74
APÊNDICE A - Capa do Journal of Computational and Theoretical Nanoscience	78
APÊNDICE B - Artigo completo publicado em periódico.....	79

1 INTRODUÇÃO

As antenas de rádio foram desenvolvidas como solução para um problema de comunicação à distância, mas devido à evolução da microeletrônica passou-se a exigir mais desse elemento fundamental da comunicação sem fio, pois os equipamentos tornaram-se cada vez menores exigindo, assim, a redução dela, mas com o desafio de garantir a eficiência das suas antecessoras macro. Assim, pesquisas demonstraram que o Nanotubo de Carbono é um material mecanicamente muito resistente. São excelentes no transporte de elétrons, conduzem eficientemente o calor e têm uma extraordinária flexibilidade. Por causa de suas excelentes propriedades elétricas, térmicas e mecânicas os Nanotubos de Carbono são vistos como os substitutos do silício na fabricação de nano-materiais eletrônicos e também de nanoantenas. Por outro lado, a corrida incessante pela descoberta de novos materiais e a busca de novas soluções para os problemas tecnológicos e por equipamentos que possuam dispositivos com um desempenho melhor do que os disponíveis, hoje, operando em escalas cada vez menores, levaram-nos a estudar antenas que permitam ocupar um espaço cada vez mais reduzido. Isso permitiu o estudo da estrutura eletrônica do Nanotubo de Carbono e do Grafeno como precursores de nanoantena.

Diante dessas perspectivas, muitos esforços têm sido realizados na literatura na produção de modelos capazes de descrever a propagação elétrica ao longo do Nanotubo de Carbono e do Grafeno e nesse trabalho algumas dessas propriedades, tais como, estrutura de banda, estrutura eletrônica, resistência. Nanotubo de Carbono e Grafeno como nanoantena e como resultado desse estudo as propriedades elétricas de uma nanoantena de Grafeno operando em 90 THz.

2 ANTENA

Benjamin Franklin (1750), através do seu famoso papagaio, estabeleceu a lei de conservação de carga e identificou as cargas positivas e negativas. Trinta anos mais tarde Charles Augustin de Coulomb (1780), obteve a medição das forças de atração magnética e elétrica através da sua balança de torção e disso estabeleceu-se a Lei de Coulomb, que regula a interação eletrostática entre duas cargas pontuais.

Alessandro Volta (1800) inventou a pilha onde temos uma força eletromotriz impulsinando continuamente partículas eletricamente carregadas e Hans Christian Oersted (1819) descobriu, que aproximando uma bússola de um fio onde circulava uma corrente fazia a agulha da bússola movimentar-se demonstrando que a eletricidade poderia produzir magnetismo. Antes desse feito, esses eram fenômenos considerados independentes.

André Marie Ampère (1820), ampliando as observações de Oersted, inventou uma bobina de magnetização e Georg Simon Ohm publica, quase que simultaneamente, sua lei sobre a tensão e resistência. Michael Faraday (1831) mostrou que um campo magnético variável poderia produzir uma corrente elétrica, utilizando um ímã em movimento e assistindo corrente induzida em um fio seguinte.

Os experimentos de Faraday levaram James Clerk Maxwell (1873), professor da Universidade de Cambridge, Grã-Bretanha, a estabelecer a interdependência entre eletricidade e magnetismo em seu tratado publicado “*Electricity and Magnetism*” unificando pela primeira vez a teoria eletromagnética. Maxwell foi determinante para tornar realidade a transmissão de ondas eletromagnéticas. A formulação das idéias apresentadas empiricamente por ele levou à fabricação de elementos capazes de transmitir a distância a comunicação entre as pessoas.

Heinrich Rudolph Hertz (1888) provou a propagação de ondas eletromagnéticas através do seu transmissor de ondas e que a eletricidade pode ser gerada pelas ondas eletromagnéticas movendo-se à velocidade da luz. Ele baseou-se na teoria do eletromagnetismo e nos trabalhos experimentais realizados por James Clerk Maxwell um ano antes, mas somente em 1890, iniciou-se, através do detector por coerência de Branly, em Paris, a antena como elemento de um sistema de telecomunicação sem fio. Roberto Lendell de Moura (1893) transmitiu a voz humana e Popov e o italiano Guglielmo Marconi (1896) baseados no papagaio de Benjamin Franklin, substituíram o dipolo de Hertz por uma antena, aperfeiçoando o detector de Branly e melhorando a sensibilidade dele.

Marconi (1901) aprimorou o circuito acrescentando o equivalente de um circuito ressonante RLC. Por suas muitas realizações no campo das transmissões sem fio Marconi recebeu o prêmio Nobel em 1909.

Antena é um elemento passivo de um sistema de telecomunicações sem fio capaz de converter sinais elétricos em ondas eletromagnéticas ou vice-versa. Na norma IEEE Definições Padronizadas de Termos para antenas (IEEE *Standard Definitions of Terms for antenas* – IEEE Std 145 – 1983) uma antena é definida como “Um dispositivo para a radiação ou a recepção de

ondas de rádio”. Ela é uma estrutura que envia ondas eletromagnéticas para o espaço e produz ondas quase que esféricas a partir dela. As correntes variantes no tempo na superfície de uma antena produzem ondas eletromagnéticas irradiadas. Este é o mecanismo essencial pelo qual antenas irradiam ondas eletromagnéticas.

Existem dois tipos de distribuição de linhas de campo, a mais próxima da antena, que deixam de existir imediatamente ao cessar a causa, isto é, quando cessa a corrente na antena, ocorre à anulação por um semiciclo, e as linhas não chegam a se fechar, portanto, não se propagam. Esse fenômeno é o efeito de campo próximo, de Fresnel ou campo de indução. As linhas de campo que se fecham, propagam pelo espaço e continuam carregando consigo a energia irradiada. A esse efeito se denomina campo distante ou de Fraunhofer [1].

As antenas de rádio frequência (RF), que aqui um contraponto com antenas em escala manométrica, denominada de antena macro, operam na faixa de radiofrequências e são usadas para transmitir e receber ondas de rádio e televisão, sistemas de rede sem fios, radares e em uma infinidade de outras aplicações. Nanoantena para um transmissor ou um receptor de ondas na faixa de frequência muito alta, mas precisamente em Terahertz, devido ao seu tamanho em escala nanométrica [2].

Por causa de seu pequeno tamanho, as nanoantenas oferecem vários desafios, incluindo a capacidade de se fabricar e a de caracterizá-las. As perdas elevadas em altas frequências representam outro grande desafio e, portanto, limitam a capacidade de estender o entendimento atual das antenas de rádio frequência para o espectro de Terahertz. Além disso, esses novos fenômenos requerem o desenvolvimento de novas técnicas de modelagem.

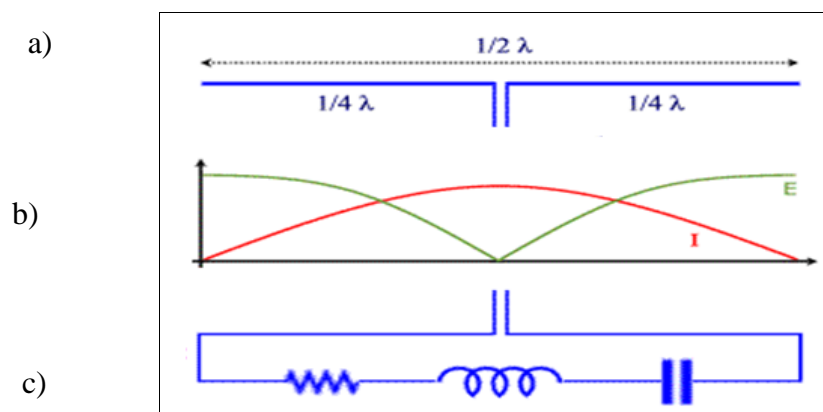
Antenas são elementos fundamentais em sistemas de comunicação sejam eles ponto-a-ponto ou multiponto. Em um sistema ponto-a-ponto é comum desejar canalizar a potência de um transmissor para onde se localiza o receptor. Isso faz com que a eficiência do sistema aumente, pois a potência nas direções não desejadas é reduzida e, para que isso seja possível, são utilizadas as antenas diretivas. No entanto, no sistema multiponto, deseja-se transmitir a potência igualmente em todas as direções em um plano horizontal, *broadcasting*, tal como, o sistema de televisão. Nesse caso, a antena utilizada é denominada de omnidirecional.

Em medidas de eficiência de uma antena é usual medir a intensidade de radiação tendo como parâmetro uma antena que irradia igualmente em todas as direções. A antena que irradia igualmente em todas as direções é chamada de irradiador isotrópico. É uma antena de característica ideal, e é apenas utilizada como parâmetro de referência para outras antenas.

A diretividade e ganho são dois parâmetros usados em teoria de antenas e eles nos fornecem o quanto à densidade de potência (vetor de Poynting) irradiada por uma antena aumenta em relação à densidade de potência de um irradiador isotrópico quando a antena e o irradiador isotrópico são alimentados com a mesma potência de transmissão fornecida pelo transmissor. Dados esses, que no estudo de uma antena macro são possíveis de serem evidenciados, porém, como não teremos uma nanoantena ligada a uma linha de transmissão convencional, de 50 ou 75 ohms, para obtermos as características elétricas em termos de corrente (I) e de tensão (V), para uma nanoantena faremos uso da física quântica.

Quando uma onda eletromagnética incide em um condutor, surgem nele correntes induzidas, cujas características vão depender do seu formato, de suas dimensões e da própria frequência do sinal recebido. Na figura 1 um exemplo clássico de uma antena macro, dipolo de meia onda, cujo comprimento é em centímetros. Ela é um tipo básico de antena, que a partir dela são projetados outros tipos de antenas. Formada por dois condutores retilíneos, cada um de comprimento igual $1/4$ do comprimento de onda da radiação a ser transmitida ou recebida figura 1a). Na figura 1b) uma idéia da variação de tensão e corrente (em valores absolutos) ao longo do dipolo. No centro, a corrente é máxima e a tensão é mínima, permitindo-nos deduzir que o dipolo é equivalente a um circuito ressonante RLC (R designa uma resistência, L uma indutância e C um capacitor) em série, conforme mostra a figura 1c), ou seja, $V(t)$ e $I(t)$ estão defasadas de $\pi/2$. Quando $V(t)$ é máximo, toda a energia está acumulada em C. Quando $I(t)$ é máxima, toda a energia está acumulada em L. A cada $1/4$ de período, a energia passa de um dispositivo para o outro. O circuito RLC é o circuito elétrico oscilante por excelência.

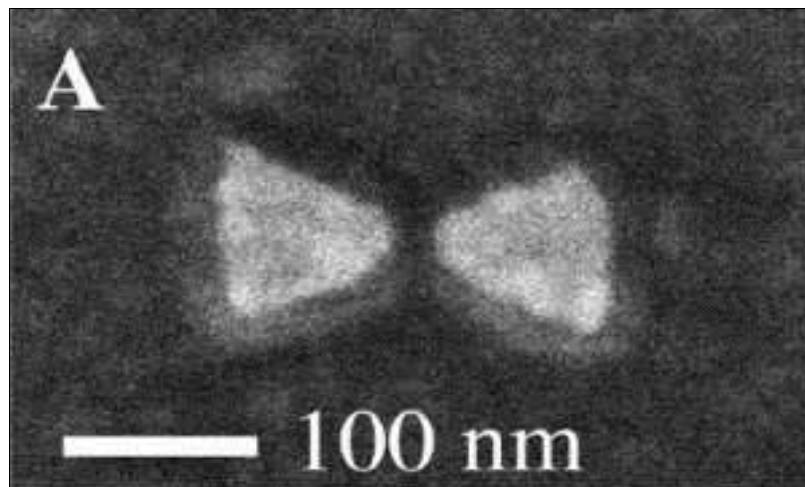
Figura 1 - a) Antena dipolo de meia onda, b) Variação de tensão e corrente (em valores absolutos) ao longo do dipolo onde temos no centro a corrente máxima e tensão mínima e c) Equivalente RLC série de uma antena dipolo.



Fonte: <<http://www.mspc.eng.br/eletrn/antena110.shtml>>.

Na figura 2, é mostrada uma nanoantena de Ouro (Au) no formato de gravata borboleta com um comprimento de 100 nm. Ela possui a mesma propriedade de transmitir e receber, tal como a antena dipolo, porém com restrição de alcance devido a sua elevada frequência de operação e capaz de comprimir as ondas de luz em um intenso feixe óptico de apenas 20 nanômetros de largura.

Figura 2 - Nanoantena de Ouro (Au) no formato de uma gravata-borboleta medindo 100 nm capaz de comprimir as ondas de luz em um intenso feixe óptico de apenas 20 nanômetros de largura.



Fonte: SCHUCK, P. J. et al, 2005.

2.1 Carbono

Elemento químico de símbolo C. O Carbono em sua forma latina, *carbon*, significa carvão. É o sexto elemento da tabela periódica pertencente ao grupo IV de massa atômica e número atômico 12 e 6, respectivamente. Tem uma estrutura ímpar, abundante na Terra. É produzido em circunstâncias raras: três núcleos de hélio têm de se unir numa colisão para se transformar em um átomo de Carbono. Isso só acontece em altíssimas temperaturas por um longo tempo, como no interior de estrelas muito massivas conhecidas como as gigantes vermelhas [3].

Dos novos materiais oriundos da nanotecnologia, os conhecidos genericamente como nanomateriais de Carbono ganham destaque, dentre eles, os Nanotubos de Carbono (NTC) e o Grafeno (GRF). É fascinante constatar que o elemento químico Carbono rico e variado símbolo da vida, tão familiar aos químicos orgânicos, e enfaticamente associado à ciência

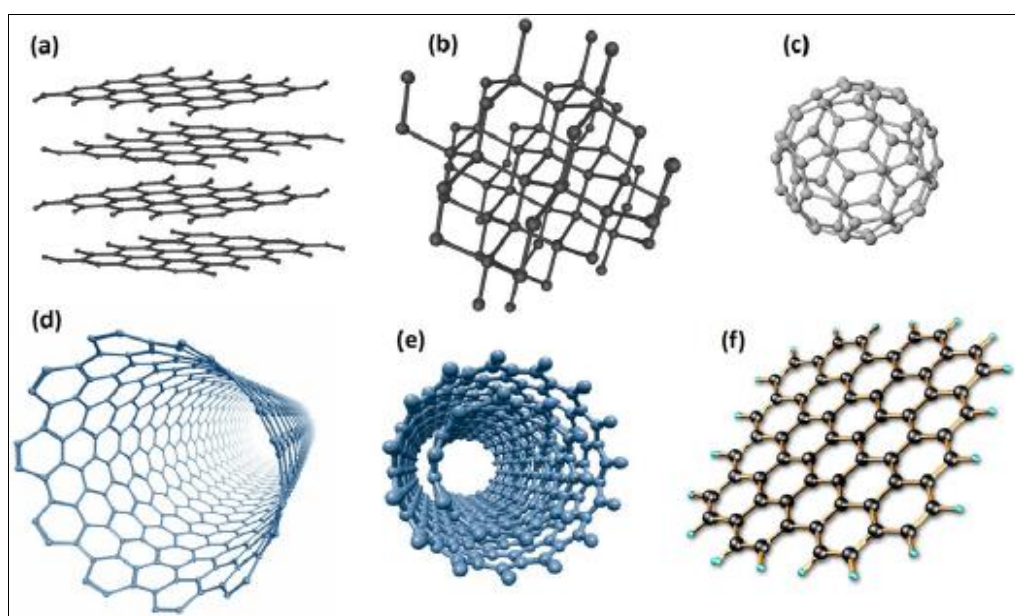
química, seja o único constituinte de alguns dos materiais mais intrigantes, manifestando-se, também, na química de materiais e na nanociência.

2.1.1 Alótropos do Carbono

Há algum tempo os estudos com o Carbono limitavam-se às estruturas do Grafite e do diamante, apesar, que na época formas de Carbono amorfo fossem descobertas, mas estruturalmente ainda eram incompreendidas. Atualmente, temos o Grafite, Diamante, Fulereo, Nanotubo de Carbono de parede simples, Nanotubo de Carbono de parede múltipla e Grafeno como alguns exemplos de estruturas alótropas do Carbono, figura 3.

No estudo do Grafite, figura 3 (a), observa-se que ele é um exemplo usual de sólido com estrutura lamelar, onde cada átomo de Carbono com hibridização sp^2 está conectado a outros três átomos, compondo folhas bidimensionais com o aspecto de uma colméia. Cada uma destas folhas individuais recebe o nome de Grafeno, e a sobreposição delas, via atrações de Van der Waals (através dos elétrons nos orbitais p puros de cada átomo de Carbono), confirmam a estrutura tridimensional do Grafite.

Figura 3 - a) Grafite, b) Diamante, c) Fulereo, d) Nanotubo de Carbono de parede simples, e) Nanotubo de Carbono de parede múltipla e f) Grafeno.



Fonte: ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M., 2013.

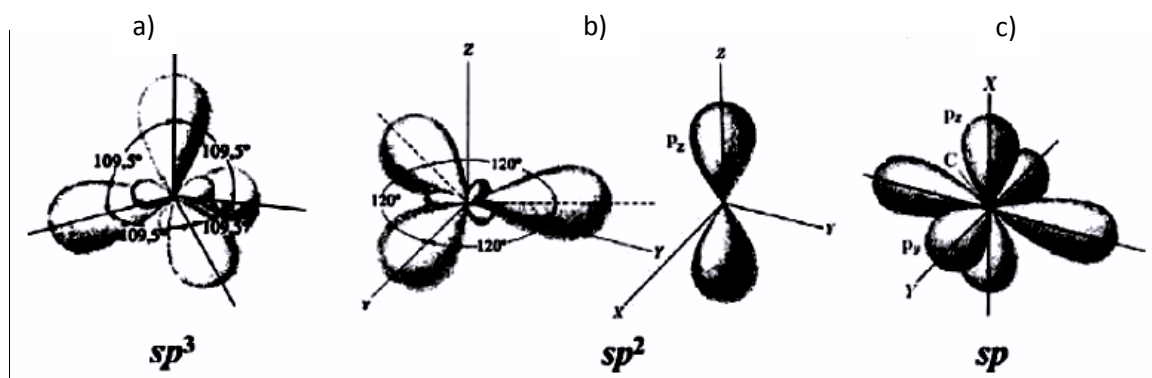
O Diamante possui uma estrutura cristalina covalente composta por átomos de Carbono com hibridização sp^3 , ligados a quatro outros átomos de Carbono, em uma geometria tetraédrica com ângulos de $109,5^\circ$ entre si, tendo o Carbono centralizado nesses orbitais, figura 3b) [4].

No ano de 1985, a descoberta de mais um alótropo do Carbono, os Fullerenos, prêmio Nobel de química em 1996 aos Professores Robert F. Curl Jr, Harold W. Kroto e Richard E. Smalley, pela descoberta, que diferente dos outros alótropos, corresponde a uma forma molecular de Carbono. Os fullerenos são moléculas nanométricas na forma de uma bola (esferoidais) constituídas somente por átomos de Carbono com hibridização sp^2 , o representante mais famoso é o buckminsterfullereno C_{60} ou apenas fullereno, figura 3c), temos também o C_{20} e o C_{70} .

2.1.2 Hibridação ou hibridização trigonal plana ou sp^2 do Carbono

O Carbono possui distribuição eletrônica fundamental $1s^2 2s^2 2p^2$. Os elétrons em $1s^2$ estão altamente ligados ao núcleo, sendo por isso chamados de “caroço”, possuindo os 4 elétrons da camada de valência, tetravalente, distribuídos nos orbitais $2s$ e $2p$ e são esses elétrons que participam das ligações com outros átomos formando os compostos orgânicos. Dá-se o nome de hibridação ou hibridização a união dos orbitais s e p , figura 4. O orbital hibridizado é uma combinação linear dos orbitais s e p que leva o sistema a um estado mais estável de menor energia e quando ocorrem com cristais que possuem Carbono na sua estrutura ocorre a hibridização dos orbitais s e p do tipo Carbono e pode ser de três tipos 4a) sp^3 , 4b) sp^2 e 4c) sp .

Figura 4 - Orbitais eletrônicos do Carbono nos estados híbridos sp^3 , sp^2 e sp .



Fonte: COSTA DA SILVA, J. E., 2009.

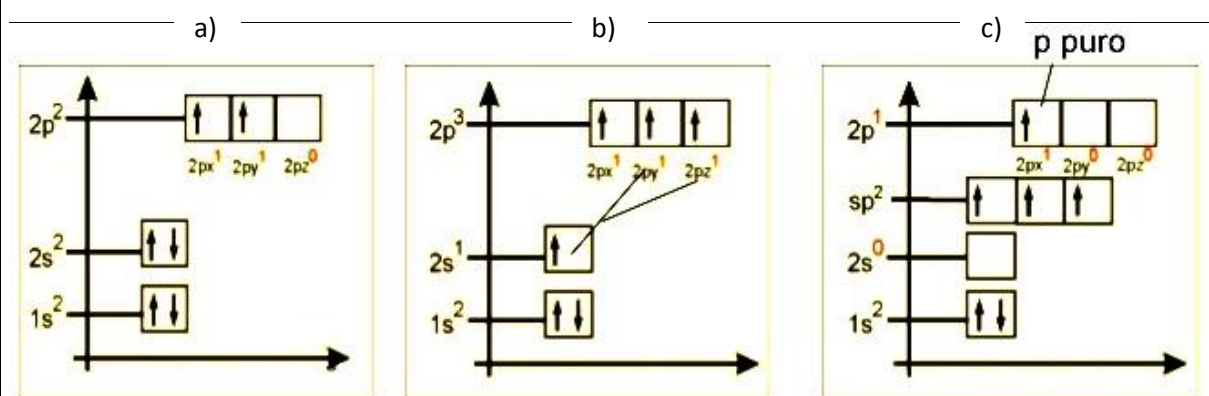
Hibridização sp^3 possui configuração espacial tetraédrica com quatro orbitais híbridos formando um ângulo de $109^{\circ}28'$, os Carbonos são saturados (ligações sigma), figura 4a).

A hibridização sp^2 , figura 4b), trata-se de uma configuração espacial trigonal plana com 3 orbitais híbridos no plano trigonal e um orbital puro perpendicular ao plano trigonal com ângulos de 120° entre si. O Carbono torna-se insaturado com uma dupla ligação e duas ligações simples (três ligações do tipo sigma e uma do tipo pi).

A hibridização sp , figura 4c, apresenta a configuração espacial linear plana com dois orbitais híbridos no plano linear e dois orbitais p puros perpendiculares ao plano linear e entre si formando ângulos de 180° entre os orbitais hibridizados. O Carbono é insaturado apresentando duas duplas ligações, ou com uma tripla e uma simples ligação (duas ligações do tipo sigma e duas do tipo pi).

Na figura 5 as etapas da hibridização sp^2 em detalhes por ser a ligação covalente utilizada pelo Grafeno material de estudo do nosso trabalho.

Figura 5 - a) Distribuição eletrônica fundamental do Carbono $1s^2 2s^2 2p^2$, onde possui 4 elétrons na camada de valência, tetravalente, distribuídos nos orbitais $2s$ e $2p$, b) Carbono estado excitado ou ativa do orbital do subnível $2s$ ganha energia e passa a ocupar um orbital mais energético orbital p vazio combinado com o orbital $2p$, c) hibridização sp^2 do Carbono 3 ligações σ , uma ligação π e um orbital $2p$ permaneceu puro.



Fonte: <<https://www.algosobre.com.br/quimica/teoria-da-hibridacao-do-carbono.html>>.

A hibridização sp^2 ocorre quando um elétron do orbital do subnível $2s$ ganha energia e passa a ocupar um orbital mais energético orbital p vazio, figura 5b), caracterizando assim o estado excitado ou ativado, e combinando com o orbital $2p$, formam a hibridização sp^2 , que

poderemos chamar de um equivalente ao $2s$ e dois equivalentes ao $2p$. Observa-se que um dos orbitais $2p$ permaneceu puro, figura 5c). Os três orbitais híbridos são denominados de sp^2 e os elétrons passam a ter a mesma energia.

2.2 Nanotubo de Carbono (NTC)

Os Nanotubos de Carbono foram descobertos por Iijima (1991). Eles possuem características cilíndricas, cuja estrutura é formada de uma camada monomolecular do Carbono, especificamente, uma folha de Grafeno enrolada possuindo um átomo de espessura.

A preparação do Nanotubo de Carbono em grande escala ainda não é viável, porém, embora existam alguns métodos de preparação de Nanotubos de Carbono, o método que está sendo mais utilizado para essa possibilidade é o da deposição química de vapor *chemical vapor deposition* (CVD). O método consiste na decomposição de precursores de Carbono, tais como, hidrocarbonetos, álcoois e etc, em fornos sob temperatura e atmosfera controlados, e sobre catalisadores metálicos adequados, como exemplo temos, o Ferro, Níquel e o Cobalto [5].

O avanço na compreensão das etapas de crescimento de Nanotubos de Carbono via processo CVD abriu uma possibilidade do controle na homogeneidade das amostras preparadas, de Nanotubos de paredes múltiplas ou paredes simples [6].

2.2.1 Estrutura de banda do Nanotubo de Carbono

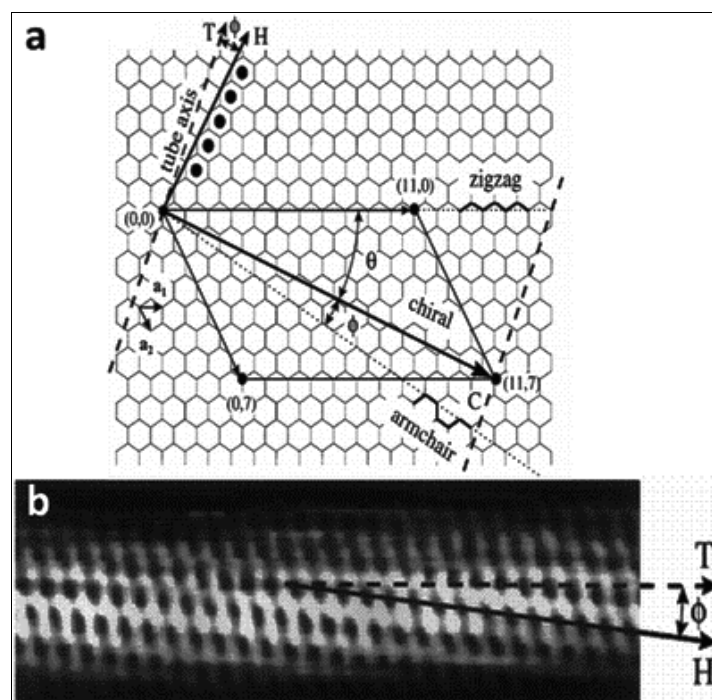
A partir da estrutura de uma rede hexagonal bidimensional do Grafeno, figura 6, é descrita a estrutura dos Nanotubos e observa-se o vetor *quiral*. Define-se o vetor *quiral*, como sendo uma combinação dos vetores de base da rede do Grafeno.

O vetor *quiral* liga dois pontos cristalograficamente equivalentes, ou seja, ao longo das direções o espaçamentos entre os átomos são de tamanhos iguais da rede hexagonal sendo definido como $\vec{C} = na_1 + ma_2$. Onde n e m são inteiros, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores básicos da estrutura do Grafeno de comprimento $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_0 = \sqrt{3}b_0$ sendo a distancia interatomica $b_0 = 0,142 \text{ nm}$. O vetor de translação $\vec{T} = t_1a_1 + t_2a_2$, com $t_1 = (2m + n)/d_R$, $t_2 = -(2m + n)/d_R$, e $d_R = \text{gcd}[(2m + n), (2m + n)]$. No sistema carteziano (x,y) com a origem orientado

ao longo do eixo x no centro do hexágono do Grafeno, as coordenadas de \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são dadas por $\vec{a}_1 = (\sqrt{3}a_0/2, a_0/2)$ e $\vec{a}_2 = (\sqrt{3}a_0/2, -a_0/2)$.

A estrutura curvilínea com diâmetro reduzido dos Nanotubos delimita os elétrons da folha de Grafeno em uma única dimensão (o comprimento do tubo). Este enclausuramento unidimensional altera a estrutura de banda dos Nanotubos, criando níveis discretos conhecidos como “singularidades de Van Hove” em homenagem ao físico Belga, Leon Van Hove, que estudou a singularidade de fônons, 1953, que nada mais é que regiões importantes com uma grande concentração de estados em uma pequena região de energia, onde a possibilidade de transições entre estas singularidades lhes confere propriedades ópticas únicas, que também são dependentes da “quiralidade” e do diâmetro dos Nanotubos uma vez que estes fatores alteram a estrutura de bandas e as energias das singularidades de Van Hove dos Nanotubos individuais [7].

Figura 6 - a) Folha de Grafeno onde identificada a célula unitária (U) os vetores básicos da estrutura do Grafeno \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e a combinação desses vetores básicos da estrutura originando o vetor *quiral*. Se o enrolamento fosse à direção das linhas pontilhadas, tubos *armchair* e *zigzag*. Todos os outros tubos *chiral*, são gerados pelo ângulo de helicidade ϕ medido a partir da direção *armchair*, ou pelo ângulo θ medido a partir da direção *zigzag* ($\phi = 30^\circ - \theta$). As linhas tracejadas são perpendiculares a \vec{C} e indicam a direção do eixo do tubo definida pelo vetor \vec{T} . O vetor \vec{H} é perpendicular à direção *armchair*, indicando a direção dos hexágonos mais próximos marcados com pontos grandes. b) O ângulo entre \vec{T} e \vec{H} também é ϕ .



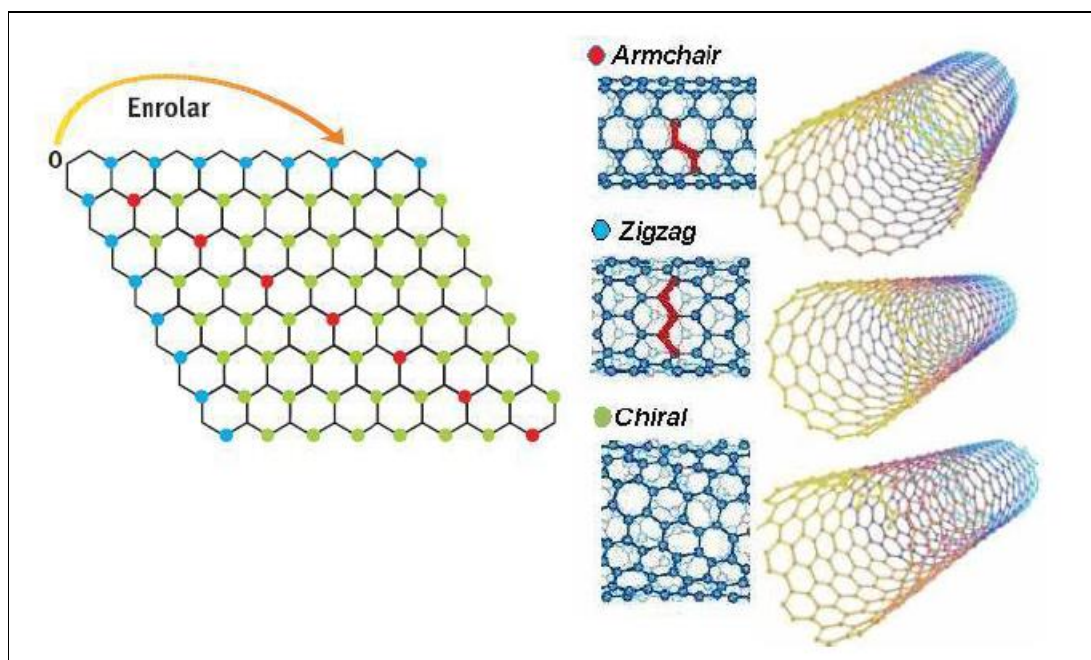
Fonte: WANG Y., et al, 2012.

O Nanotubo de Carbono nada mais é que uma folha de Grafeno enrolada onde dois sítios, cristalograficamente equivalentes de sua rede hexagonal, coincidem, formando um Nanotubo de simetria definida, cuja definição da estrutura dos Nanotubos e de suas propriedades físicas dar-se-á da maneira como a folha de Grafeno é enrolada, figura 7. Essas diferentes orientações são conhecidas como “quiralidades”. O diâmetro e o ângulo *quiral* são dois parâmetros estruturais importantes dos Nanotubos e o ângulo *quiral* recebe outra denominação de quiralidade ou helicidade e a circunferência do tubo é dada pelo vector *quiral* \vec{C} e o raio é dado por [8]:

$$r_c = \frac{a_0}{2\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (2.1)$$

Os Nanotubos são definidos pelos índices de Hamada (m, n) e são chamados de Nanotubo de Carbono *zigzag*, quando $n = m$, Nanotubo de Carbono *armchair*, quando $m=0$, e , quando $0 < n \neq m$, são Nanotubos de Carbono *quiral* ou *chiral*. Todos os outros tubos *chiral*, são gerados pelo ângulo de helicidade ϕ medido a partir da direção *armchair*, ou pelo ângulo θ medido a partir da direção *zigzag* ($\phi = 30^\circ - \theta$).

Figura 7 - a) Folha de Grafeno mostrando o corte para formar os Nanotubos *armchair*, *zigzag* e *quiral* ou *chiral* e Nanotubos de Carbono *armchair*, *zigzag*, *quiral* ou *chiral* depois da folha de Grafeno enrolada.



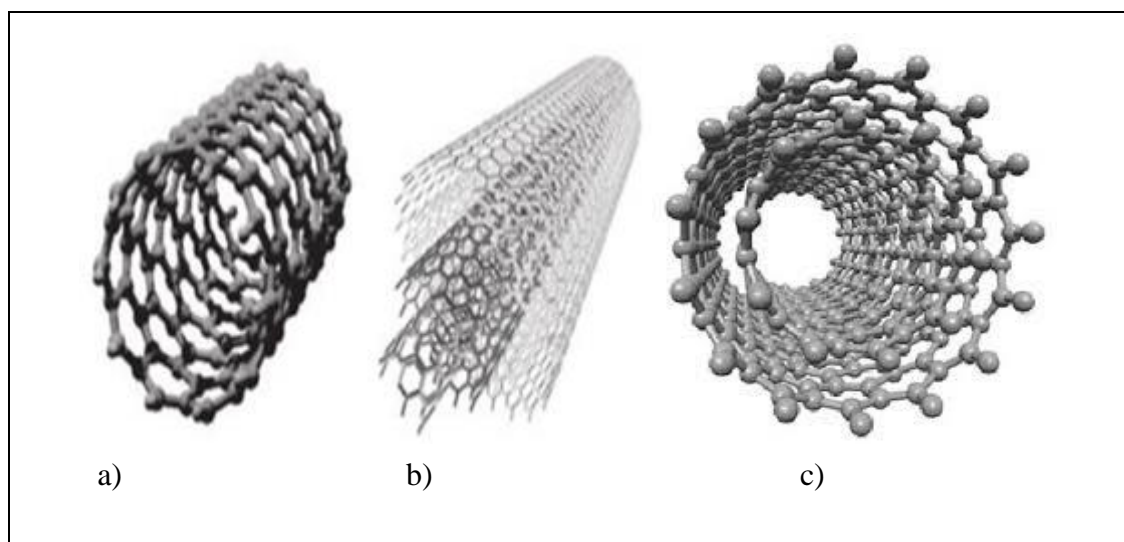
Fonte: COSTA DA SILVA, J. E., 2007.

Os Nanotubos de Carbono são classificados quanto ao seu número de camadas, figura 8, que podem assumir duas formas: camada simples (*single-wall carbon nanotubes* - SWNTs), figura 8a), Nanotubos multicamadas (*multi-wall carbon nanotubes* - MWNTs), figura 8b), e um tipo especial de MWNT é o Nanotubo de parede dupla (*Double-Wall Carbon Nanotubes* - DWNTs), figura 8c).

Nanotubos de Carbono de camada simples (*Single-wall Carbon Nanotubes* – SWNTs), figura 8a), podem apresentar propriedades metálicas ou semicondutoras, com distintos valores de *band gap*, de acordo com o diâmetro e a orientação pela qual a folha de Grafeno foi enrolada em relação ao eixo do tubo, e refere-se à primeira observação de modulação de propriedades elétricas e de estruturas de banda de um material por fatores eminentemente geométricos [9].

Nanotubos de paredes múltiplas - MWNTs - por sua vez sempre apresentam condutividade metálica. Eles foram observados pela primeira vez por Iijima (1991) e, dois anos depois, independentemente, Iijima e colaboradores no Japão e Bethune e colaboradores nos EUA publicaram simultaneamente a síntese dos SWNTs [10].

Figura 8 - a) Nanotubo camada simples (*single-wall carbon nanotubes* - SWNTs) características metálicas ou semicondutoras, b) Nanotubo de multicamada (*Multi- Wall Carbon Nanotubes* - MWNTs) condutividade metálica e c) Nanotubo de parede dupla (*Double - Wall Carbon Nanotubes*- DWNTs).



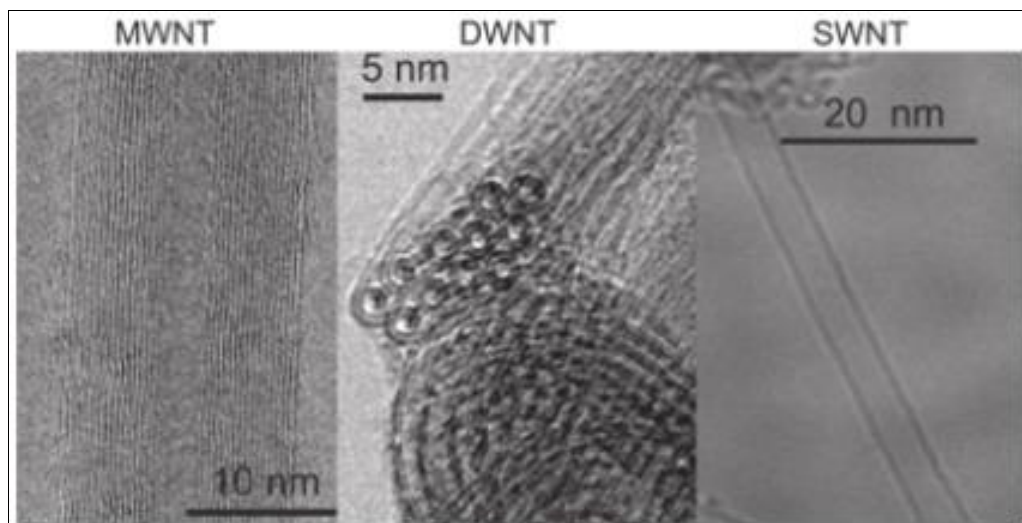
Fonte: MORRIS, J. E.; INIEWSKI, K., 2013.

2.2.2 Estrutura Eletrônica do Nanotubo de Carbono

Condizente com a teoria de antena de rádio convencional, Kempa, K. et al (2007) comprovaram a utilização de MWNTs como uma antena óptica [11]. A ligação Csp^2-Csp^2 é a mais forte o que confere uma resistência extremamente elevada para os Nanotubos de Carbono e essa resistência é observada na propriedade de flexibilidade, pois os Nanotubos podem ser dobrados, tensionados e flexionados sem que haja destruição de sua estrutura. A caracterização de metálico ou semicondutor do Nanotubo é determinada pelos índices n e m . Devido às propriedades de simetria do Grafeno dá-se a seguinte classificação:

- n e m múltiplo de 3, o Nanotubo é semicondutor de *gap* quase nulo;
- n e m não múltiplo de 3 o Nanotubo é semicondutor;
- $n=m$ o Nanotubo é metálico.

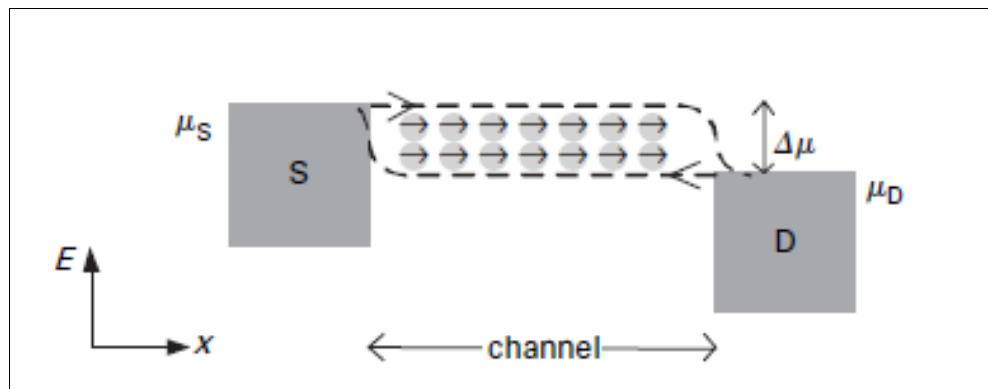
Figura 9 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de Nanotubos MWNT, DWNT e SWNT.



Fonte: SOUZA FILHO, A. G. de.; FAGAN, S. B., 2007.

Por serem estruturas unidimensionais o transporte eletrônico nos Nanotubos metálicos ocorre de forma balística, figura 10, ou seja, sem espalhamento o que facilita o transporte de corrente em grandes extensões do tubo sem aquecimento.

Figura 10 - Diagrama de banda do canal balístico conectado a fonte, ao dreno e ao reservatório. A corrente líquida é determinada pelo fluxo de portadores dentro da faixa de energia de $\Delta\mu$.



Fonte: MORRIS, J. E.; INIEWSKI, K., 2013.

2.2.3 Cálculo da resistência do Nanotubo considerando o transporte balístico

$$I(E) = \frac{\partial q(E)}{\partial t} = \frac{\partial q(E)}{\partial t} \frac{\partial l}{\partial t} \quad (2.2)$$

$$I(E)dE = \left(\frac{\partial q^+(E)}{\partial l} - \frac{\partial q^-(E)}{\partial l} \right) N(E)dE \quad (2.3)$$

Onde:

$q(E)$ = densidade de cargas

q^+ = Direção da carga \longrightarrow

q^- = Direção da carga \longleftarrow

No equilíbrio $I(E) = 0$

A densidade de carga está relacionada com DOS ($g(E)$) por:

$$\frac{\partial q^+(E)}{\partial l} d(E) = e \frac{g(E)}{2} N_{ch}(E) F(\mu S) dE \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial q^-(E)}{\partial l} dE = e \frac{g(E)}{2} N_{ch}(E) F(\mu D) dE \quad (2.5)$$

onde:

N_{ch} = números de canais;

F = Função de Fermi Dirac;

$e \frac{g(E)}{2}$ = devido ao movimento.

$$F(\mu) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - \mu}{K_B T}}} \quad (2.6)$$

T = Temperatura;

K_B = Constante de Boltzman.

$$I(E) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e g(E)}{2} \quad (2.7)$$

$$I(E) = \int_{-\infty}^{\infty} I(E) dE N_{ch} N(E) [F(\mu S) - F(\mu D)] dE \quad (2.8)$$

Como,

$$N(E) = \frac{1}{\hbar \pi g(E)/2} = \frac{4}{\hbar g(E)} \quad (2.9)$$

Sendo:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (2.10)$$

$$h = 2\pi \hbar$$

$$F(E) = \frac{2eN_{ch}}{h} \int_{-\infty}^{\infty} [F(\mu_S) - F(\mu_D)] dE \quad (2.11)$$

O 2 é devido a degenerescência do spin;

$\mu = f(V) \rightarrow$ Voltagem entre a fonte e o dreno (S e D).

$$\mu_S = E_F + \frac{eV}{2} \quad e \quad \mu_D = E_F - \frac{eV}{2} \quad (2.12)$$

$$I(E) = \frac{2eN_{ch}}{h} \int_{-\infty}^{\infty} eV dE = \frac{2e^2 N_{ch} V}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE \quad (2.13)$$

Considerando $dE = 1$, tem-se:

$$I = \frac{2e^2 N_{ch}}{h} \quad (2.14)$$

$$G(E) = \frac{2e^2 N_{ch}}{h} [S] \quad (2.15)$$

$$R(E) = \frac{h}{2e^2 N_{ch}} \Omega \quad (2.16)$$

- Constante de Planck:

$$h = 6062606957.10^{-34} m^2 Kg/s$$

- Carga do elétron:

$$e = 1,60217657.10^{-19} C$$

$$R = \frac{12,9.10^3}{N_{ch}} \Omega \quad (2.17)$$

2.2.4 Nanoantena de Nanotubo de Carbono

Kosko e Ian Lee (2004) demonstraram uma minúscula antena na forma de transistores de Nanotubos de Carbono [12]. Desde então, muitos trabalhos têm sido publicados com o Nanotubo de Carbono como precursor de nanoantena. Suas vantagens são os pequenos tamanhos, peso, e notáveis propriedades elétricas.

Abaixo alguns desses trabalhos realizados pelos pesquisadores na caracterização das nanoantenas de Nanotubo de Carbono, feitos grandiosos para a literatura.

Hanson (2005) pesquisou as propriedades fundamentais de transmissão de antenas de dipolos formados por Nanotubos de Carbono através de uma equação integral clássica Hallén's (HIE), baseado em uma condutividade da mecânica quântica [13].

Hao e Hanson (2006) apresentaram um modelo de espalhamento eletromagnético de matrizes planas infinitas de Nanotubos de Carbono metálico de comprimento finito, e Nanotubos isolados, na radiação da banda inferior do infravermelho (IR) [14]. O campo espalhado foi previsto usando uma formulação semi-clássica com base na função de Green periódica para a matriz, e uma função de condutância quântica para os Nanotubos de Carbono. Hanson (2006) estudou a corrente de uma antena de NTC infinitamente longo alimentado por uma fonte utilizando a técnica de transformada de Fourier [15]. O NTC tem sido modelado como um tubo infinitamente fino caracterizado por uma condutância semi-clássica. A corrente de Nanotubos de Carbono tem sido comparada com a corrente de antenas de cobre maciço e tubulares que têm valores de raio similares ou um pouco maiores.

Hao e Hanson (2007) desenvolveram um modelo para o espalhamento óptico de matrizes planas de finito comprimento de Nanotubos de Carbono de parede simples metálicos [16]. O campo espalhado foi previsto usando uma função de Green periódica para a matriz, que inclui todas as interações eletromagnéticas e um quantum função de condutância $g(\omega)$ para os NTCs. Maksimenko et al (2007) apresentaram uma teoria de um NTC metálico *quiral* como uma antena de vibrador. O método da equação integral (IE) Leontovich-Levin foi estendido para o caso de Nanotubos de Carbono. Equações integrais para os finitos comprimentos de NTC e feixes de NTC foram resolvidas numericamente na aproximação do operador da integral de quadratura com a subsequente transição para a equação da matriz de ordem finita [17].

Fichtner et al (2008) investigaram as características de uma pequena antena dipolo de NTC sobre os conceitos básicos do HIE de arame fino. Adotou-se o modelo de impedância de superfície para o NTC para explicar as propriedades do material específico, resultando em uma função de kernel modificado para a equação integral [18].

Nemilentsau et al (2010) examinaram a resolução lateral de um NTC em relação a um dipolo elétrico ideal que representa um objeto elementar detectado. Um IE Fredholm do primeiro tipo foi formulado para a densidade de superfície de corrente elétrica induzida em um SWCNT pelo campo eletromagnético, devido a um dipolo elétrico orientado arbitrariamente localizado no exterior do tubo [19].

Berres et al (2011) analisaram longos NTC de múltiplas paredes (MWCNTs) isolados interagindo com ondas eletromagnéticas no microondas e regime de frequência do infravermelho distante, utilizando uma abordagem semi-clássica [20]. Choi et al (2011) avaliaram o desempenho de Nanotubos de Carbono (*Bundled Carbon Nanotubes - BCNTs*) como um material condutor para a fabricação de antenas na gama de frequências acima de THz. As simulações numéricas usando o método dos momentos (MoM) e a equação integral de potencial misto (MPIE) foram realizados para quantificar a eficiência da radiação de antenas ressonantes compostos por BCNTs e películas finas de ouro [21].

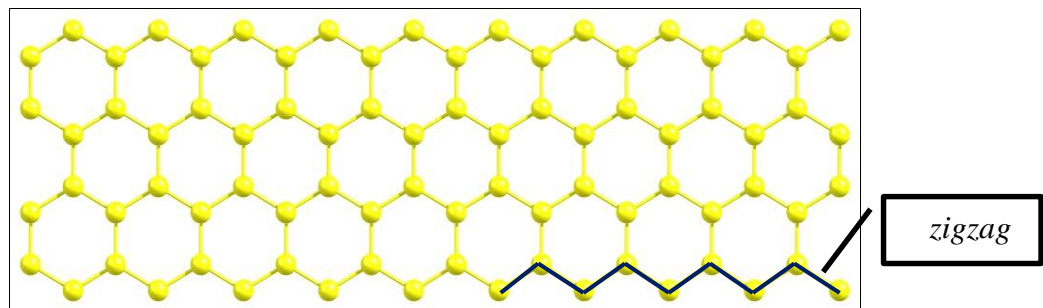
Moretadha et al (2012) apresentaram um conceito de condutividade efetiva para investigar as características de radiação de várias configurações de antena dipolo. O conceito mostra a frequência de permissividade complexa dependente do material de NTC [22]. Utilizaram também um pacote de software chamado CST para mostrar o efeito de vários parâmetros geométricos no desempenho da antena. O problema da alimentação da antena é também discutido e conduz à proposta do uso de NTC como alimentador de linha de transmissão.

2.3 Grafeno (GRF)

Estudos sobre o Grafeno foram iniciados na década de 90. Várias camadas dele formam o Grafite e a partir do isolamento de uma folha de Grafeno através da esfoliação mecânica do Grafite por André K. Geim e Konstantin S. Novoselov, prêmio Nobel de física (2010), cresceu vertiginosamente as pesquisas com o Grafeno e as possíveis aplicações dele como dispositivo eletrônico. Atualmente, tais dispositivos, estão sendo desenvolvidos não somente direcionados para a eletrônica como, também, em outros campos da ciência, como exemplo a medicina.

O Grafeno é um arranjo hexagonal de átomos de Carbono em uma monocamada atômica de forma planar, figura 11. Os estudos experimentais de propriedades de transporte elétrico em Grafeno estão tornando-se possíveis devido a várias pesquisas desenvolvidas na área, apesar de envolverem muitas variáveis e consumirem muito tempo o que no momento torna sua produção em larga escala inviável.

Figura 11 - Folha de Grafeno no formato *zigzag* com quatro células.



Fonte: elaborada pelo autor.

Ele é um cristal bidimensional estável, com longo sistema π conjugado, onde os elétrons estão confinados em duas dimensões, o que confere a ele propriedades excepcionais [23]. Os elétrons no Grafeno se comportam como partículas relativísticas de massa zero, o que leva a um efeito *Quantum Hall*, Edwin H. Hall, 1879, bastante singular, alta mobilidade eletrônica, condutividade térmica e resistência mecânica similares as dos Nanotubos de carbono.

Semelhante aos Nanotubos de Carbono, o material Grafeno corresponde, hoje, a vários compostos, com folhas de Grafeno sobrepostas organizadamente. Esses materiais, são identifi-

cados como Grafeno mono-camadae ou Grafeno bi-camada, têm propriedades eletrônicas distintas, devido aos diferentes acoplamentos eletrônicos entre as várias folhas e em cada uma das estruturas.

2.3.1 Estrutura de banda e eletrônica do Grafeno

Aqui teoricamente serão descritas as propriedades eletrônicas básicas do Grafeno usando a aproximação de massa efetiva onde introduzimos o Hamiltoniano de massa efetiva da monocamada de Grafeno [24].

No estudo das estruturas cristalinas teremos duas redes a direta e a recíproca. A rede recíproca é uma rede que tem dimensão do inverso do comprimento e pode ser definida a partir da rede direta. Para caracterizarmos as propriedades dos materiais cristalinos utilizamos a rede recíproca a partir da sua representação nessa rede. Nela podemos visualizar as estruturas de um cristal através da cristalografia [25].

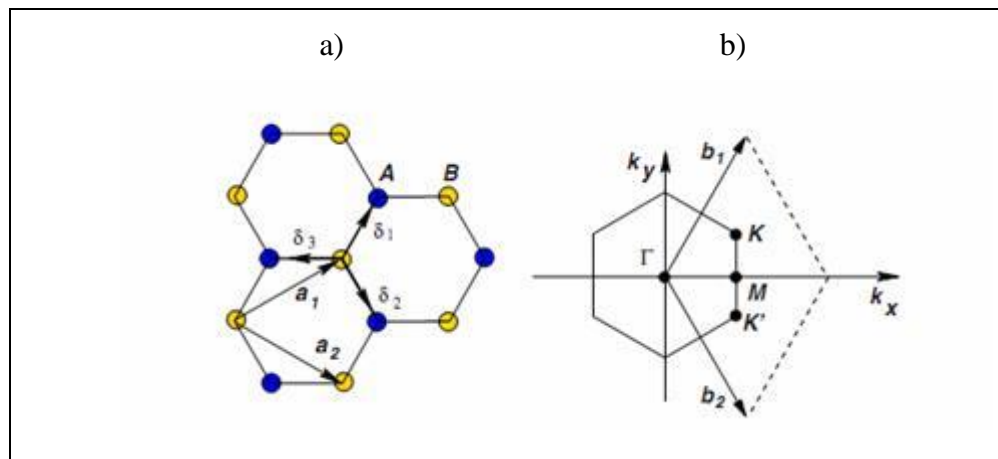
E, as propriedades eletrônicas são obtidas, as expansões das funções de onda e seus vetores de base são feitas em termos do vetor de onda \vec{k} , que efetivamente possui dimensão $[L]^{-1}$, o que torna exequível estudar as curvas eletrônicas como curvas de dispersão em função desse vetor. Na rede recíproca desenham-se as Zonas de Brillouin, que são regiões formadas pelas sucessivas regiões vizinhas de um ponto qualquer no espaço recíproco. Na prática, quando se estuda o diagrama de dispersão e seus derivados, adota-se apenas a primeira Zona de Brillouin por conter todas as informações. As demais zonas são repetições mostradas na primeira.

A estrutura cristalina da monocamada de Grafeno é um arranjo hexagonal de átomos de Carbono, figura 12a), definida pelos vetores unitários da rede de Bravais, figura 12b). A distribuição do Carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$ e os orbitais atômicos $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ que hibridizam entre si formando três orbitais planares sp^2 , as quais formam ângulos de 120° entre elas, as ligações covalentes que se estabelecem entre essas orbitais determinam a estrutura hexagonal da rede. A hibridização entre as orbitais p_z dá origem às bandas de valência e condução de Grafeno π e π^* , onde pode ocorrer o transporte de carga.

É mostrada na figura 12a), a estrutura de uma rede de Bravais com dois átomos de Carbono por célula unitária e seus vetores primitivos são os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . Pode-se pensar na estrutura como duas redes de Bravais equivalentes que se interpenetram: rede A e B.

$\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$ são os vetores vizinhos mais próximos. Na figura 12b) está representada a rede recíproca da rede mostrada em 12a) os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores primitivos da rede recíproca. A área da Figura 12b) é a primeira zona de Brillouin, os pontos K e K' são os pontos onde as bandas de valência e de condução se tocam.

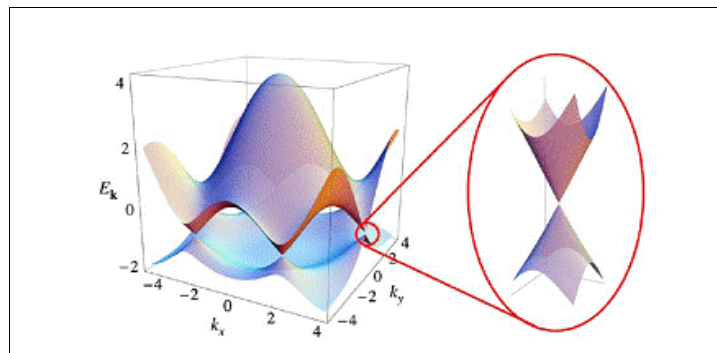
Figura 12 - a) Arranjo hexagonal de átomos de Carbono que formam uma folha de Grafeno, b) Rede de Bravais com dois átomos.



Fonte: CASTRO NETO, A. H. et al, 2009.

Na figura 13a) dispersão de energia do Grafeno. Como existem dois elétrons π por célula unitária, a banda π está completamente ocupada e a energia de Fermi passa pelo topo dessa banda nos pontos K e K', nas bordas da zona de Brillouin, onde as duas bandas são degeneradas. Em torno dos três pontos K e dos três pontos K' formam-se os vales nas bandas de condução, * π , e de valência, π . Dessa forma temos uma degenerescência de vale igual a dois, já que 1/3 de cada vale está dentro da 1ª zona de Brillouin. As bandas formadas pelos orbitais que formam ligações π são as responsáveis pelas propriedades do Grafeno [26].

Figura 13 - Relação de dispersão dos elétrons π do Grafeno em toda região da primeira zona de Brillouin, calculada pelo método tight-binding. Ao lado à direita, zoom próximo de um dos pontos de Dirac.



Fonte: CASTRO NETO, A. H. et al, 2009.

A estrutura eletrônica de Grafeno na região de baixa energia é descrita pela aproximação da massa efetiva de uma maneira semelhante a do Grafite. Assim, é obtido o Hamiltoniano efetivo para os elétrons de Grafeno de baixa energia, a partir do modelo tight-binding para a banda π do Carbono.

Dessa forma, no cálculo tight-binding das bandas de energia dele, usam-se como base as funções de Bloch construídas a partir dos orbitais atômicos:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum \mathbf{R}_A \psi_A(\mathbf{R}_A) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + \sum \mathbf{R}_B \psi_B(\mathbf{R}_B) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \quad (2.18)$$

Onde $\phi(\mathbf{r})$ é a função de onda do orbital p_z de um átomo de Carbono, que compõe a banda π .

O Hamiltoniano será dado por:

$$H = -t \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{l=1}^3 |\mathbf{R}_A - \tau_l\rangle \langle \mathbf{R}_A| + h.c. \quad (2.19)$$

Onde $-t$ a integral de transferência entre átomos de Carbono vizinhos mais próximos e $|\mathbf{R}\rangle$ representa $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, ou seja, o estado atômico localizada no ponto \mathbf{R} .

A equação de Schrödinger torna-se então,

$$E \psi_A(\mathbf{R}_A) = -t \sum_{l=1}^3 \psi_B(\mathbf{R}_A - \tau_l) \quad (2.20)$$

$$E \psi_B(\mathbf{R}_B) = -t \sum_{l=1}^3 \psi_A(\mathbf{R}_B - \tau_l)$$

Em que a origem de energia é configurada para ser o nível de energia do Carbono do orbital p_z . Ao assumir a função de Bloch da equação de onda temos:

$$\psi_A(\mathbf{R}_A) \alpha e^{i \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} f_A(\mathbf{K}), \psi_B(\mathbf{R}_B) \alpha e^{i \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} f_B(\mathbf{K}) \quad (2.21)$$

E a equação de Schrödinger torna-se:

$$\begin{pmatrix} 0 & h(\mathbf{k}) \\ h(\mathbf{k})^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_A(\mathbf{K}) \\ f_B(\mathbf{K}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} f_A(\mathbf{K}) \\ f_B(\mathbf{K}) \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

$$h(\mathbf{k}) = t \sum_{l=1}^3 \exp(i \cdot \mathbf{K} \cdot \tau_l) \quad (2.23)$$

Levando em consideração apenas as interações entre primeiros vizinhos, obtém-se a seguinte expressão para a relação de dispersão das bandas de energia do Grafeno formadas pelos orbitais π :

$$E = \pm \sqrt{1 + 4 \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{\sqrt{3}ak_y}{2} + 4 \cos^2 \frac{ak_x}{2}} \quad (24)$$

Para as energias em torno da energia de Fermi e para vetores de onda \vec{k} em torno dos pontos K ou K', podemos expandir a equação (2.18) obtendo a seguinte expressão aproximada para dispersão de energia do Grafeno em torno dos pontos K ou K':

$$E = \pm \hbar v_f |\mathbf{K}| \quad (2.25)$$

$$v_f = \frac{\sqrt{3} t a_0}{2 \hbar} \quad (2.26)$$

Com o valor de $t \approx 3eV$ para o Grafite teremos $v_f = 10^6 m/s$.

Estados eletrônicos de baixa energia são escritos em termos dos estados próximos aos pontos K e K'. Nesses estados as funções de onda são expressas como um produto do fator de Bloch associado com K e K' e a função varia lentamente em comparação com a escala do comprimento atômico. Especificamente, as amplitudes de onda nos pontos A e B são escritos como:

$$\begin{aligned} \psi_A(\mathbf{R}_A) &= e^{i\mathbf{K}R_A} F_A^K(\mathbf{R}_A) + e^{i\mathbf{K}'R_A} F_A^{K'}(\mathbf{R}_A) \\ \psi_B(\mathbf{R}_B) &= -\omega e^{i\mathbf{K}R_B} F_B^K(\mathbf{R}_B) + e^{i\mathbf{K}'R_B} F_B^{K'}(\mathbf{R}_B) \end{aligned} \quad (2.27)$$

Respectivamente, onde $F_A^K, F_A^{K'}, F_B^K, F_B^{K'}$ são as funções correspondentes, e o fator $\omega = \exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right)$ foi aqui introduzido para tornar a equação mais manipulável. Ao colocar a expressão acima em (2.20), e utilizando a aproximação de onda longa, tal como:

$$F(\mathbf{r} + \tau_l) \approx F(\mathbf{r}) + (\tau_l \cdot \nabla) F(\mathbf{r}) \quad (F = F_A^K) \quad (2.28)$$

É obtido,

$$\mathcal{H}^k \mathbf{F}^K = E \mathbf{F}^K, \quad \mathcal{H}^{k'} \mathbf{F}^{K'} = E \mathbf{F}^{K'} \quad (2.29)$$

Onde teremos,

$$\mathcal{H}^k = \begin{pmatrix} 0 & vp_- \\ vp_+ & 0 \end{pmatrix}, \mathcal{H}^{k'} = \begin{pmatrix} 0 & vp_+ \\ vp_- & 0 \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

$$\mathbf{F}^K = \begin{pmatrix} F_A^K(\mathbf{r}) \\ F_B^K(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \mathbf{F}^{K'} = \begin{pmatrix} F_A^{K'}(\mathbf{r}) \\ F_B^{K'}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

$p = p_x, p_y = -i\hbar\nabla p_{\pm} = ip_y$. O Hamiltonino efetivo \mathcal{H}^k e $\mathcal{H}^{k'}$,

$$E_s(\mathbf{p}) = svp \quad (S = \pm), \quad (2.32)$$

Onde:

$p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2}$, em concordância com (2.25) a densidade eletrônica de estados e:

$$D(E) = \frac{g_s g_v |E|}{2\pi\hbar^2 v^2} \quad (2.33)$$

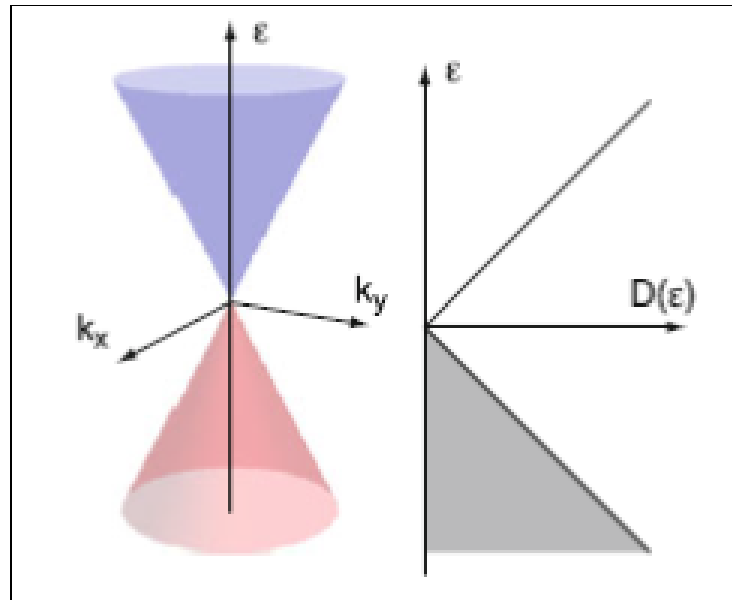
Onde $g_s = 2$ é a degenerescência de spin e $g_v = 2$ é a degenerescência dos vales, ou seja, os graus de liberdade para os pontos K e K'. O elétron ou concentração de buracos em temperaturas zero é:

$$n_s = \text{sgn}(E) \frac{g_s g_v E^2}{4\pi\hbar^2 v^2} \quad (2.34)$$

O Grafeno apresenta características peculiares de transporte, devido à sua estrutura de banda incomum onde as bandas de condução e de valência se tocam em único ponto de energia. Quando a energia de Fermi ϵ_F é muito maior do que o nível de desordem da ampliação, o sistema não é muito diferente do metal convencional, e a condutividade é bem descrita pela a teoria de transporte de Boltzmann com uma densidade de estados correspondente e velocidade.

As bandas de energia e a densidade de estados na região de baixa energia do Grafeno são mostradas na figura 14.

Figura 14 - Banda de energia e densidade de estados (DOS) do Grafeno monocamada com *gap zero*.



Fonte: KOSHINO, M.; ANDO, T., 2014.

A resistividade do Grafeno em função da condutividade é dada por:

$$R = \frac{L}{W\sigma} \quad (2.35)$$

Onde L é o comprimento do canal de condução compreendido entre os terminais de medida V e, W é a largura do canal de condução. A partir de um modelo semiclassico de transporte difusivo no Grafeno podemos escrever a condutividade σ como:

$$\sigma = |en\mu| \quad (2.36)$$

e - módulo da carga do eletron;

n - densidade de portadores de carga no Grafeno;

μ - Mobilidade.

2.3.2 Nanoantena de Grafeno

A busca por velocidades cada vez maiores de transferência de informações e utilização na medicina para melhor visualização de células, entre outras necessidades, é uma oportunidade a comunidade científica às pesquisas com dispositivos eletrônicos fabricados com materiais super-condutores operando com baixo consumo de energia. Essa redução do tamanho dos dispositivos leva não somente a operação em frequências maiores com também a redução dos transmissores e receptores, com isso, vários trabalhos estão sendo publicados utilizando o Grafeno como nanoantena não somente pelo seu tamanho nanométrico, mas também, por possuir propriedades condutoras fascinantes. Abaixo alguns dos trabalhos do Grafeno como nanoantena.

Em 2010, Jornet, J.M. e Akyildiz, I.F. mostraram que tanto uma antena nano-dipolo e uma antena de nano-*patch* de Grafeno são capazes de irradiar ondas electromagnéticas na banda de Terahertz [27].

Llatser, I. et al (2011) propuseram um modelo para predizer as características de ressonância da antena e apresentaram um estudo numérico sistemático para diferentes dimensões [28].

Reed J. C. et al (2012) utilizaram o Grafeno para impedir a degradação da superfície da Prata (Ag) evitando a perda que ela teria das suas propriedades ópticas pelos compostos de Enxofre da atmosfera que são incapazes de penetrar no Grafeno e depois de 30 dias dessa manipulação percebeu-se um aumento da sensibilidade da nanoantena de Ag [29].

J. Perruisseau-Carrier et al (2013) discutiram a questão da eficiência da antena em função da faixa de frequência de operação e nela o uso do Grafeno para antenas na faixa de microondas e concluíram que para essa faixa a eficiência parece extremamente limitada, porém a condutividade do Grafeno na frequência em terahertz permite propriedades da antena sem precedentes [30].

3 METODOLOGIA QUÂNTICA

Iniciou-se os trabalhos com mecânica quântica através de Schrödinger (1926) e de Dirac (1929), mas devido as complexas equações matemáticas pouco sucesso foi obtido. Porém, atingiu ritmos acelerados nas últimas décadas, e isso mudou com o aprimoramento dos *softwares* para cálculos em quântica computacional. Computadores, com melhor desempenho em processamento, a custos menores, capazes de fornecerem resultados rápidos e precisos, assim como, o desenvolvimento de interfaces gráficas também colaboraram para esse avanço e disseminação.

A evolução da física quântica tem sido acompanhada por descobertas importantes em espectroscopia atômica e essas descobertas fornecem evidências sobre a estrutura atômica. No trabalho com sistemas em escala nanométrica é imprescindível o uso de sistemas computacionais criados para realizar simulações quânticas. Dele podem-se extrair resultados precisos, como por exemplo, o transporte eletrônico e níveis de energia, facilitando a caracterização desse tipo de sistema. Normalmente esses resultados computacionais são utilizados para aferir e validar dados experimentais e teóricos existentes na literatura.

Essas simulações computacionais são baseadas em cálculos quânticos empíricos e teóricos. Neste capítulo será feita uma descrição do método de orbital molecular semi-empírico sua fundamentação teórica e finalidade utilizados para o desenvolvimento desse trabalho.

3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Em uma estrutura nanométrica o transporte eletrônico é obtido por aproximações, pois se deve levar em consideração o princípio da incerteza “não é possível ter conhecimento perfeito da posição e do momentum simultaneamente”. Desse modo aproximação de Born-Oppenheimer, que considera o núcleo parado em comparação ao elétron mostra-se eficiente.

A aproximação de Born-Oppenheimer separa, em um problema molecular, a equação de Schrödinger independente do tempo em duas equações. Uma descreverá a parte eletrônica

da molécula e a outra a dinâmica dos núcleos. Essa aproximação é de muita valia tornando possível a solução numérica e ela baseia-se na diferença de massas entre o núcleo e os elétrons, devido ao fato dos núcleos dos átomos que compõem as moléculas serem muito mais massivos que os seus elétrons e, portanto, se movem com mais lentidão. Isso permite aos elétrons se reagruparem no mesmo momento que ocorrer a mudança da posição do núcleo, ou seja, considera-se que os elétrons de uma molécula se movimentam em um campo com o núcleo fixo.

O ponto inicial é a descrição quântica do comportamento microscópico da matéria é resolver a equação diferencial linear de Schrödinger, proposta em 1926, de autovalores independentes do tempo (estudada em sólidos e moléculas):

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.1)$$

Onde:

\hat{H} - é o operador hamiltoniano¹ do sistema (em unidades atômicas);

E - a energia total;

ψ - função de onda (solução da equação diferencial).

Admitindo-se um sistema molecular com N elétrons e M núcleos e a distância entre o i e o A elétron sendo $\mathbf{r}_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$, e entre o i e j elétrons $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, e entre os núcleos A e B é $\mathbf{R}_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$.

Numa descrição completa não relativista² o Hamiltoniano molecular é:

$$\hat{H} = T_{CN} + T_{Ce} + V_{NN} + V_{ee} + V_{eN} \quad (3.2)$$

¹ - O operador \hat{H} é o símbolo das operações matemáticas que se devem efetuar sobre ψ .

\hat{T}_{CN} - Operador de energia cinética do núcleo:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (3.3)$$

\hat{T}_{ce} - Operador de energia cinética do elétron:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (3.4)$$

Nesses operadores teremos M_A como a massa do núcleo A e m_e como a massa do elétron e ∇_i^2 e ∇_A^2 são os operadores diferenciais, que representam a energia cinética. O primeiro termo refere à energia cinética dos elétrons i , e o segundo a energia cinética do núcleo A .

\hat{V}_{NN} - Potencial de repulsão núcleo-núcleo:

$$\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \quad (3.5)$$

\hat{V}_{ee} - Potencial de repulsão elétron - elétron:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{e^2}{R_{ij}} \quad (3.6)$$

² - A aproximação não relativista é válida para átomos de número atômico baixo ($Z < 30$) para átomos maiores é necessário fazer uma correção relativista.

Em \hat{V}_{Ne} e \hat{V}_{ee} temos e como a carga do elétron e $Z_A Z_B$ são os números atômicos dos núcleos A e B, respectivamente.

Concluindo, teremos \hat{V}_{eN} - Atração de Coulomb elétron-núcleo como:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{R_{iA}} \quad (3.7)$$

Assumindo para unidades atômicas $\hbar = e = m_e = 1$, a equação de Schrödinger para o sistema molecular será:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{R_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{iA}} \right] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.8)$$

Para ser resolvida essa equação devido a forte interação elétron-núcleo \hat{V}_{eN} será de imensa utilidade à utilização da aproximação de Born-Oppenheimer, de 1927, para obter um resultado factível. Com essa aproximação, o segundo termo da equação (3.8), a energia cinética do núcleo, pode ser desprezada e o quarto termo, a repulsão entre os núcleos, pode ser considerada constante. Qualquer constante adicionada a um operador somente adiciona ao operador autovalor e não possui nenhum efeito no operador autofunção. Então, essa aproximação consiste em separar a equação de Schrödinger independente do tempo em duas partes. Onde teremos o desdobramento da função $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ em duas funções. Uma em função das coordenadas nucleares \mathbf{R} e a outra em função das coordenadas do elétron \mathbf{r} e ambas dependentes de \mathbf{R} (distância internuclear em uma molécula diatômica).

Separando o movimento nuclear do movimento eletrônico a função de onda pode ser fatorada em um produto do tipo:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_N(R) \quad (3.9)$$

Reescrevendo a equação (3.1):

$$\hat{H}\psi_e\phi_N = E\psi_e\phi_N \quad (3.10)$$

Usando a equação (3.2):

$$(\hat{T}_{CN} + \hat{V}_{NN} + E_{el})\psi_e\phi_N = E\psi_e\phi_N \quad (3.11)$$

Sendo a energia eletrônica:

$$E_{el} = \hat{T}_{Ce} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad (3.12)$$

Assim:

$$(\hat{T}_{CN} + \hat{V}_{NN} + \hat{T}_{Ce} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee})\psi_e\phi_N = E\psi_e\phi_N \quad (3.13)$$

O operador de energia cinética dos núcleos não atua sobre a função de onda eletrônica, assim, a energia cinética nuclear é desprezada no cálculo eletrônico isso acontece também com o operador de energia cinética dos elétrons que não atua sobre a função de onda dos núcleos, assim separando as variáveis tem as equações separadas:

Para elétrons:

$$\left(E - \frac{1}{\phi_N} \hat{T}_{CN} \phi_N\right) \psi_e = E(R) \psi_e \quad (3.14)$$

Para núcleos:

$$\hat{H}_N \phi_N = E(R) \phi_N \quad (3.15)$$

ψ - Função quadrática integrável, que descreve o movimento dos elétrons para um conjunto fixo de coordenadas nucleares;

ϕ_N - Descreve o movimento dos núcleos.

\mathbf{r} - Vetor de coordenada dos elétrons;

\mathbf{R} - Vetor de coordenadas do núcleo.

Agora são duas equações. Uma eletrônica e outra nuclear. A equação eletrônica depende parametricamente da posição do núcleo. Sendo assim, a energia total do sistema E_{total} (considerando núcleo fixo) podem ser escrita acrescentando a constante de repulsão nuclear:

$$E_{total} = E_{eletrons} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.16)$$

Com isso, teremos a resolução exata para sistemas monoelétrônicos.

3.2 As equações de Hartree-Fock

O termo operador de energia potencial de repulsão elétron-elétron (3.6) torna-se um problema para a resolução de sistemas multieletrônicos utilizando a equação de Schrödinger.

Na aproximação de Hartree-Fock a função de onda de N elétrons é substituída por um produto de N funções de onda de um elétron, $\psi_N(\vec{r}_N)$, (produto de Hartree) sendo operada pelo Hamiltoniano eletrônico. Estas funções de onda de um elétron são chamadas de orbitais.

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; R) = A [\psi_1(\vec{r}_1), \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N)] \quad (3.17)$$

Na Equação (3.17) determina-se A como um operador de anti-simetria da função eletrônica, que mudará de sinal quando duas coordenadas são trocadas obedecendo um requisito do princípio de exclusão de Pauli. Temos as coordenadas R fixas (aproximação de Born-Oppenheimer). A demonstração de Slater para as propriedades exigidas na função de onda são atendidas escrevendo-se esta função como um determinante que é a mais simples função de onda anti-simétrica usada para descrever o estado fundamental de sistemas com N elétrons, cujos elementos são os spins-orbitais. O conjunto de orbitais atômicos é chamado de função de base. Elas são funções matemáticas que descrevem as propriedades dos orbitais atômicos.

Determinante de Slater:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.18)$$

Notação simplificada:

$$|\Psi_0\rangle = |\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle \quad (3.19)$$

Onde as funções $\psi_N(\vec{r}_N)$, contêm a parte espacial e de spin (do tipo $1s\alpha, 1s\beta$). Cada uma destas funções é associada a um momento magnético de spin específico, α corresponde a elétrons com momento de spin igual a $-\frac{1}{2}\hbar$ e β a $+\frac{1}{2}\hbar$, portanto, cada orbital espacial $\phi(r)$ pode formar dois diferentes spin orbitais, representados pela equação a seguir:

$$\begin{aligned}\psi(r) &= \phi(r)\alpha(\omega) \\ \psi(r) &= \phi(r)\beta(\omega)\end{aligned}\tag{3.20}$$

Sendo que as funções $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$ são ortonormais. A função de onda $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ é a função a ser usada no método auto-consistente de Hartree-Fock (HF).

3.2.1 O Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock fornece uma solução variacional, na qual diz que a melhor função de onda é aquela que nos fornece a menor energia possível para o problema eletrônico. A função de onda eletrônica $|\psi_0\rangle$ é descrita por um único determinante de Slater. Ele é denominado de *ab initio*, isto é, em primeiros princípios, ou seja, sem comparação a dados experimentais como ocorre no caso dos métodos semi-empíricos, o qual será conceituado melhor à frente. Dentro da teoria da estrutura eletrônica este método é o que possui precisão bastante aceitável.

Através do método HF obtém-se uma solução aproximada para a equação de Schrödinger, neste modelo a interação entre um elétron e os $N-1$ elétrons é substituída pela interação deste elétron com o campo médio gerado pela presença dos demais $N-1$ elétrons. Substituindo $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ como auto-função e aplicando o método variacional obtém-se assim as equações de Hartree-Fock.

Neste método será obtida a resolução da equação de Schrödinger para um a um dos elétrons do sistema, especificamente um núcleo e dois elétrons, considerando-se a interação do elétron 1 com o núcleo, e também com o elétron 2, por meio do potencial efetivo:

$$V_{ef}(\vec{r}_1) = \int \phi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi(\vec{r}_2) d^3r_2\tag{3.21}$$

O hamiltoniano efetivo para o elétron 1 que será:

$$H_{ef} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} + V_{ef}\vec{r}_1 \quad (3.22)$$

Onde a equação de Schrödinger:

$$H_{ef}(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_1) = E_1 \phi(\vec{r}_1) \quad (3.23)$$

Para o segundo elétron uma equação semelhante, que não será necessária à resolução, pois $\phi(\vec{r}_1)$ e $\phi(\vec{r}_2)$ terão a mesma forma espacial. Denominamos a essa resolução da equação de método do campo auto - consistente.

A solução das equações de HF fornece as melhores energias que se pode obter usando como função de onda o produto de orbitais atômicos, isso, determina-se como limite de HF, e responde a utilização da definição de orbitais em átomos e moléculas. Verifica-se, que nesse método os elétrons são tidos como autônomos interagindo via potencial efetivo, $V_{ef}(\vec{r})$, ou seja, cada elétron é considerado como estando sob a ação de um potencial médio devido aos outros elétrons do sistema.

Assim, os elétrons de spins opostos não estão relacionados e a energia de correlação E_c é definida como,

$$E_c = E_{exata} - E_{HF} \quad (3.24)$$

3.3 As equações de Roothaan-Hall

Seguramente, utilizando o método HF em cálculos atômicos, porém, para cálculos com moléculas ele tornou-se computacionalmente um método viável somente a partir das contribuições efetuadas por Roothaan e Hall sugerindo que as funções spins-orbitais moleculares ψ_i , poderiam ser escritas como uma agregação linear de orbitais atômicos (LCAO) [31].

Considerando moléculas formadas por três ou mais átomos tem-se o hamiltoniano (na aproximação de Born-Oppenheimer) em elementos atômicos com N núcleos e n elétrons:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k}{r_{ki}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.25)$$

Considerando as funções de onda de Hartree-Fock restritas em spin - orbitais de dois tipos α (*spin up*) e β (*spin down*) que podem ser restritos (quando tem a mesma função espacial para α e β) ou não restritos (os quais têm diferentes funções espaciais para os spins).

Na consideração dos cálculos de camada fechada, os estados tem somente um par de elétrons N com elétrons emparelhados tal que $n = N/2$ orbitais espaciais duplamente ocupados. Pode-se através da transição de spins - orbitais para orbitais espaciais escrever a equação de Hartree-Fock que elimina o problema da correlação dupla entre spins diferente da forma:

$$F\psi_0 = E_0\psi_0 \quad (3.26)$$

ψ_0 - função determinantal simples assumindo o zero como estado fundamental e F é o operador de Fock que para o elétron 1e é dado por:

$$F(1) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{R_{k1}} + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \quad (3.27)$$

O operador J_j está relacionado com a interação Coulombiana,

$$J_i = \int \psi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) dv_2 \quad (3.28)$$

O operador K_j é o operador de troca de energia,

$$K_j\psi_i(1) = \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) dv_2 \psi_j(1) \quad (3.29)$$

Não se pode conhecer previamente $F(1)$, porque ele é função de ψ_0 e, portanto, isso é a diferença entre o Hamiltoniano H dado antes e o operador de Fock $F(1)$. Tornando-se um problema sem solução. O método de Roothaan tem como base o cálculo variacional linear, em que a função de onda molecular é uma combinação linear de orbitais atômicos expressados na forma determinantal (antissimétrica obedecendo ao princípio de exclusão de Pauli).

Slater, 1951, reduziu esse método escrevendo a energia de troca em termos da densidade eletrônica e executando uma média para conseguir o potencial de troca. Esse procedimento foi denominado de aproximação de Slater para o potencial de troca. Mesmo com essa aproximação, deve-se considerar procedimentos auto-consistentes, assim sendo, utiliza-se um método iterativo auto consistente partindo-se de uma função de onda inicial, ou seja, é proposto um conjunto inicial de orbitais moleculares que é usado para construir o operador de Fock o que então permite gerar um novo conjunto de orbitais moleculares, que permite gerar outro operador de Fock e assim repetidamente até que não haja diferença entre os orbitais de entrada e os de saída, ou seja, até que haja convergência, o que naturalmente fornece um mínimo de energia para o sistema. Este procedimento, para elétrons lado a lado, é denominado de método auto-consistente de Hartree-Fock restrito, pois a função de onda molecular ψ_0 é composta de apenas um único determinante e cada orbital contém dois elétrons com spins $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$.

Na aproximação de Roothaan cada orbital de cada um dos elétrons da molécula é arquitetado a partir de orbitais atômicos. Assim, para uma molécula com N elétrons teremos,

$$\psi_i = \sum_{v=1}^k C_{vi} \phi_i \quad , \quad i = 1, 2, 3 \dots \dots \frac{N}{2} \quad (3.30)$$

ϕ_i - Orbitais de um elétron que são chamados de funções de base.

Aplica-se o princípio variacional em:

$$F\psi_0 = E_0\psi_0 \quad (3.31)$$

Obtendo,

$$FC = SCE \quad (3.32)$$

Onde:

C – Autovetores;

ε - Autovalores.

Levando ao determinante,

$$|F - ES| = 0 \quad (3.33)$$

Nela serão fornecidas as energias e os coeficientes dos orbitais moleculares para a equação:

$$\psi_i = \sum_{v=1}^k C_{vi} \phi_i \quad , \quad i = 1, 2, 3 \dots \dots \frac{N}{2} \quad (3.34)$$

Onde S é a matriz de sobreposição, que possui uma matriz invertível a partir de um conjunto inicial de coeficientes, e a cada nova diagonalização novos coeficientes são encontrados até não haver mais modificação entre as duas etapas consecutivas, esse é o método denominado de campo auto consistente (SCF). Os termos da matriz F são:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{caroço} + \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k P_{\lambda\sigma} \left[\left(\frac{\mu\nu}{\lambda\sigma} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\mu\lambda}{\nu\sigma} \right) \right] \quad (3.35)$$

Caroço - integrais de caroço (elétrons das camadas internas + núcleo).

Dado a matriz densidade de carga $P_{\lambda\sigma}$ e os elementos de matriz de caroço $H_{\mu\nu}^{caroço}$ por:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{\lambda i} C_{\sigma i} \quad ,$$

$$H_{\mu\nu}^{caroço} = \int dv_1 \phi_{\mu(1)} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\tau=1}^M \frac{Z_\tau}{\left| \begin{matrix} \rightarrow \\ r_1 R_\tau \end{matrix} \right|} \right] \phi_{\nu(1)} \quad (3.36)$$

Os elementos de matriz $\frac{\mu\nu}{\lambda\sigma}$ são as integrais de dois elétrons:

$$\left(\frac{\mu\nu}{\lambda\sigma} \right) = \iint dv_1 dv_2 \phi_{\nu(1)} \phi_{\mu(1)} \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda(2)} \phi_{\sigma(2)}$$

$$\left(\frac{\mu\lambda}{\nu\sigma} \right) = \iint dv_1 dv_2 \phi_{\nu(1)} \phi_{\lambda(1)} \frac{1}{r_{12}} \phi_{\nu(2)} \phi_{\sigma(2)} \quad (3.37)$$

Assim temos a energia total:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^k \sum_{\nu=1}^k P_{\mu\nu} [H_{\mu\nu}^{caroço} + F_{\mu\nu}] \quad (3.38)$$

No métodos *ab initio* são calculados todos os elementos da matriz de Fock independentemente se as funções de base $\phi_\nu, \phi_\mu, \phi_\lambda, \phi_\sigma$ estiverem no mesmo átomo, centrados em átomos próximos e/ou centrados em átomos mais afastados na molécula. Para sistemas com um grande número de elétrons o cálculo se torna mais demorado devido ao grande número de integrais a se resolver. Assim, uma maneira direta de reduzir o processamento computacional consiste em descartar ou aproximar algumas integrais. Uma das formas de simplificação imediata é considerar somente os elétrons de valência do sistema, sendo os elétrons de “caroço” considerados como ligados ao “caroço” nuclear. Isso, se dar à medida que as propriedades das ligações químicas dependam principalmente dos elétrons de valência.

Apesar da popularização do método de Hartree-Fock desenvolvido por Roothaan para sistemas poliatômicos há um problema na descrição da correlação eletrônica. O método fornece

aproximadamente 99% da energia eletrônica total do sistema e os outros 1%, que corresponde a energia de correlação é perdida, ou seja, que não pode ser obtida na aproximação de HF. Essa energia perdida é de extrema importância para esclarecer os sistemas químicos sendo necessária a utilização de métodos de correlação eletrônica calculando-se a equação de Schrödinger considerando-se as correlações devidas às interações elétron-elétron.

3.4 Métodos semi-empíricos

Desenvolveu-se a parametrização para os métodos semi-empíricos para reproduzir diversos dados experimentais, tais como, geometrias de equilíbrio, calores de formação, momentos de dipolo e energias de ionização podendo-se obter dos cálculos propriedades associadas com a estrutura eletrônica das moléculas. Com essa dedicação programas foram desenvolvidos com o intuito de tornar acessíveis cálculos semi-empíricos de orbitais moleculares direcionados aqueles que não tinham conhecimento da área. Programas esses que deveriam fornecer informações estruturais quimicamente precisas com um custo razoável de tempo e de cálculo.

Um método é chamado semi-empírico ao utilizar a teoria da mecânica quântica e baseia-se em resolver a equação diferencial de Schrödinger, de forma aproximada levando em conta somente os elétrons de valência, cuja resolução envolve a avaliação de um grande número de integrais, ou seja, parte de sua estrutura tem fundamentação na teoria *ab initio* e outra é determinada empiricamente. Cálculos realizados com métodos *ab initio*, o número de integrais cresce aproximadamente com a quarta potência do número de funções de base, chegando a alguns milhões, até para moléculas pequenas. No método semi-empírico a estrutura HF é mantida o possível e algumas integrais foram substituídas por parâmetros empíricos.

Desprezar um grande número dessas integrais foi a solução adotada para economizar tempo de utilização da máquina e também reduzir a quantidade de memória necessária aos cálculos. Dedicou-se esforços na busca de métodos para a introdução de parâmetros empíricos ou previamente calculados na resolução da equação de Schrödinger que permitissem a eliminação do cálculo de algumas dessas integrais [32].

Esses métodos são baseados nas aproximações ZDO, NDDO e INDO. Através deles teremos outras aproximações:

ZDO – *Zero Differential Overlap*; CNDO – *Complete Neglect of Differential Overlap*;

INDO – *Intermediate Neglect of Differential Overlap*: MINDO/3;

NDDO – *Neglect of Diatomic Differential Overlap*: MNDO – *Modified Neglect of Overlap*, AM1-*Austin Model 1* e o PM3 – *Parametric Model 3*.

3.4.1 ZDO – *Zero Differential Overlap*

As aproximações semi-empíricas permitem a economia de cálculo de um número de integrais importantes no formalismo *ab initio*, através do uso de parâmetros experimentais. Possibilitando a aplicação em sistemas cada vez mais complexos contendo inúmeros átomos.

A parte mais difícil e dispendiosa para a solução nas teorias de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO – *Linear Combination of Atomic Orbitals*) é a avaliação de um imenso número de integrais de repulsão eletrônica. Também, que um grande número dessas integrais tem valores próximo a zero, principalmente, aquelas entre elétrons centrados em átomos diferentes. Dessa forma, é relevante no desenvolvimento de um método aproximado a desconsideração sistemática das integrais com valores ínfimos. Isso, é realizado pela aproximação ZDO (*Zero Differential Overlap*) [33].

Na aproximação ZDO temos que as integrais de repulsão eletrônica entre o elétron (1) [$\phi_\mu * (1)\phi_\nu(1)$] e o elétron (2) [$\phi_\lambda * (1)\phi_\sigma(1)$] são nulas, a menos que $\mu = \nu = \lambda \sigma$, ou:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle = \delta_{\mu\nu} = \delta_{\lambda\sigma} \quad (3.39)$$

Isso, experimentalmente, significaria desprezar as interações entre nuvens espalhadas em dois centros, não negligenciando as integrais dos núcleos, mas estudando de uma forma empírica com atenção a todos os possíveis produtos de interpenetração de orbitais.

Coerentemente, as integrais de interpenetração (*overlap*), também são iguais a zero:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu * (1)\phi_\nu(1) d\tau_1 \quad (3.40)$$

Na aproximação ZDO a teoria mais elementar, que considera a teoria de repulsão eletrônica, é o CNDO (*Complete Neglete of Differential Overlap*) iniciada por Pople [34]. Nela somente os eletrons de valência são analisados abertamente e as camadas internas são aceitas como parte de um núcleo rígido e assim modificam o potencial nuclear no hamiltoniano nano eletrônico e o conjunto de bases dos orbitais atômicos também é o conjunto de valência.

No CNDO troca-se a matriz de interpenetração S pela unidade na equação de Roothaan e desprezam-se as integrais de dois elétrons na normalização dos orbitais moleculares. As integrais de repulsão que não são descartadas são consideradas iguais para todos os orbitais de um par de átomos:

$$\langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle = \gamma_{AB} \text{ para } \phi_{\mu} \text{ em } A \text{ e } \phi_{\lambda} \text{ em } B \quad (3.41)$$

Com dois centros:

$$\int \phi_{\mu}(1) V_B(1) \phi_{\lambda}(1) d\tau_1 \quad (3.42)$$

- Onde V_B é o potencial devido ao núcleo e aos elétrons internos dos átomos B;

- Orbital ϕ_{μ} pertencem ao átomo A. São substituídas pelos parâmetros V_{AB} .

As integrais de ressonância, $h_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu}$ para ϕ_{μ} em A e ϕ_{ν} em B. Onde se desenvolveu várias formas de parametrização para escolha dos valores γ_{AB} , V_{AB} e β_{AB} .

3.4.2 INDO - *Intermediate Neglet of Differential Overlap*

O método INDO aperfeiçoou o CNDO, porque a diferencial de interpenetração ou sobreposição (*overlap*) do orbital atômico no mesmo átomo não é desprezada nas integrais de repulsão eletrônica em um centro, mas é nas integrais de dois centros. Nele algumas integrais de

dois elétrons são rejeitadas sem comparação ao CNDO no restante das aproximações os métodos são equivalentes. Os resultados do INDO são superados em relação ao CNDO quando a distribuição de *spin* eletrônico é importante e o incremento computacional requerido é pouco [35].

A antissimetria de uma função de onda completa requer elétrons de *spin* paralelos que não ocupem regiões vizinhas no espaço e, também, dois elétrons em diferentes orbitais atômicos do mesmo átomo terão uma energia de repulsão em média menor que se estivessem em spins paralelos. Os métodos baseados no formalismo INDO e CNDO são muito similares para as aproximações fundamentais, exceto para os termos de um elétron. A expressão geral para os elementos da matriz de HF sem as aproximações para integrais de um centro são:

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum^A [P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle] + \sum^{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad (3.43)$$

Onde:

μ no átomo A;

Z_B carga do caroço de B.

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum^A [P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle] - [P_{\lambda\sigma}^{\alpha} \langle \mu\nu | \nu\sigma \rangle] \quad (3.44)$$

$\mu \neq \nu$, ambos no átomo A.

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \frac{1}{2} (\beta_A^0 + \beta_B^0) S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} \gamma_{AB} \quad (3.45)$$

μ no átomo A, ν no átomo B.

Para especificar as integrais de um centro, usa-se a notação de *Dirac* e assume-se que orbitais $2s$ e $2p$ possuem a mesma componente radial, podemos escrever:

$$\langle ss|ss\rangle = \langle ss|xx\rangle = F^0 = \gamma_{AA} \quad (3.46)$$

$$\langle sx|sx\rangle = \frac{1}{3}G^1$$

$$\langle xy|xy\rangle = \frac{3}{25}F^2$$

$$\langle xx|xx\rangle = F^0 + \left(\frac{4}{25}\right)F^2$$

$$\langle xx|yy\rangle = F^0 + \left(\frac{2}{25}\right)F^2 \quad (3.47)$$

Similarmente para $\langle ss|zz\rangle$ e assim por diante.

Os critérios de Slater-Condon F^0 , G^1 e F^2 são integrais de dois elétrons possuindo componentes radiais dos orbitais atômicos [36]. Os valores de F^0 são validados teoricamente enquanto que os valores para G^1 e F^2 são selecionados empiricamente para melhor se ajustarem aos níveis energéticos atômicos. Os valores das integrais nucleares mono-atômicas são retirados empiricamente pela subtração dos termos de interação através do potencial de ionização e similariedade eletrônica dos estados eletrônicos apropriados.

3.4.3 NDDO - *Neglect of diatomic Differential Overlap*

Dewar (1977) acrescentou os cálculos nesta aproximação tendo como principal característica a manutenção das interações dipolo-dipolo, desde que as integrais do tipo $\langle S_A P_A | S_B P_B \rangle$ sejam incluídas [37]. Nesse nível de aproximação (e também nos níveis CNDO e INDO), sendo os mesmos baseados na aproximação ZDO (*Zero Differential Overlap*), a qual considera apenas integrais de um e de dois centros. O problema da aproximação ZDO é o fato dela ser invariante a uma rotação do sistema de coordenadas. O método NDDO foi um aperfeiçoamento do INDO onde as diferenças de *overlap* são desconsideradas somente entre orbitais atômicos centrados em átomos diferentes. Essa consideração reduz a matriz de interpenetração (*overlap*) a uma matriz unitária. Assim sendo, essa aproximação serviu de base para o desenvolvimento dos métodos MNDO, AM1 e PM3.

3.4.4 MNDO - *Modified Neglet of diatomic Overlap*

O método MNDO, Walter Thiel (1977), tem como parâmetro vários elementos consistentes que foi ampliado aos metais de transição [38]. Nele o número de repulsão eletrônica é grandemente reduzido pela aproximação dos elétrons de valência, e por desconsiderar todas as integrais envolvendo intepenetração exceto para integral de ressonância de um elétron $\beta_{\mu\nu}$ e integrais de troca em um centro $\langle\mu\nu|\mu\nu\rangle$.

A aproximação dos elétrons de valência e o descarte das integrais de repulsão eletrônica utilizadas em NDDO, mas as outras considerações feitas pelo INDO são poucos justificáveis como as integrais de repulsão $\langle\mu\mu|\nu\nu\rangle$ entre orbitais centrados no átomo A e no átomo B são ajustadas para serem iguais (γ_{AB}). No MNDO estas integrais não são consideradas iguais e de fato não são.

O tratamento feito sobre molécula de camada fechada (*closed-shell*) e para seus elétrons de valência, sendo estes assumidos como se movimentando nos campos gerados por um “caroço” composto do núcleo e os elétrons anteriores. Os orbitais moleculares de valência (ψ_i) são representados pela combinação linear dos orbitais atômicos de valência (ϕ_ν).

Os coeficientes C_{vi} são obtidos a partir da equação de Roothaan [39-40] que na aproximação NDDO assume a forma:

$$\sum (F_{\mu\nu} - E_i \delta_{\mu\nu}) C_{vi} \quad (3.48)$$

Onde E_i é a matriz de autovalores e $\delta_{\mu\nu}$ é o delta de Kronecker. Os elementos da matriz de Fock são somados o Hamiltoniano nuclear de um elétron $H_{\mu\nu}$ mais a parte de dois elétrons $G_{\mu\nu}$ e a energia eletrônica é dada por:

$$E_{el} = 1/2 \sum \sum P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (3.49)$$

Onde P é o elemento da matriz de densidade.

Assumindo que os orbitais atômicos ϕ_μ e ϕ_ν estejam centrados no átomo A e os orbitais atômicos ϕ_λ e ϕ_σ estejam no átomo B ($B \neq A$). Os elementos da matriz de Fock são:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum B V_{\mu\mu, B} + \sum^A [P_{\nu\nu} [\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle - 1/2 \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle] + \sum \sum^{B \neq A} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle] \quad (3.50)$$

$$F_{\mu\nu} = \sum B V_{\mu\nu, B} + 1/2 P_{\mu\nu} [3 \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle - \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle] + \sum \sum^{B \neq A} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad (3.51)$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - 1/2 \sum \sum^{B \neq A} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad (3.52)$$

Os seguintes termos aparecem na matriz de HF:

- Energias de um centro e um elétron $V_{\mu\mu}$ os quais representam a somada energia cinética do elétron no orbital atômico ϕ_μ no átomo A e a energia potencial devido sua atração no “caroço” do átomo A;
- Integrais de repulsão de um centro e dois elétrons;
- Integrais de Coulomb ($= g_{\mu\nu}$) e integral de troca ($= h_{\mu\nu}$);
- Integral de ressonância de dois centros e um elétron $\beta_{\mu\lambda}$;
- Atração de dois centros e um elétron $V_{\mu\nu, B}$ entre um elétron na distribuição $\psi_\mu \psi_\nu$ no átomo A e o “caroço” do átomo B;
- Integral de repulsão eletrônica de dois centros e dois elétrons $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$;
- A energia total da molécula é a soma das energias eletrônicas e das repulsões entre os “caroços” dos átomos A e B.

$$E_{tot^{mol}} = E_{el} + \sum_{A < B} \sum E_{AB}^{core} \quad (3.53)$$

O calor da formação é obtido da energia total pela diminuição das energias eletrônicas e adição dos calores experimentais de formação dos átomos na molécula [41].

$$\Delta H_{f^{mol}} = E_{tot^{mol}} - \sum_A E_{el^A} + \sum_A \Delta H_{f^A} \quad (3.54)$$

Na aproximação MNDO muitos termos da matriz de HF não são medidos analiticamente, sendo determinados os dados experimentais ou expressões semi-empíricas que contenham parâmetros numéricos ajustáveis para a reprodução dos dados experimentais.

Os termos de um centro $V_{\mu\mu}$, $g_{\mu\nu}$ e $h_{\mu\nu}$ são tratados como no método INDO, sendo avaliados utilizando um procedimento baseado no trabalho de Oleari [42], no qual as energias teóricas de diversos estados de valência de átomos e seus íons são ajustados para seus valores espectroscópicos correspondentes. Os valores semi-empíricos para as integrais de repulsão de um centro $g_{\mu\nu}$ e $h_{\mu\nu}$ são muito menores que seus valores analíticos. Esta redução é atribuída a a correlação Coulombica entre movimentos dos elétrons que tendem a ficar separados para diminuir sua repulsão [43]. As integrais de repulsão de dois centros exercem a energia de interação entre a distribuição de carga no átomo A e a distribuição de densidade no átomo B. Basicamente, estas integrais podem ser expandidas em termos de interações multipolo-multipolo [44].

No desenvolvimento do MNDO foram investigadas funções para atração “caroço”-elétron e repulsão “caroço”-“caroço”. Onde o efeito do núcleo atômico é simulado pela distribuição de carga na camada de valência ss a qual como o núcleo não possui multipolos maiores que o momento monopolo. A interação eletrostática líquida entre dois átomos neutros deve aproximadamente ir a zero para todos os valores de R_{AB} desde que as repulsões e atrações envolvidas cancelam-se mutuamente [45]. As quantidades restantes na aproximação MNDO são as integrais de ressonância $\beta_{\mu\lambda}$, a qual fornece a principal contribuição para a energia de ligação da molécula [46]. Assume-se proporcional as integrais de sobreposição correspondentes $S_{\mu\lambda}$. ($\beta_{\mu\lambda} \propto S_{\mu\lambda}$).

A principal diferença entre as aproximações NDDO e INDO está no tratamento das integrais de repulsão de dois centros e atrações “caroço”-elétron de dois centros. Sendo que

NDDO fornece um tratamento mais próximo para a matriz de Fock completa, desde que, mantenha todos os termos envolvendo integrais de sobreposição mono-atômicas. Isto leva a resultados mais acurados que no caso do INDO. De um ponto de vista eletrônico as repulsões elétron-elétron de dois centros e as atrações de “caroço”-elétrons são representadas como uma média esférica do INDO, enquanto no NDDO a direcionalidade da ligação química é garantida pela dependência angular destes termos, não sendo somente levada em conta pela integral de ressonância como no caso do INDO.

3.4.5 AM1 - *Austin Modell*

O AM1 é um método semi-empírico e mudou uma parte essencial das integrais da repulsão de dois elétrons (*Two Electrons Repulsion Integrals* - TERIs), que são as condições básicas em teoria de Hartree-Fock. Essa quantidade é computada com uma expansão de multipolos. Ele possui parâmetros para varios elementos tais como H, B, C, N, O, F, Si, S, Cl, Br, I, Hg, Zn e de acordo com seus autores para um método quantum-mecânico de modelagem molecular ser útil e utilizável deve conter um procedimento não somente acurado, mas também ser aplicado sobre as moléculas nas quais os químicos estão diretamente interessados ao invés de estar confinado ao uso de modelos.

Essa característica limita os cálculos *ab initio* por ainda requerem muito tempo de computação. O procedimento utilizado no AM1 foi efetuar uma aproximação simples suficiente para tornar os calculos desejados factíveis utilizando computadores normais gerando resultados precisos através de parâmetros ajustados para reproduzir os valores experimentais. Sendo que o AM1 foi o primeiro método desenvolvido pelo grupo de Dewar a quebrar a regra de terminologia dos métodos semi-empíricos utilizando a sua aproximação na formação do nome (CNDO, INDO, etc.), desta forma *Austin Modell* é inteiramente diferente e dificilmente será confundido com a sua aproximação NDDO. Os resultados obtidos com esse tipo de cálculo são de no mínimo mil vezes menor tempo de processamento, comparado ao *ab initio* [47].

3.4.6 PM3- *Parametric Method 3*

O método PM3 (*Parametric Method 3*) foi desenvolvido utilizando um novo procedimento para determinar os parâmetros atômicos a partir dos dados experimentais. Na metodologia PM3, todos os parâmetros são ajustados de forma a reproduzir dados experimentais, enquanto que no AM1, alguns parâmetros eram obtidos diretamente de dados experimentais ou por intuição química. A vantagem do método PM3 é devido a sua ótima parametrização definida por uma curva contendo centenas de dimensões, sendo que cada uma dessas curvas representa um dado experimental, entre eles: calor de formação, potencial de ionização, momento de dipolo, energia eletrônica entre outros [31], [48].

Na evolução dos métodos percebemos que o MNDO superestima pela distância de Van der Waals. A modificação na função de repulsão nuclear, pela adição de funções Gaussianas, introduziu no AM1 uma melhora na análise na repulsão nuclear entre pares de átomos. A função é caracterizada pelos expoentes K, L e M, onde K define a magnitude da gaussiana e se ela é atrativa ou repulsiva L determina a largura e M a localização do termo.

No AM1 o K é um valor usado para átomos e não foi otimizado. A adição de funções gaussianas atrativas centradas em regiões de repulsão excessiva e gaussianas repulsivas centradas em separações interatômicas menores para redução da função repulsiva nuclear foi testada. Para o PM3 somente duas funções são adicionadas por elemento, todos os parâmetros K, L e M são melhorados dentro da estrutura do programa, e cada elemento H, N, e O possui um termo atrativo e outro repulsivo.

Os termos de dois centros, J (integral de ressonância) e K (integral de troca) com as repulsões elétron-elétron e atrações elétron-núcleo, são de mesma energia e uma análise nos resultados de dois centros demonstra, que enquanto o AM1 reduz a força repulsiva entre dois átomos comparativamente ao MNDO, o *Parametric Method 3* diminuía força disponível total. A adição das funções Gaussianas para a função de repulsão nuclear foi responsável por este resultado no *Austin Modell*.

4 RESULTADOS, DISCUSSÃO, CONCLUSÃO e PERSPECTIVA

4.1 Resultados

Com o objetivo de estudar o mecanismo de transporte através da nanoantenas de Grafeno foram realizados cálculos quânticos derivados da teoria de Hartree-Fock. A partir da aplicação de campo elétrico externo à estrutura foram obtidas as curvas indicativas de corrente ($I \times V$) utilizando o método semi-empírico PM3 e a capacitância, entre outros resultados que nos deram um bom indicativo para utilização do Grafeno como uma nanoantena.

O desenvolvimento de antenas feitas de Grafeno é, no momento, uma possibilidade tecnológica aberta ao estado da arte. Nesse trabalho, investigamos o transporte eletrônico para o material orgânico Grafeno, pelo qual é determinada a distribuição de carga de elétrons ao longo da estrutura apresentando uma característica relacionada com a resposta elétrica obtendo como resultado um dispositivo transistor de efeito de campo, com capacitância de $0,43 \mu F$ e frequência operacional em $90 THz$ [27], sob uma tensão operacional em torno da retificação de $0,82 V$. Mostramos, também, o método Fowler-Nordheim e Millikan-Lauritsen para essa estrutura.

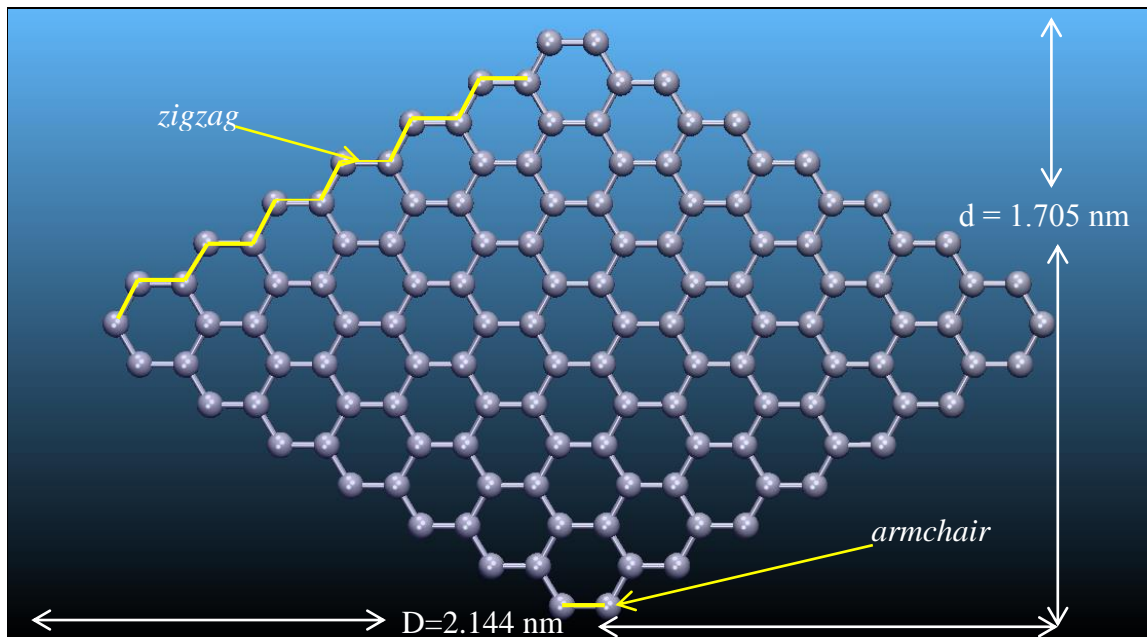
O sistema estudado nesse trabalho é uma folha de Grafeno na forma de um losango, cuja diagonal maior é de $2,144 nm$ e a diagonal menor $1,705 nm$ com bordas *zigzag* e *armchair* no mesmo sistema, conforme a figura 15. É uma nova aplicação do ponto de vista quando comparado com os modelos antes apresentados.

Para o cálculo da estrutura eletrônica foi empregada a metodologia derivada de Hartree-Fock. Essa metodologia apresenta bons resultados sobre a estrutura em equilíbrio de sistemas correlacionados. Os parâmetros estruturais da estrutura otimizada foram totalmente calculados incluindo o campo elétrico externo através do modelo de matriz de camada fechada de Roothaan-Hall.

O campo elétrico externo através da molécula foi considerado com esta metodologia levando em conta a correlação entre campo elétrico e de acumulação de carga ao longo do

Grafeno. Além disso, têm sido feitas através de diferentes metodologias da mecânica quântica diversas obras para descrever esse tipo de estrutura.

Figura 15 - Estrutura da nanoantena de Grafeno. Apresenta-se como uma folha de Grafeno com bordas *zigzag* e *armchair*, com diagonais nas medidas $D = 2.144 \text{ nm}$ e $d = 1.705 \text{ nm}$ e 156 átomos de carbono.



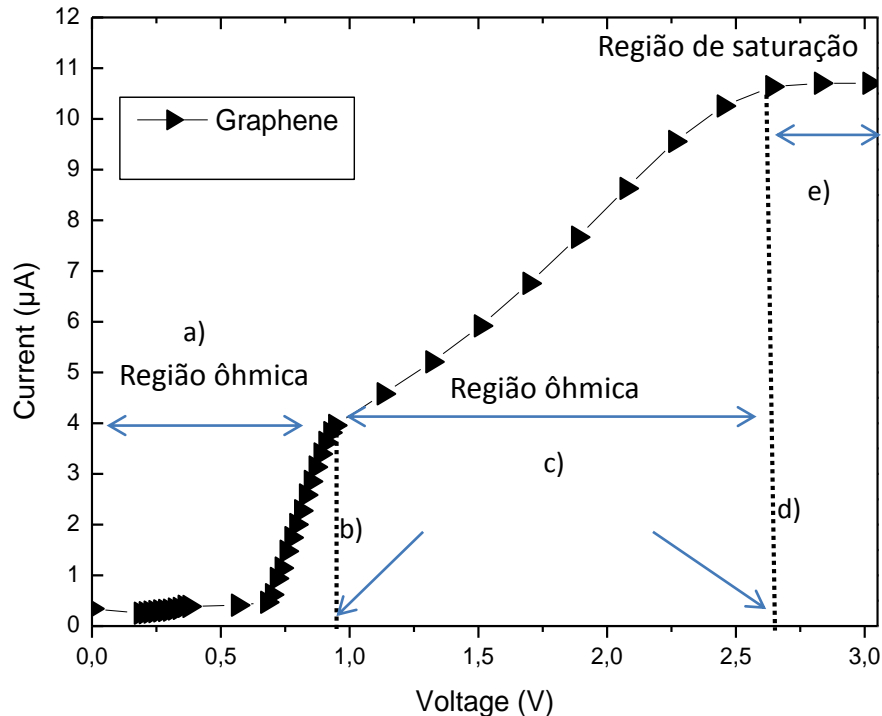
Fonte: elaborado pelo autor.

Diferentemente de trabalhos anteriores onde foram executadas simulações em diferentes moléculas orgânicas com padrão fonte-dreno, para investigar os dispositivos com aplicações na eletrônica molecular, nesse trabalho foi utilizada aplicações como antenas compostas por uma folha de Grafeno (GRF).

No gráfico1, apresenta-se a corrente (I) e a tensão (V) para o sistema molecular apresentado na Figura 15. Os resultados mostram o transporte eletrônico em função do campo elétrico externo aplicado sob polarização positiva e pode ser entendido nos seguintes comportamentos:

- O comportamento ohmico até $0,8V$;
- Efeito de ressonância para o sistema que mostra acentuada condução em $0,8V$;
- Novo comportamento ohmico até $2,2V$ com baixa variação da corrente mantendo-se quase estável;

Gráfico 1 - Corrente x tensão para o sistema molecular da nanoantena de Grafeno. a) Comportamento ôhmico até 0,8 V, b) Ressonância para o sistema que mostra acentuada condução em 0,8 V. c) Novamente comportamento ôhmico até 2,7 V e outra janela de ressonância em 2,7 V, e) Região de saturação.



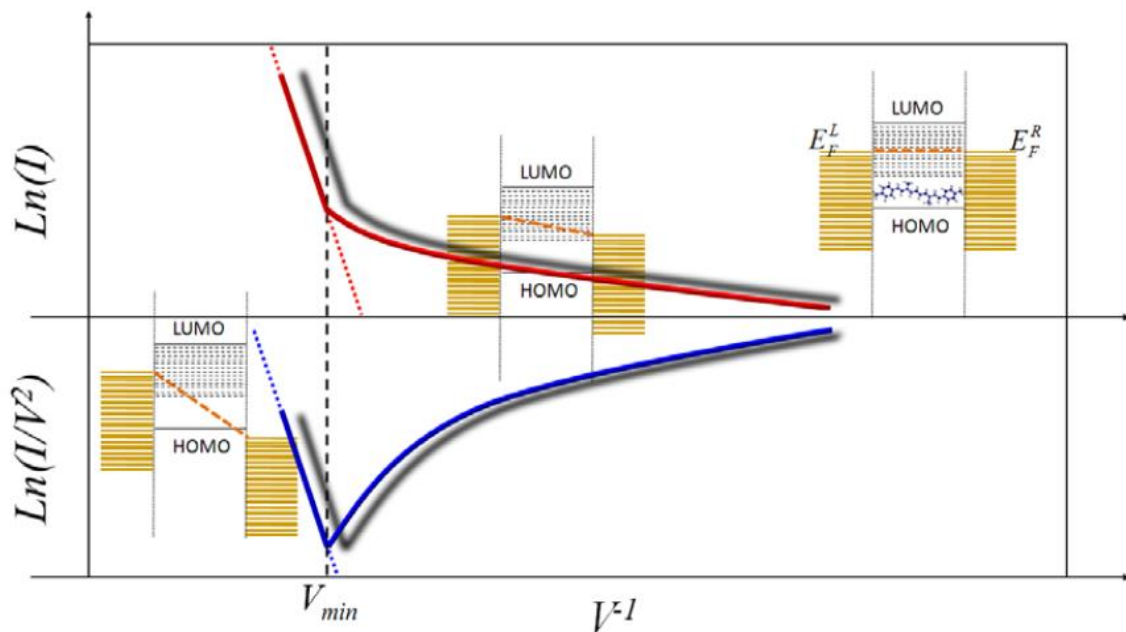
Fonte: elaborado pelo autor.

No final de 1920 a explicação da emissão por campo pelo tunelamento quântico de elétrons, emissão por campo é uma emissão de elétrons de uma superfície sólida sob a ação de um alto campo elétrico externo E , foi uma das vitórias no começo da mecânica quântica. Experimentalmente descoberto por Wood, R.W. (1897), R. A. Millikan e C.C. Lauritsen (1929) estabeleceram uma dependência linear do logaritmo da densidade de corrente com $1/E$. A teoria de emissão por campo de corpos metálicos foi proposta por Fowler e Nordheim. Onde teremos equações aproximadas, "equações de Fowler-Nordheim", em homenagem a eles. As equações de Fowler-Nordheim limitam-se somente a aplicação da emissão de campo de corpos metálicos e com algumas modificações e com aproximações a outros corpos sólidos cristalinos.

A literatura frequentemente apresenta trabalho de Fowler-Nordheim como uma prova da existência de tunelamento de elétrons, como previsto pela mecânica ondulatória amplamente aceita em 1928. O papel mais importante de Fowler-Nordheim é que era um argumento con-

vincente da experiência que a estatística de Fermi - Dirac aplicada ao comportamento dos elétrons em metais, como sugerido por Sommerfeld (1927). O sucesso da teoria de Fowler - Nordheim muito fez para apoiar a exatidão das idéias de Sommerfeld e ajudou bastante para estabelecer a moderna teoria de banda do elétron. No gráfico 2 uma análise do que seria esse modelo.

Gráfico 2 - Modelo esquemático que mostra qualitativamente a inflexão na curva de FN, onde E_F^L e E_F^R correspondem à energia de Fermi dos eletrodos à esquerda e direita respectivamente, V_{min} o potencial de inflexão.



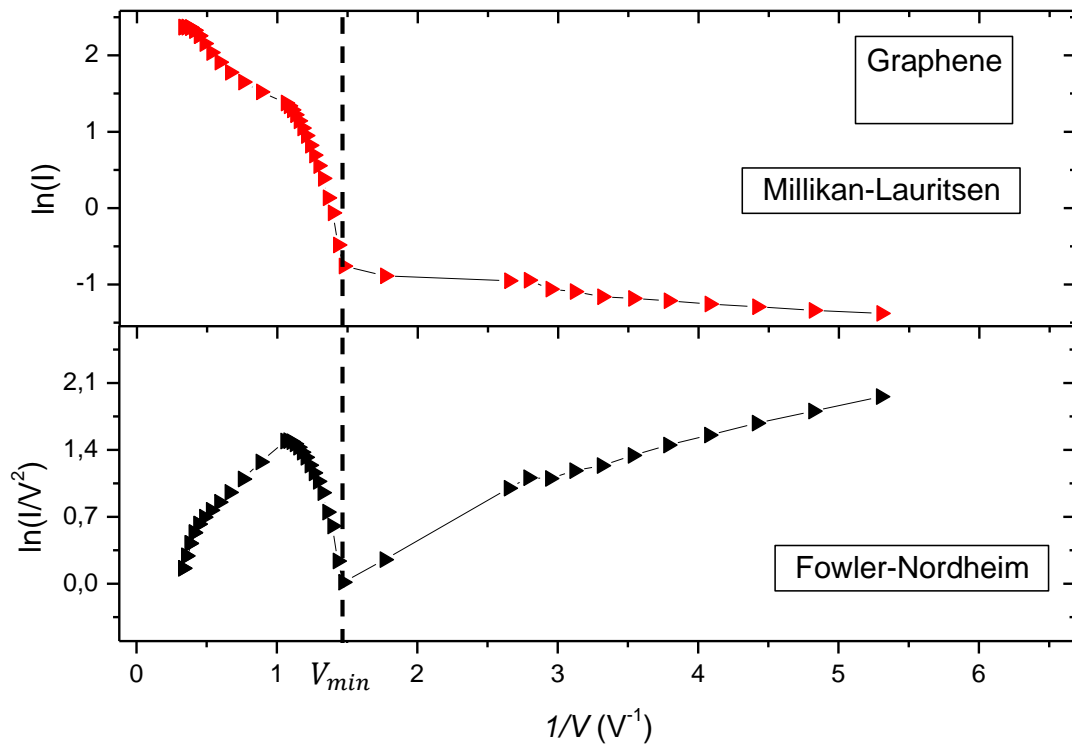
Fonte: ALEIXO, V. F. P., 2013.

Analisando da direita para a esquerda os níveis moleculares ocupados (HOMO) localizados abaixo e os níveis moleculares desocupados (LUMO) acima da energia de Fermi do metal. Conforme Landauer, o transporte pela junção eletrodos e região espalhadora é descrita por uma função de transmissão, que depende explicitamente da energia e dos potenciais eletroquímicos de cada eletrodo, onde acabam a se tornarem variantes entre si permitindo o transporte eletrônico em regime de saturação. Por último, mediante a uma tensão adequada suficiente para que ocorra o cruzamento dos níveis moleculares com os níveis dos eletrodos, o transporte molecular pode ser alcançado através do tunelamento eletrônico ressonante entre estes níveis, permitindo caracterizar o V_{min} nesta faixa de tensão [49].

No gráfico 3, o resultado para a nanoantena de Grafeno utilizando o modelo de Millikan-Lauritsen (ML), $\ln(I) \times V^{-1}$, e Fowler-Nordheim (FN), $\ln(I/V^2) \times V^{-1}$. O modelo de ML é

menos habitual para investigação de dispositivos do que FN, mas ML é mais fácil para compreender e ele pode ser utilizado numa vasta gama de materiais.

Gráfico 3 - Millikan-Lauritsen (ML), $\ln(I) \times V^{-1}$, e o modelo de Fowler-Nordheim (FN), $\ln(I/V^2) \times V^{-1}$ para a nanoantena de Grafeno.

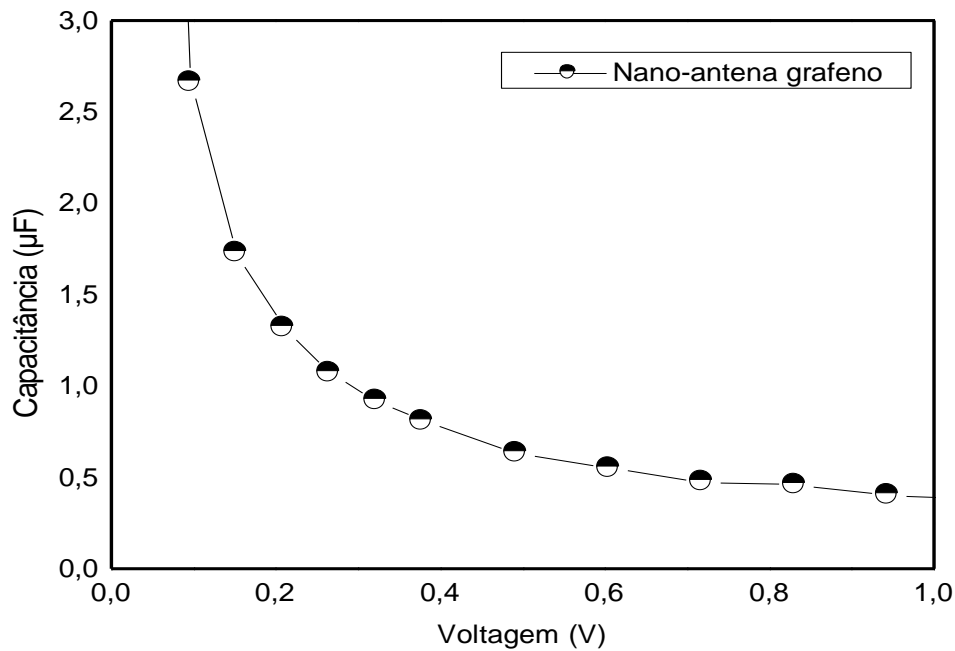


Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados do modelo de FN aqui apresentados para a nanoantena de Grafeno corroboram para mostrar especificamente a tensão de retificação de $0,84 \text{ V}$ do GR e isso corresponde à tensão operacional mínima (V_{min}) em nanoantena e para o modelo ML o valor é de $0,82 \text{ V}$. Com esses valores descobrimos uma alta capacitância, conforme gráfico 4, que pode ser considerada como a quantidade de energia elétrica que pode ser armazenada em função da tensão aplicada ou pela quantidade de carga que atravessa o sistema molecular numa determinada frequência, que nesse trabalho da nanoantena em aproximadamente 90 THz .

O gráfico 4, capacitância diferencial ($C = dQ/dV$), pode ser considerado como a quantidade de energia elétrica que pode ser armazenada em função da tensão aplicada ou pela quantidade de carga que atravessa o sistema molecular numa determinada frequência [50].

Gráfico 4 - Capacitância em função da voltagem aplicada a nanoantena de Grafeno.



Fonte: elaborado pelo autor.

O sistema apresenta apenas um efeito capacitivo, denominado ‘capacitância de difusão ou de armazenamento’, presente em diodos semicondutores, que gera altos valores decorrentes e capacitância não havendo, portanto a formação da região de depleção.

Outro resultado importante e que corrobora com os resultados obtidos a partir da análise da distribuição de carga é a energia de *gap*, a qual nos indica um comportamento isolante para os sistemas na ausência de campo elétrico e comportamento semi - condutor da estrutura sob aplicação de potencial elétrico externo, ressaltando que o valor de tensão correspondente ao ponto de ressonância na curva indicativa $I \times V$ (ver gráfico 1) coincide com o menor valor de *gap* para o sistema, ou seja, a energia de *gap* diminui bastante no ponto de retificação (onde a transferência de carga cresce abruptamente). O resultado é que os altos valores de corrente resultarão em valores também mais altos de capacitância de difusão. No entanto, valores altos de corrente resultam em valores reduzidos de resistência associada [51].

4.2 Discussão e Conclusão

Os resultados obtidos das propriedades elétricas da nanoantena de Grafeno e diante de toda essa pesquisa com Nanotubo de Carbono e Grafeno como precursores de nanoantena nesse trabalho contribuimos com a investigação do comportamento do transporte eletrônico num sistema composto por uma nanoantena de Grafeno o que nos rendeu a capa da revista do *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, em setembro de 2014 (ver Apêndices A e B).

A simulação foi realizada em função de um campo elétrico externo aplicado e levantamos algumas conclusões:

a) A ressonância acontece apenas uma vez para o sistema;

b) A assinatura elétrica obtida pela simulação derivada de Hartree-Fock dá uma característica sobre o dispositivo e descoberto a melhor janela operacional para ele, pois se obteve através do gráfico de $I \times V$ a curva característica de transferência.

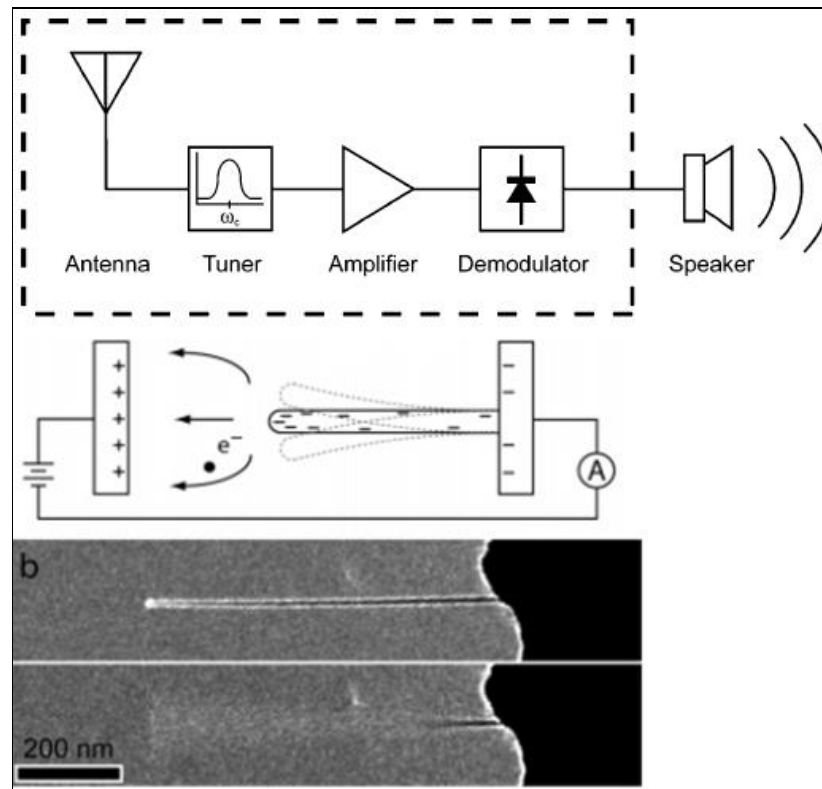
c) Para a polarização direta, o sistema possui característica semelhante a uma habitual resistência juntamente com um dispositivo transistor de efeito de campo (transistor de efeito de campo - JFET) alta frequência operacional e capacitiva.

Dispositivos eletrônicos são sensíveis à frequência elevadas. Muitos efeitos capacitivos de derivação podem ser ignorados em frequências mais baixas, pois a reatância $X_c = 1/(2\pi fC)$ é muito grande (circuito aberto equivalente). Mas isso não pode ser ignorado em frequências muito altas X_c ficará pequeno o suficiente devido ao grande valor de f , que introduz um caminho de baixa reatância. Portanto, com esse trabalho o Grafeno possui uma peculiar qualidade eletrônica para baixas energias de excitação e é um forte candidato a fabricação de nanoantena.

Isso tem permitido aos pesquisadores experimentar em laboratório os fenômenos da eletrodinâmica quântica, assim como fizeram, JENSEN K. et al, (2007) [52], que demonstraram experimentalmente, com sucesso, que é possível a recepção de sinal com Nanotubo de Carbono, figura 16. Nesse trabalho eles mostraram que o rádio Nanotubo funciona de uma maneira radicalmente diferente de rádios tradicionais. Considerando que os rádios tradicionais são inteiramente de natureza elétrica, as funções de rádio Nanotubo pelo menos em parte funcionam mecanicamente. Em resumo, as ondas eletromagnéticas de entrada de uma transmissão de rádio

incidem sobre o Nanotubo forçando-o a vibrar fisicamente através de sua ação sobre a extremidade carregada. Estas vibrações são significativas quando a frequência da onda de entrada coincide com a frequência de ressonância de flexão do Nanotubo.

Figura 16 - Esquema do rádio Nanotubo.



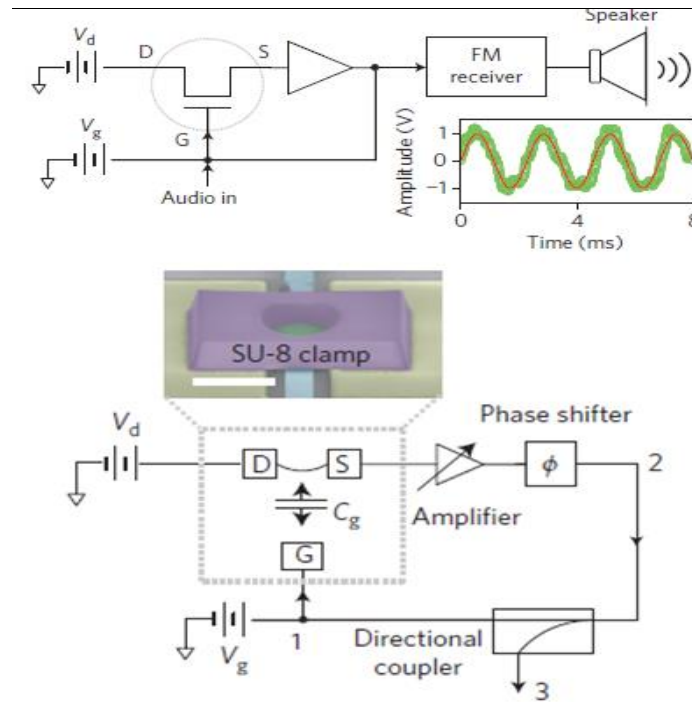
Fonte: JENSEN, K. et al, 2007.

CHEN C. et al (2013) relataram osciladores construídos no tamanho de micrometros, atômicamente, finos ressonadores nano mecânicos de Grafeno, figura 17, cujas frequências podem ser electro-estaticamente sintonizadas em até 14% [53]. O movimento mecânico de auto-sustentação é gerado e traduzido em temperatura ambiente nestes osciladores usando circuitos elétricos simples. Nesse protótipo do oscilador de Grafeno controlado por tensão e uma largura de banda de modulação suficiente para a modulação de sinais portadores de radiofrequência temos o Grafeno como um material bem adaptado.

Em particular, sendo atômicamente fino, ultra-rígido e um material ultra forte que pode alcançar elevadas frequências de ressonância que podem ser ajustadas externamente ao longo de uma ampla voltagem de gama aplicada moderadamente. Além disso, sua condutibilidade e

grande mobilidade elétrica permitiu a transdução eficiente de vibração mecânica quando uma membrana de Grafeno é configurada como um dispositivo vibratório de efeito suspenso.

Figura 17 - Oscilador mecânico de Grafeno.



Fonte: CHEN, C. et al., 2013.

4.3 Perspectiva

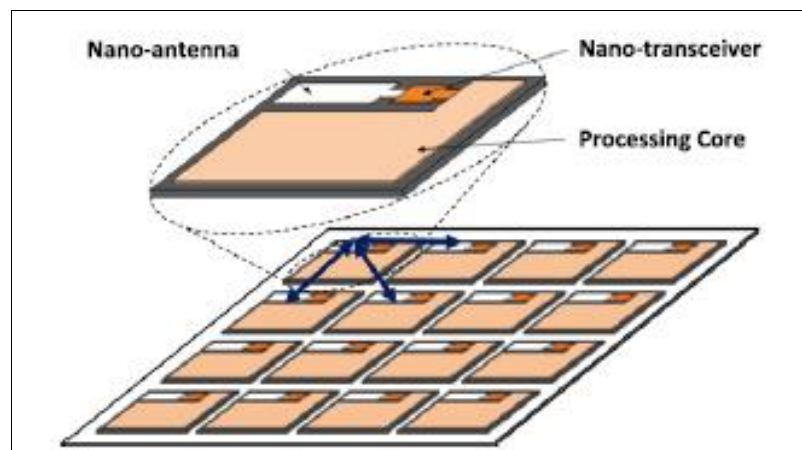
O Grafeno ainda é uma tecnologia em fase de amadurecimento e, como resultado, muitos desafios surgirão. Como exemplo, inovar projetos para Grafeno baseado em emissores de sinais e detectores de frequências na banda de THz precisam ser desenvolvidos. A criação de componentes eletrônicos ativos que podem lidar com a velocidade desejada, pode ser mais eficiente para aproveitar as propriedades do Grafeno como nanomaterial [54].

Ele vem sendo considerado, assim como os Nanotubos de Carbono, um material com propriedades estratégicas, com inúmeras possibilidades reais de aplicações o maior desafio consiste em preparar amostras estruturalmente perfeitas, com grandes tamanhos de folhas, com controle no número de folhas empilhadas e em grande quantidade. Novamente, a química adota

um papel de destaque nos avanços alcançados até o momento e naqueles que naturalmente virão.

O controle dessas excepcionais características eletrônicas do Grafeno permitirá a criação de sistemas muito pequenos, como exemplo, na figura 18, têm um núcleo de um processador composto de um nano-transmissor e uma nanoantena, com propriedades magnéticas e supercondutoras com altíssima eficiência e baixo consumo de energia.

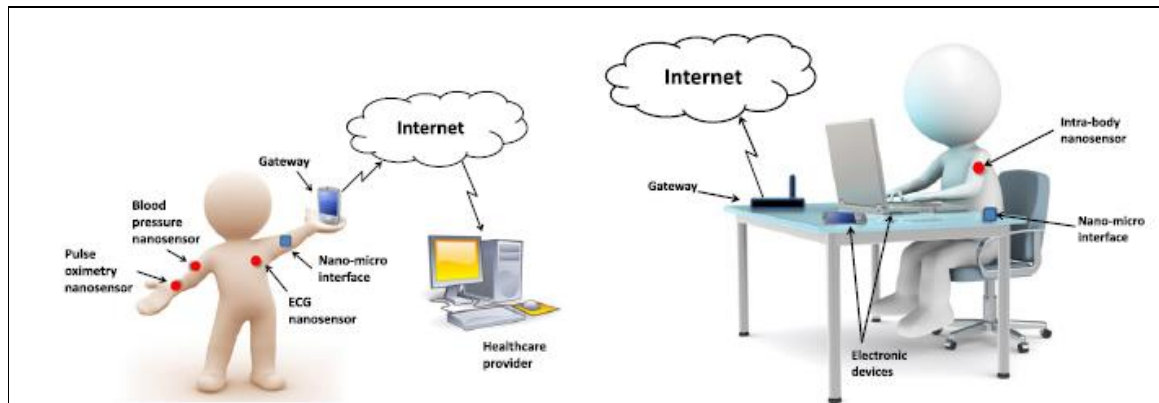
Figura 18 - Temos vários núcleos de processadores e em detalhe o núcleo com um nano-transmissor composto de uma nanoantena.



Fonte: AKYILDIZ et al, 2014.

Teremos também transceptores, ultra-banda larga e antenas multi-banda necessários para permitir multi-Gbps links com Tbps na banda de THz. No geral, esse trabalho é o primeiro passo para se criar uma família completa de nanoantenas compostas por diversas geometrias de Grafeno que serão requeridas para superar a perda muito elevada no caminho do canal da banda em THz. Onde teremos, como o seguinte passo, a concepção da largura de banda, conforme vemos possíveis aplicações na figura 19. Na verdade, o tamanho muito pequeno de uma antena na banda de THz permite a integração de um número muito grande de dispositivos e de antenas e abre-se um leque de outras opções de estruturas e conjuntos de nanoantena e a melhora da resposta do Grafeno através de dopagem a serem investigadas e assim por diante.

Figura 19 – Internet operando na faixa de Terahertz, dispositivos, sensores e interfaces nanométricas.



Fonte: AKYILDIZ et al, 2014.

REFERÊNCIAS

- [1] HECHT, B. **Near-field optics seen as an antenna problem**. In: conference Lasers and Electro-Optics - Pacific Rim, Seoul, p. 1-2, Aug. 2007.
- [2] BRYANT, G. W.; GARCIA DE ABAJO, F. J.; AIZPURUA, J. **Mapping the plasmon resonances of metallic nanoantennas**, Nano Letters, v. 8, p. 631 - 636, Jan. 2008.
- [3] HUBERT, R. **Scene 3 - Earth, Origins**, [s.l.]: Arcade Publishing, p. 54 - 55, June 1999.
- [4] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**, [s.l.]: Academic Press, p. 15 - 59, Feb. 1996.
- [5] LIU, J. et al, **Chirality-Controlled synthesis of single-wall carbon nanotubes using vapour-phase epitaxy**, Nature Communications, v. 3, p. 1-7, Nov. 2012.
- [6] DE VOLDER, M. F. L. et al, **Carbon Nanotubes: Present and future commercial applications**, Science, v. 339, p. 535-539, Feb. 2013.
- [7] ARNOLD, M. S. et al, **Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation**, Nature Nanotechnology, v. 1, p. 60-65, Oct. 2006.
- [8] TERRONES, M. **Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes**, Annual review of materials research, v. 33, p. 419-501, Aug. 2003.
- [9] CHARLIER, J. C.; BLASE, X.; ROCHE, S. **Electronic and transport properties of nanotubes**, Reviews of Modern Physics, v. 79, p. 678 - 726, May 2007.
- [10] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**, [s.l.]: Imperial College Press, p. 272 - 274, July 1998.
- [11] KEMPA, K. et al, **Carbon Nanotubes as optical antennae**, Advanced Materials, v. 19, p. 421 - 426, Feb. 2007.
- [12] LEE, I. Y. et al, **Noise-Enhanced Detection of Subthreshold Signals With Carbon Nanotubes**, IEEE Transactions on Nanotechnology, v. 5, p. 613 - 627, Nov. 2006.
- [13] HANSON, G. **Fundamental Transmitting Properties of Carbon Nanotube Antennas**, IEEE Transactions on Antennas and Propagation, v. 53, p. 3426-3435, Nov. 2005.
- [14] HAO, J.; HANSON, G. **Electromagnetic Scattering from Finite-Length Metallic Carbon Nanotubes in the Lower IR Bands**, Physical Review B, v. 74, p. 1-6, July 2006.

- [15]HANSON, G. **Current on an Infinitely Long Carbon Nanotube Antenna Excited by a Gap Generator**, IEEE Transactions on Antennas and Propagation, v. 54, p. 76-81, Jan. 2006.
- [16]HAO, J.; HANSON, G. **Optical Scattering from a Planar Array of Finite-Length Metallic Carbon Nanotubes**, Physical Review B, v. 75, p. 1-7, Apr. 2007.
- [17]MAKSIMENKO, S. et al, **Carbon Nanotube Antenna: Far Field, Near Field and Thermal-Noise Properties**, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, v. 40, p. 2360 - 2364, May 2008.
- [18]FICHTNER, N.; ZHOU, X.; RUSSER, P. **Investigation of Carbon Nanotube Antennas Using Thin Wire Integral Equations**, Advances in Radio Science, v. 6,p. 209 - 211,Jan. 2008.
- [19]NEMILENTSAU, A. et al,**Scattering of the Near Field of an Electric Dipole by a Single Wall Carbon Nanotube**, Journal of Nanophotonics, v. 4, p. 1-23, Mar. 2010.
- [20]BERRES, J.; HANSON, G. **Multiwall Carbon Nanotubes at RF-THz Frequencies: Scattering, Shielding, Effective Conductivity, and Power Dissipation**, IEEE Transactions on Antennas and Propagation, v. 59, p. 3098-3103, Aug. 2011.
- [21]CHOI, S.; SARABANDI, K. **Performance Assessment of Bundled Carbon Nanotube for Antenna Applications at Terahertz Frequencies and Higher**, IEEE Transactions on Antennas and Propagation, v. 59, p. 802-809, Mar. 2011.
- [22]MORETADHA, et al,**Performance Prediction of Carbon Nano Tube Dipole Antenna Using the Complex Permittivity Approach**, Journal of Emerging Trends in Computing and Information Sciences, v. 3, p. 1 - 20, Dec. 2012.
- [23]SINGH, V. et al, **Graphene Based Materials: Past, Present and Future**, Progress in Materials Science, v.56, p.1178 - 1271, Oct. 2011.
- [24]AOK, H.; DRESSELHAUS, M. S. **Physics of graphene**, [s.l.]: Springer, p. 173 – 179, Jan.2014.
- [25]ASHCROFT, N. W.; MERNIN, N. D. **Física do Estado Sólido**, São Paulo: Cengage Learning, p.70 - 72, Nov. 2011.
- [26]BRANT, J. C.**Transporte elétrico em nanoestruturas de Grafeno: influência da funcionalização, da geometria e da dopagem do substrato**. Tese (Doutorado em Física), Pós-Graduação do Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- [27]JORNET, J. M.;AKYILDIZ, I. F.**Graphene-based nano-antennas for electromagnetic nanocommunications in the terahertz band**, In:Antennas and Propagation (EuCAP), 2010 Proceedings of the Fourth European Conference on, Barcelona, p.1 - 5, Apr. 2010.
- [28]LLATSER, I. **Scattering of terahertz radiation on a graphene-based nano-antenna**,American Institute of Physics, v. 1398, p. 144-146, Oct. 2011.

[29] REED, J. C., et al, **Graphene-enabled silver nanoantenna sensors**, Nano Letters, v. 12, p. 4090-4094, July 2012.

[30] PERRUISSEAU-CARRIER, J. et al, **Graphene Antennas: Can Integration and Reconfigurability Compensate for the Loss?**, In: European Microwave Week, Nuremberg, v. 4, p. 1-4, May 2013.

[31] CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry - Theories and Models**, 2nd. ed. [s.l.]: Wiley, p. 111 - 112, Sept. 2004.

[32] POPLE, J. A.; BEVERIDGE, D. L. **Approximate Molecular Orbital Theory**, [s.l.]: McGraw, p. 120 - 122, June 1970.

[33] PARR, R. G. **A method for estimating electronic repulsion integrals over LCAO MOs in complex unsaturated molecules**, Chemical Physics Letters, v. 20, p. 1499 - 1500, Oct. 1952.

[34] POPLE, J. A.; SATRY, D. P.; SEGAL, J. A. **Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory I. Invariant Procedures**, Chemical Physics Letters, v. 43, p. 129-135, Sept. 1965.

[35] POPLE, J. A.; BEVERIDGE, D. L.; DOBOSH, P. A. **Approximate self-consistent molecular orbital theory v. intermediate neglect of differential overlap**, Chemical Physics Letters, v. 47, p. 136 - 149, Jan. 1967.

[36] SLATER, J. C. **A Quantum Theory of atomic structure**, [s.l.]: McGraw, v. 13, p. 210 - 212, Apr. 1960.

[37] WARD, G. A.; CHIEN, J. C. W. **Contact hyperfine interaction and induced dynamic nuclear spin polarization**, Chemical Physics Letters, v. 6, p. 245 - 248, Aug. 1970.

[38] DEWAR, M. J. S.; THIEL, W. J. **Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters**, Journal American Chemical Society, v. 99, p. 4899 - 4907, June 1977.

[39] HALL, G. G. **The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials**, The Royal Society, v. 205, p. 542 - 545, Mar. 1951.

[40] Roothaan, C. C. J. **New Developments in Molecular Orbital Theory**, Reviews of Modern Physics, v. 23, p. 69 - 89, Apr. 1951.

[41] BINGHAN, R. C.; DEWAR, M. J. S.; LO, H. **Ground-States of Molecules .25. Mindo-3 - Improved Version of Mindo Semiempirical Scf-Mo Method**, Journal American Chemical Society, v. 97, p. 1285-1293, May 1975.

[42] OLEARI, L.; DISIPIO, L.; DI MICHELIS, G. **Semi-empirical molecular orbital calculations on octahedral complexes $[\text{TiCl}_6]^{2-}$** , Coordination Chemistry Reviews, v. 2, p. 29 - 43, July 1967.

- [43]PARISIERS, R. D.; PARR, R.G. **A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules**, Chemical Physics, v. 1, p. 466 - 471, Dec. 1952.
- [44]VOIGT, B. **Electron Spin Resonance**, Royal Society of Chemistry, v. 3, p. 289 - 290, Jan. 1973.
- [45]DEWAR, M. J. S.; THIEL, W. J. **Ground-States of Molecules 38. Mndo Method - Approximations and Parameters**, Journal American Chemical Society, v. 99, p. 4899-4907, June 1977.
- [46]RUEDENBERG, K. **The Physical Nature of the Chemical Bond**, Reviews of Modern Physics, v. 34, p. 326 - 327, Apr. 1962.
- [47]DEWAR, M. J. S. et al, **The development and use of quantum mechanical molecular models 76 AMI: a new general-purpose quantum mechanical molecular model**, Journal American Chemical Society, v. 107, p. 3902-3909, Apr. 1985.
- [48]LASCHUK, E.F. **Novo Formalismo Semi-Empírico para Cálculos Químico-Quântico**, Tese (Doutorado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- [49]ALEIXO, V. F. P. **Estudo do Transporte Eletrônico em Nanoestruturas Baseadas em Carotenoides e Tétrades com Fulerenos C₆₀**, Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.
- [50]LIMA, D. B. **Design de Nanofios de Carbono**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, Belém, 2008.
- [51]BOYLESTEND, R. L.; NASHELSKY, L. **Dispositivos Eletrônicos e teoria de circuitos**, 8. ed. São Paulo: Pearson, p. 672 - 673, June 2004.
- [52]JENSEN, K. et al, **Nanotube Radio**, Nano Letters, v. 7, p. 3508-3511, Oct. 2007.
- [53]CHEN, C. et al, **Graphene mechanical oscillators with tunable frequency**, Nature Nanotechnology, v. 8, p. 897-898, Dec. 2013.
- [54]AKYILDIZ, I. F.; JORNET, J. M.; HANA, C. **Terahertz band: Next frontier for wireless communications**, Physical Communication, v. 12, p. 16 - 32, Feb. 2014.

APÊNDICE A - Capa do Journal of Computational and Theoretical Nanoscience.

Volume 11 • Number 9

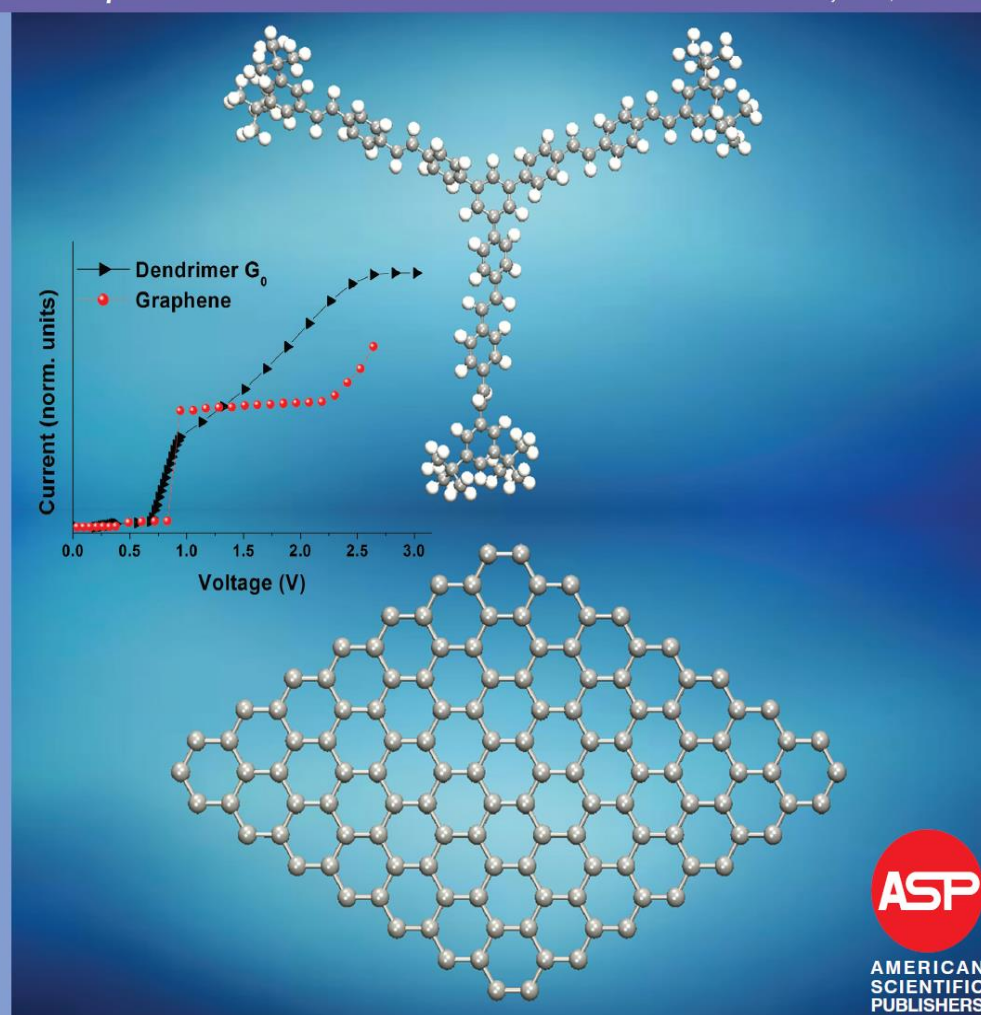
September 2014

Journal of
Computational and Theoretical
NANOSCIENCE

For all Theoretical and Computational Aspects of Nanotechnology in Science, Engineering, and Biology

www.aspbs.com/ctn

Editor-in-Chief: Prof. Dr. Wolfram Schommers, USA/Germany



APÊNDICE B – Artigo completo publicado em periódico.



Copyright © 2014 American Scientific Publishers
All rights reserved
Printed in the United States of America

Journal of
Computational and Theoretical Nanoscience
Vol. 11, 1-4, 2014

Electrical Signature of Graphene and Dendrimer Nanoantennas

Simone C. C. Tavares¹, Gleida T. Conde-de-Sousa¹, Mario E. S. de Sousa¹,
Vicente F. P. Aleixo², and Jordan Del Nero^{3,*}

¹Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, 66075-900, Belém, Pará, Brazil

²Faculdade de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, 68455-700, Tucuruí, Pará, Brazil

³Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém, Pará, Brazil

Recent advances in the techniques of nanoantennas design and prototypes have led to create more efficient and reliable electronic devices. Otherwise, a commercial device has not been achieved yet. In this work we describe two possibilities of organic nanoantennas made of dendrimer and graphene. Our finds from the simulations are consistent with: (i) a rod antenna with similar characteristic as usual resistor coupled with field effect transistor device; (ii) high parasitic capacitance (from 0.36 μ F and 0.43 μ F) and operational frequency (tenths of THz); (iii) operational voltage around rectification (0.67 V and 0.82 V).

Keywords: Organic Nanoantenna, Dendrimer, Graphene.

1. INTRODUCTION

Since the first work on the design possibility of a nanotube antenna grounded in non-equilibrium Green function calculation. In Qi-Rui work is discussed the radiation efficiency and radiation directivity presenting results possessing lower loss and better radiation directivity and higher gain.¹ Also THz carbon nanotube arrays antenna was suggested take into consideration nanotube diameter, nanotube length and the inter-tubes distance presenting the surface current distribution.²

Matyi et al.³ made a theoretical investigation using a design procedure for single- and double-band permitting compatibility with CMOS technology at room temperature and THz rectifiers. In the same way, fundamental features of antennas dipole by carbon nanotubes were investigated by classical Hallén's-type integral equation and it was inferred the quantum mechanical conductivity, input impedance, current profile, and the radiation plot.⁴

A small review up to 2002 was done by Corkish⁵ showing advances and goals of antenna-rectifier and one topic was devoted to nanoantennas discussing harmonics production, thermodynamic efficiency, electrical noise and rectifier operation at optical frequencies. The decay rates of emitters (plasmon-polariton resonance and quantum efficiency) coupled to spheroidal nanoantennas composed of gold, copper, silver, and aluminum has been investigated.

*Author to whom correspondence should be addressed.

The results present copper and gold with similar yields. With silver and aluminum, the yield presents different behavior.⁶ In the case of optical nanoantenna, the radiation resistance using optical circuit elements.⁷

In the same way, dendrimers have been investigated with several applications⁸ as: (a) Investigation of stability of encapsulated PPI dendrimer with 64 functional groups (up to G5-generation) and the influence of oxygen on the clusters stability demonstrating that huge amount of oxidation enhances the cluster stability;⁹ (b) Synthesis of organic and inorganic hybrid dendrons showing good solubility in organic solvents and the possibility of self-assembled layers of low generation dendrons and amphiphilic feature;¹⁰ (c) Carbosiloxane dendrimers were utilized to produce organic nanocrystals and the result was regular shape and size up to 100 nm presenting direct manifestation of optical properties and crystal size;¹¹ (d) Dendrimer nanostars as a tool for understanding of dendrimer¹²⁻¹⁴ and dendrimer/nanotube generation;^{15,16} (e) Chromatic polynomials for certain polyphenylene dendrimers;¹⁷ (f) Organic conjugated Dendrimer;¹⁸ (g) and the theoretical investigation of Hosoya index utilized to design new dendrimers possibilities and topologies¹⁹⁻²¹ and others.²²⁻²⁴

In the otherwise, the development of antennas made of graphene is, at the moment, an open possibility and state-of-art technology has been developed to achieve this goal.²⁵ Llatser et al. have been proposed the importance of the graphene/antenna conductivity and their radiation

performance for transmission and reception including resonance frequency showing dependence of dielectric substrate/size. Also, relaxation time and chemical potential have impact in radiation pattern.²⁶ THz graphene antennas have been goal to be reached and it was pursued by several groups. To find out selective and tunable enhancement establishes a graphene-based THz sensors.²⁷

Summarizing, in counterpart of high advances presented on regular antennas it is clear the necessity to investigate the fundamental properties concerning the possibility of organic antennas as nanotubes, graphene strips and dendrimers been utilized in this class of sensors.^{28–30}

In this work we investigate the electronic transport signature for two important families of organic materials used as nanoantenna device. Using *ab initio* methods we determine the electron charge distribution along the structures giving a feature related with electrical response and we present Fowler–Nordheim and Millikan–Lauritsen plot.

In the next section we present the methodology and the system investigated. After that, the results and discussion preceding the last section with our final remarks including conclusions.

2. METHODOLOGY

For the electronic structure calculation, it has been employed Hartree–Fock derivative methodology as presented in previous calculations.³¹ This methodology is a well-established methodology^{32–34} and gives good results about the structure equilibrium in correlated systems.

RESEARCH ARTICLE

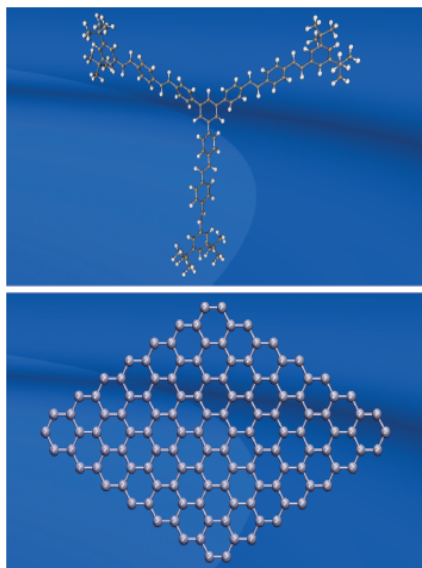


Fig. 1. Pictogram of molecular structure investigated composed by carbon and hydrogen atoms with conjugated bonds: (up) zero-generation of PPV dendrimer (see Ref. [18]); (down) strip of graphene.

2

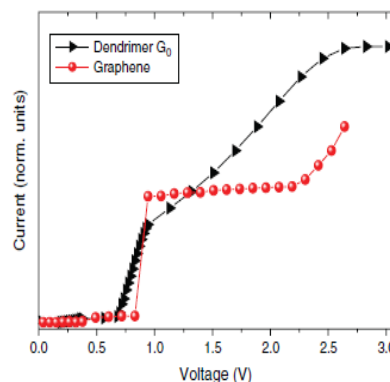


Fig. 2. Normalized electrical characteristic of devices presented in Figure 1 applying an external electrical field.

The structural parameters of the calculated structures were fully optimized including external electrical field in a closed shell model for the Roothaan–Hall matrix.^{35–37} The external electrical field over the molecule was considered with this methodology, and taking into account the correlation between electric field and charge accumulation along the dendrimer and graphene. Also, it has been done by different quantum mechanics methodologies several works to describe this kind of structure.^{38–41}

Following these leads we continue our technique to design our devices and we track two possible structures to study a nano-antenna as cited in the introduction section and competitive papers in the literature^{42–47} were employed to investigate structural molecular changes.

The systems investigated in this work are: (i) a strip of graphene with borders zigzag and armchair in the same system; (ii) the zero-generation of organic dendrimer composed by Carbon and Hydrogen atoms. The systems presented in Figure 1 have the similar methods and they are new point-of-view and applications when compared with models presented before.^{48–52}

3. RESULTS AND DISCUSSION

In previous works it has been performed simulation in different organic molecules with Source–Drain pattern^{46, 48–53} to investigate devices with applications in molecular electronics. In this paper we deal with applications as antennas composed by dendrimers (D0) and graphene strip (GR) (Fig. 1).

In Figure 2 we present the current–Voltage for the molecular system presented in Figure 1. The results show the electronic transport as a function of external applied electric field under forward polarization and can be understood in the following behaviors:

- (i) ohmic behavior up to 0.8 V for GR (0.6 V for D0);
- (ii) resonance effect for both systems showing sharp (smooth) signature for GR (D0) at 0.8 V (0.6 V–0.9 V);

J. Comput. Theor. Nanosci. 11, 1–4, 2014

Tavares et al.

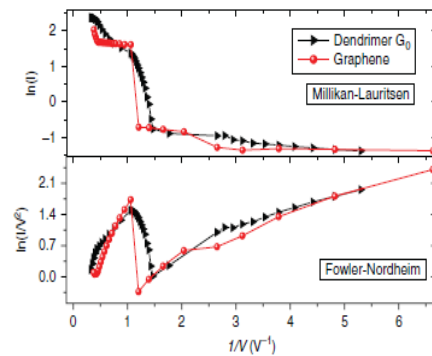


Fig. 3. (Up) Millikan-Lauritsen (ML) and (down) Fowler-Nordheim (FN) plots for forward bias of dendrimer and graphene presented in Figure 1.

(iii) new ohmic feature as (iii.a) plateau for GR up to 2.2 V and (iii.b) large increase angle electric mobility for DO;

(iv) inversion of electronic behavior showing possibility of a bi-directional rectification occurs as Diode for Alternating Current. This feature has a major importance of antennas design.

Figure 3 presents the Millikan-Lauritsen (ML) plot, $\ln(I)$ versus V^{-1} and Fowler-Nordheim (FN) plot, $\ln(I/V^2)$ versus V^{-1} for DO. The ML plot is less customary for investigation of devices than FN but ML is easier to comprehend and it can be utilized in a wide range of materials.

The results of the FN plot presented here corroborate that there is one rectification for specific bias at 0.84 V and 0.68 V corresponding of GR and DO, respectively, and this corresponds to the minimum operational voltage (V_{\min}) on nanoantenna. The rectification values are a bit different when we take into account the ML plot. For GR and DO, the values are 0.82 V and 0.67 V, respectively. This effect is due ML shows the last point before the resonance and the FN shows as minimum the beginning of resonance pattern.

Following that, we find out a very high capacitance at resonance equal to 0.43 μF and 0.36 μF for GR and DO, respectively, and the nanoantenna working approximately at 90 THz for both cases.

4. CONCLUSIONS AND REMARKS

In this paper were investigated the electronic transport behavior in a nanoantenna system composed by conjugated bonds for two class of materials. Also, it was included geometric twisted possibility with intention to investigate the competition between the organic structure and atomic efficiency.

J. Comput. Theor. Nanosci. 11, 1–4, 2014

Electrical Signature of Graphene and Dendrimer Nanoantennas

The simulation was carried out as a function of an external electric field applied and our results raised up a few finds as:

(i) the resonance happens only once for both systems;
 (ii) the electrical signature obtained by Hartree-Fock derivative simulations give us a feature about the device and we find out the best operational window of device;
 (iii) for forward bias the system have the similar characteristic as usual resistor coupled with field effect transistor device and high capacitive and operational frequency.

Overall, this work is the first step to design a complete family of nanoantennas composed by graphenes and dendrimers. The next step is the design of vertical and horizontal radiation plot to find out the best application for this kind of material. Also, others structures will be investigated and two arms antennas, and so on.

Acknowledgments: Gleida T. Conde-de-Sousa and MESS are grateful to VALE/FAPESPA and CAPES fellowship, respectively. Vicente F. P. Aleixo is grateful to UFPA/PROPESP/PARD Project, ELETROBRÁS/ELETRONORTE, and CENAPAD-SP for computational support. Jordan Del Nero acknowledges FAPESPA, VALE/FAPESPA, ELETROBRÁS/ELETRONORTE, INCT/Nanomateriais de Carbono and CNPq agencies.

References

1. Z. Qi and W. Rui, *Antennas and Propagation Society International Symposium, IEEE* 2, 1927 (2004).
2. Y. Lan, B. Zeng, H. Zhang, B. Chen, and Z. Yang, *IEEE International Journal of Infrared and Millimeter Waves* 27, 871 (2006).
3. G. Matyi, A. I. Csurgay, and W. Porod, *IEEE International Midwest Symposium on Circuits and Systems* 2, 197 (2006).
4. G. W. Hanson, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* 53, 3426 (2005).
5. R. Corkish, M. A. Green, and T. Puzler, *Solar Energy* 73, 395 (2002).
6. A. Mohammadi, V. Sandoghdar, and M. Agio, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 2024 (2009).
7. A. Alu and N. Engheta, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 2009 (2009).
8. N. N. Ma, C. Ma, Y. Deng, T. Wang, and N. Y. He, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13, 33 (2013).
9. J. Tamuliene, M. Franckevicius, A. Kulbickas, L. Rasteniene, R. Vaisnoras, and G. Badenes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 6407 (2010).
10. G. P. Chang, R. J. Jeng, S. A. Dai, and Y. L. Liu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9, 4623 (2009).
11. M. L. Zheng, Q. L. Tang, W. Q. Chen, and X. M. Duan, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9, 1291 (2009).
12. P. Manuel, I. Rajasingh, and M. Arockiaraj, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 10, 405 (2013).
13. J. X. Hao, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 10, 247 (2013).
14. R. F. Wu and H. Y. Deng, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 9, 1667 (2012).
15. S. Alikhani, R. Hasni, and G. C. Lau, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 9, 1055 (2012).
16. J. X. Hao, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 9, 727 (2012).
17. N. E. Arif, R. Hasni, and S. Alikhani, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 9, 560 (2012).
18. S. J. S. da Silva and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 8, 2209 (2011).

Electrical Signature of Graphene and Dendrimer Nanoantennas

Tavares et al.

19. S. B. Chen, J. G. Yang, and F. L. Xia, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 8, 1132 (2011).
20. S. B. Chen, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 8, 656 (2011).
21. M. V. Diudea and A. Ilic, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 8, 736 (2011).
22. M. H. Khalifeh, M. R. Darafsheh, and H. Jolany, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 8, 220 (2011).
23. S. Alikhani and M. A. Iranmanesh, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 7, 2314 (2010).
24. A. Nikakhtar, A. Nasehzadeh, and G. A. Mansoori, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 4, 521 (2007).
25. E. Carrasco and J. Perruisseau-Carrier, *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters* 12, 253 (2013).
26. I. Llatser, C. Kremers, D. N. Chigrin, J. M. Jornet, M. C. Lemme, A. Cabellos-Aparicio, and E. Alarcon, *Radioengineering* 21, 4 (2012).
27. R. Filter, M. Farhat, M. Steglich, R. Alaei, C. Rockstuhl, and F. Lederer, *Opt. Express* 21, 3737 (2013).
28. Z. X. Zhu, S. Joshi, S. Grover, and G. Moddel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46, 185101 (2013).
29. L. Yang, X. Zhou, and Y. Wang, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 9, 936 (2012).
30. M. Mukherjee and C. K. Sarkar, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 9, 942 (2012).
31. J. Del Nero, R. Custodio, and B. Laks, *Synth. Met.* 85, 1127 (1997).
32. J. Del Nero and B. Laks, *Synth. Met.* 84, 423 (1997).
33. A. Galembeck, S. B. C. Silva, J. A. P. Silva, and J. Del Nero, *Opt. Mater.* 24, 637 (2004).
34. A. Saraiva-Souza, C. P. de Melo, P. Peixoto, and J. Del Nero, *Opt. Mater.* 29, 1010 (2007).
35. J. Del Nero, F. M. Souza, and R. B. Capaz, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 7, 503 (2010).
36. S. C. S. Costa, R. M. Gester, J. R. Guimaraes, J. G. Amazonas, J. Del Nero, S. B. C. Silva, and A. Galembeck, *Opt. Mater.* 30, 1432 (2008).
37. A. Saraiva-Souza, F. M. Souza, V. F. P. Aleixo, E. C. Girao, J. M. Filho, V. Meunier, B. G. Sumpter, A. G. S. Filho, and J. Del Nero, *J. Chem. Phys.* 129, 204701 (2008).
38. A. Herman, *Rev. Theor. Sci.* 1, 3 (2013).
39. E. L. Pankratov and E. A. Bulaeva, *Rev. Theor. Sci.* 1, 58 (2013).
40. Q. Zhao, *Rev. Theor. Sci.* 1, 83 (2013).
41. A. Khrennikov, *Rev. Theor. Sci.* 1, 34 (2013).
42. P. K. Bose, N. Paitya, S. Bhattacharya, D. De, S. Saha, K. M. Chatterjee, S. Pahari, and K. P. Ghatak, *Quantum Matter* 1, 89 (2012).
43. B. Tüzün and C. Erkoç, *Quantum Matter* 1, 136 (2012).
44. T. Ono, Y. Fujimoto, and S. Tsukamoto, *Quantum Matter* 1, 4 (2012).
45. M. Narayanan and A. J. Peter, *Quantum Matter* 1, 53 (2012).
46. M. A. L. Reis and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 567 (2008).
47. T. S. A. Filho, H. S. Martins, and J. Del Nero, *Theor. Chem. Acc.* 121, 147 (2008).
48. D. B. Lima, M. A. L. Reis, F. M. Souza, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 563 (2008).
49. D. B. Lima and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 1445 (2008).
50. S. J. S. Silva and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 490 (2009).
51. A. Saraiva-Souza, A. G. S. Filho, B. G. Sumpter, V. Meunier, and J. Del Nero, *Journal of Physical Chemistry C* 112, 12008 (2008).
52. A. Saraiva-Souza, R. M. Gester, M. A. L. Reis, F. M. Souza, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 2243 (2008).
53. M. A. L. Reis, A. Saraiva-Souza, and J. Del Nero, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 101 (2009).

RESEARCH ARTICLE

Received: 12 July 2013. Accepted: 10 August 2013.