

Determinação da constante de rede do Grafeno usando DFT

D. F. dos Santos, J. W. S. de Lima, I. J. M. Moura, J. S. de Andrade e R. C. P. Marques

Resumo—As expectativas de desenvolvimento tecnológico em telecomunicações promovidos pelas propriedades peculiares de materiais bidimensionais acrescentam ímpeto ao esforço no estudo de suas propriedades e de sua fabricação. Neste trabalho, foi estudado o material bidimensional grafeno, que atraiu muita atenção quando foi isolado em 2004, pois acreditava-se que isso seria impossível. Utilizando métodos computacionais de primeiros princípios, a Teoria do Funcional da Densidade, a constante de rede desse material foi calculada e o valor obtido foi 2,472 Å. Esse valor é compatível com os obtidos na literatura da área dentro de um intervalo de desvio relativo menor que 1%.

Palavras-Chave— Grafeno, DFT, materiais bidimensionais, quantum espresso.

Abstract— Expectations of technological development in telecommunications promoted by the peculiar properties of two-dimensional materials add impetus to the effort to study their properties and their manufacturing. In this work, the two-dimensional material graphene was studied, which attracted a lot of attention when it was isolated in 2004, as it was believed that this would be impossible. Using first principles computational methods, Density Functional Theory, the lattice constant of this material was calculated and the value obtained was 2.472 Å. This value is compatible with those obtained in the literature within a relative deviation range of less than 1%.

Keywords— Graphene, DFT, two-dimensional materials, quantum espresso.

I. INTRODUÇÃO

Recentemente tem havido grande interesse no estudo de materiais chamados bidimensionais. Essa nomenclatura não é totalmente precisa, mas reflete a espessura extremamente fina do material, que é frequentemente de um ou poucos átomos [1]. Materiais assim podem ser obtidos a partir de materiais tridimensionais usuais por separação (esfoliação mecânica) ou construídos a partir de um vapor de moléculas (deposição molecular) [2].

O grafite, alótropo do carbono assim como o diamante e o carvão, é um bom exemplo de material tridimensional de onde se pode obter um material bidimensional. Como sua estrutura atômica consiste em camadas de átomos de carbono dispostos em estrutura hexagonal e ligadas entre elas por forças fracas de Van der Waals [3,4], separar uma única camada do resto do material é, em princípio, uma tarefa simples. Isso foi feito em 2004, através do método de esfoliação mecânica, que consiste basicamente em extrair camadas cada vez mais finas do material por meio de fita adesiva[1]. A identificação das monocamadas foi feita com base em observação por microscópio óptico, pois através de iluminação com comprimento de luz específico é possível identificar no microscópio diferenças de cores entre estruturas mono e multicamadas. O material bidimensional ineditamente obtido nessa ocasião, chamado grafeno, apesar de estudado teoricamente já há muito tempo, pôde ser experimentalmente testado e foi, nesse mesmo trabalho, montado em um dispositivo transistor.

O grafeno é composto de átomos de carbono ligados por orbitais tipo sp^2 dispostos em uma rede hexagonal [14]. A Figura 1 ilustra uma rede de grafeno desde que se entenda que no grafeno os dois tipos de átomos apresentados são de carbono (idênticos, porém não equivalentes). Nessa rede, a distância entre os carbonos mais próximos é de 1,42 Å. Em baixas energias, os elétrons do grafeno comportam-se como partículas sem massa o que gera alguns efeitos de interesse tais como transporte balístico [1], largo espectro de absorção [15] e altíssima mobilidade eletrônica, mesmo em altas temperaturas [3], que conferem ao grafeno altas condutividades térmica e elétrica [16].

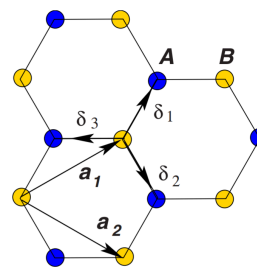


Fig. 1. Esquema gráfico da rede hexagonal de grafeno, descrito em [3].

Daiane Fabrício dos Santos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações, IFCE, Fortaleza-CE, e-mail: daiane.fabricio03@aluno.ifce.edu.br; Joacir Soares de Andrade, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações, Laboratório de Fotônica, IFCE, Fortaleza-CE, e-mail: joacirsoares@yahoo.com.; Jhones Wendel Silva de Lima, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações, IFCE, Fortaleza-CE, e-mail: jhones.wendel60@aluno.ifce.edu.br; Ícaro Jael Mendonça Moura, Programa de Pós-Graduação em Física, UERN, Mossoró-RN, e-mail: Ícarojael@gmail.com; Regis Cristiano Pinheiro Marques, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações, IFCE, Fortaleza-CE, e-mail: regismarques@ifce.edu.br; Este trabalho foi parcialmente financiado pela Fundação Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES(88887.692078/2022-00)

Hoje, existe uma área de estudos em materiais bidimensionais que continua crescendo e aumentando o número de materiais bidimensionais de interesse, cobrindo uma larga faixa de propriedades eletrônicas. Há condutores, como o próprio grafeno [3], isolantes, como o nitreto de boro

hexagonal [5], semicondutores, como os dicalcogenetos de metais de transição [6], entre outros. Também é possível combinar camadas de materiais bidimensionais e obter novos efeitos que em muitos casos não são a simples combinação dos efeitos originais [7].

Portanto, essas novas estruturas e novos materiais têm grande potencial de criar uma geração de dispositivos mais finos e rápidos, o que justifica o interesse crescente no seu estudo. O grafeno pode ser usado para fabricar antenas flexíveis e transparentes para dispositivos móveis e wearables, mantendo desempenho superior em termos de condutividade e eficiência. Devido à sua alta mobilidade eletrônica, o grafeno é ideal para dispositivos de alta frequência, como amplificadores e misturadores em sistemas de comunicação.

Neste trabalho, o material bidimensional grafeno foi estudado; particularmente, a constante de rede da sua estrutura cristalina foi determinada a partir de método computacional *ab initio* que calcula a energia fundamental desse sistema usando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Ferramentas teóricas de primeiros princípios e DFT são amplamente utilizadas na pesquisa e desenvolvimento de materiais e dispositivos para telecomunicações. A DFT é uma ferramenta teórica poderosa amplamente utilizada para investigar e projetar materiais baseados em grafeno e suas aplicações em engenharia de telecomunicações. Ela permite a compreensão detalhada das propriedades eletrônicas, estruturais e ópticas do grafeno em nível atômico, o que é crucial para desenvolver dispositivos de alto desempenho.

II. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)

O desenvolvimento da mecânica quântica no último século permitiu chegar ao entendimento de que a maioria das propriedades dos materiais podem ser explicadas a partir da sua estrutura eletrônica no estado fundamental. Assim, muitas técnicas foram desenvolvidas com o objetivo de calcular teoricamente ou de medir experimentalmente a estrutura eletrônica dos materiais. Ferramentas teóricas de primeiros princípios (*ab initio*) são particularmente bem-sucedidas e conseguem explicar muitos fenômenos [8].

A ideia de fundamental da DFT é a de que a densidade do sistema pode ser tomada como a quantidade fundamental da equação de Schrödinger, isto é, a partir dela pode-se obter as mesmas informações que as obtidas a partir da função de onda completa. Isso foi proposto inicialmente por Thomas [9] e Fermi [10], depois demonstrado teoricamente por Hohenberg e Kohn [11]. Finalmente, Kohn e Sham [12] criaram um procedimento para encontrar a densidade eletrônica de um sistema no seu estado fundamental utilizando método iterativo.

Atualmente, a DFT é provavelmente o método *ab initio* mais utilizado para calcular as propriedades de um material. A implementação computacional do método e sua utilização em computadores cada vez mais eficientes permitiu tanto aumentar o intervalo de aplicação da técnica quanto sua precisão. A DFT não se restringe a sistemas de sólidos cristalinos, mas também tem adaptações em sistemas moleculares, gases, dinâmica molecular e outros.

No nível mais fundamental, determinar as propriedades de um material consiste em resolver a Equação de Schrödinger

(as equações são, neste trabalho apresentadas, em unidades atômicas).

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}\Psi \quad (1)$$

para obter a função de onda a partir do hamiltoniano do sistema, que por sua vez expressa as interações entre as partículas do sistema e com campos externos, caso haja. Em um sólido cristalino, de acordo com e.g. [8], esse hamiltoniano pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \\ & + \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \\ & + \frac{1}{2}\sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \end{aligned} \quad (2)$$

onde os subscritos minúsculos referem-se a elétrons e os maiúsculos a núcleos atômicos.

Uma primeira aproximação, de Born-Oppenheimer, pode ser feita considerando os núcleos como fixos e seu movimento lento comparado ao dos elétrons. Dessa forma, o hamiltoniano eletrônico evidencia-se como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{ext} + E_0 \quad (3)$$

onde,

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 \quad \text{representa a energia cinética dos elétrons,}$$

$$\hat{V}_{e,e} = \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{representa a interação eletrostática entre pares de elétrons,}$$

$$\hat{V}_{ext} = \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad \text{representa a interação entre pares elétron-núcleo}$$

e, E_0 , todos os outros termos que contribuem para a energia total do sistema.

A forma simples da Equação 3, portanto, esconde a complexidade do problema de N corpos a ser resolvido. Por conta da interação eletromagnética entre as partículas, soluções para hamiltonianos na forma da Equação 2 não podem ser obtidas pelos métodos de separação. Portanto, um sistema com elétrons e núcleos deve, em princípio, precisar de uma função de onda com dimensões. Em suma, resolver diretamente a equação de Schrödinger é praticamente impossível exceto para sistemas muito simples e com poucas partículas. Metodologias de aproximação são necessárias e a Teoria do Funcional da Densidade é uma delas.

A base teórica da DFT é construída a partir de dois teoremas conhecidos como teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) que estão bem descritos em Kohanoff [13].

O primeiro teorema de HK afirma que um potencial externo determina univocamente uma densidade eletrônica. A demonstração é feita por absurdo como segue. Assumindo que na Equação 3 existem dois potenciais $V_{ext,1}$ e $V_{ext,2}$ que produzem a mesma densidade eletrônica ρ e sejam Φ_1 e $E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle$ a função de onda e a energia do estado fundamental correspondente ao potencial $V_{ext,1}$; e Φ_2 e $E_2 = \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle$ a função de onda e a energia do estado fundamental correspondente ao potencial $V_{ext,2}$. Usando o princípio variacional para os dois casos, obtêm-se as inequações

$$\begin{aligned} E_1 \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle &= \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 - (\hat{H}_2 - \hat{H}_1) | \Psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int \rho [V_{ext,2} - V_{ext,1}] d\vec{r} \end{aligned} \quad (4)$$

e

$$\begin{aligned} E_2 \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle &= \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 - (\hat{H}_1 - \hat{H}_2) | \Psi_1 \rangle \\ &= E_1 + \int \rho [V_{ext,1} - V_{ext,2}] d\vec{r} \end{aligned} \quad (5)$$

que, se somadas, produzem a contradição $E_1 + E_2 < E_2 + E_1$, demonstrando que não há potenciais distintos que gerem a mesma densidade eletrônica no estado fundamental.

Isso demonstra que a densidade determina o potencial externo, e, conseqüentemente, o hamiltoniano e a energia do estado fundamental. Além disso, também determina a função de onda do estado fundamental (por sua vez determinada pelo hamiltoniano). Ou seja, a energia E do estado fundamental pode ser expressa como um funcional da densidade $E[\rho]$.

O segundo teorema de HK afirma que a energia do sistema é minimizada pela densidade eletrônica do estado fundamental. Para demonstrar esse teorema, supõe-se uma energia arbitrária E_v , derivada de uma densidade $\tilde{\rho}$ e de uma função de onda $\Psi[\tilde{\rho}]$. O princípio variacional garante que a energia do estado fundamental $E_0 = E_v[\rho] < E_v[\tilde{\rho}]$ para qualquer $\tilde{\rho} \neq \rho$, concluindo a demonstração.

Um problema restante é que o funcional da energia cinética eletrônica $T[\rho]$ não é conhecido para o caso geral. Para contornar esse problema, existe o método de Kohn-Sham.

A. Método de Kohn-Sham

Neste ponto, ainda é pouco prático resolver a Equação 3 pois $T[\rho]$ não é conhecido. Kohn e Sham [12] tiveram a ideia de usar um sistema fictício de elétrons não interagentes entre si, mas que possuíssem a mesma densidade que a do sistema original. Isso funciona em princípio porque a energia cinética de elétrons sem interação é conhecida analiticamente

$$T[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i f_i \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (6)$$

onde f_i os representam os números de ocupação correspondentes à função de onda dos elétrons não

interagentes ϕ_i , também chamadas de orbitais de Kohn-Sham. A densidade desse sistema é então definida como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i|^2 \quad (7)$$

e os orbitais de Kohn-Sham são soluções da Equação de Schrödinger equivalente à Equação 3 para ϕ_i

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff} \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (8)$$

com $V_{eff}(\vec{r})$ sendo um potencial efetivo definido como a soma do potencial externo com o potencial de interação eletrostática e um potencial que combina todos os termos não contemplados nesses outros, chamado potencial de troca-correlação

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (9)$$

Assim, conhecendo os orbitais ϕ_i , pode-se encontrar a densidade eletrônica. Mas para isso, é necessário conhecer $V_{eff}(\vec{r})$ que por sua vez depende da densidade.

Esse dilema é resolvido por meio de um procedimento que consiste em resolver as Equações 6-9 (Equações de Kohn-Sham) usando uma densidade estimada e encontrar $V_{eff}(\vec{r})$ e ϕ_i . A partir dessas quantidades, encontrar uma nova densidade e repetir o ciclo até obter quantidades autoconsistentes dentro de certa tolerância numérica.

III. ASPECTOS COMPUTACIONAIS

O problema de encontrar o estado fundamental de um sólido cristalino agora consiste em calcular os orbitais de Kohn-Sham. Para isso é necessário resolver as Equações de Kohn-Sham. Para fazer isso analiticamente, tem-se que escolher uma base (no espaço de Hilbert) que represente o sistema. Além disso, como o objetivo é resolver o problema de forma computacional, as integrais envolvidas nessas equações devem ser propriamente discretizadas visando um tratamento numérico.

Um outro ponto importante é a simplificação do problema através do uso dos chamados pseudopotenciais. A função de um pseudo potencial é representar os elétrons de níveis mais internos dos átomos do cristal de forma a reduzir o número de orbitais a serem calculados. Dessa forma a carga computacional envolvida pode ser drasticamente reduzida (pois o tempo e a memória envolvidos em cálculos desse tipo variam com o quadrado do número de elétrons).

Cada um desses aspectos está associado a uma redução da exatidão do resultado do cálculo em prol da diminuição da carga computacional necessária para obtê-lo. Isso é feito a partir da definição de uma exatidão mínima (arbitrária) que, neste trabalho foi definida como 0.001 Ry (na energia total do sistema), e da verificação se há mudanças significativas nos resultados em decorrência de uma melhor precisão numérica. Chama-se esse tipo de verificação de estudo de convergência, já que geralmente essa precisão é função da quantidade de

termos em determinada série e é tanto maior quanto mais termos são tomados dessa série. A exatidão escolhida, 0.001 Ry, foi suficiente para os resultados almejados neste trabalho pois, conforme mostra o gráfico na Fig. 5, é possível observar variações na energia total do sistema nessa escala.

Para atingir o objetivo proposto, foi utilizado o pacote computacional de cálculos DFT, gratuito e de código aberto, Quantum ESPRESSO [17,18]. Por ser de código aberto, permite a visualização dos procedimentos internos do programa, bem como sua modificação.

IV. RESULTADOS

Nos estudos de convergência para os parâmetros energia de corte, amostragem e distância entre camadas, os cálculos envolvem a resolução computacional das equações de Kohn-Sham para o sistema estudado, com parâmetros arbitrários, de modo a obter a energia total do sistema (por célula unitária). Assim, repetindo esse processo enquanto se faz variar um determinado parâmetro para aumentar a exatidão do resultado, obtém-se uma série de valores que permitem determinar o menor valor desse parâmetro que seja compatível com a exatidão desejada. A Figura 2 apresenta os resultados do estudo de convergência para o sistema estudado referentes à energia de corte. Conforme critério de exatidão de 0.001 Ry, a Energia de Corte adotada neste trabalho foi de 80 Ry.

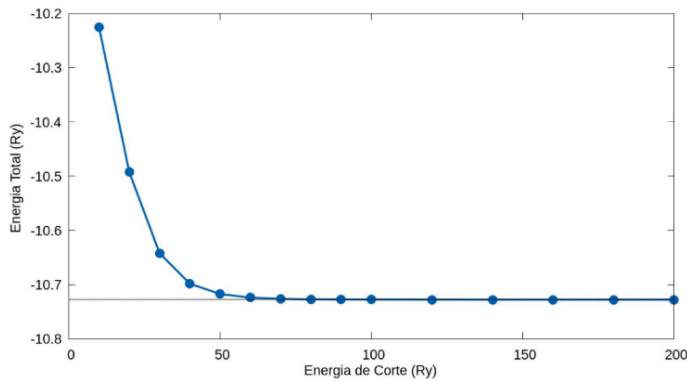


Fig. 2. Convergência da energia de corte. A linha horizontal corresponde ao valor da Energia Total para a Energia de corte adotada neste trabalho (80 Ry)

A Figura 3 apresenta os resultados do estudo de convergência para o sistema estudado referentes à amostragem para integração na zona de Brillouin. Conforme critério de exatidão de 0.001 Ry, a amostragem utilizada neste trabalho foi 8x8x1, portanto foram usados 64 pontos uniformemente distribuídos na zona de Brillouin. Convém apontar que devido ao caráter bidimensional do material de estudo os 8x8x1 pontos referem-se à 8x8 pontos paralelos à camada de átomos e 1 camada. Uma camada é suficiente, pois por hipótese não há interação entre as camadas.

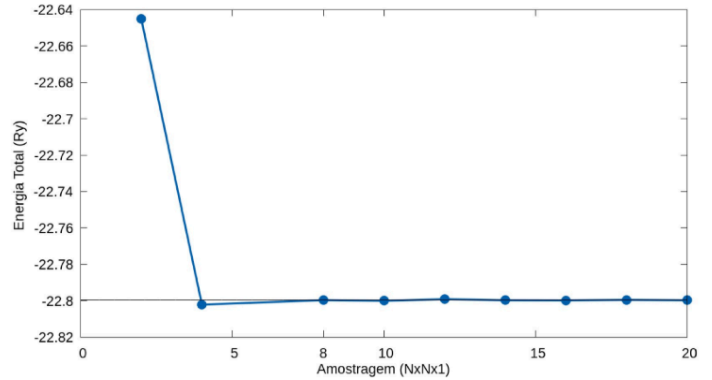


Fig. 3. Resultados do estudo de convergência da amostragem. A linha horizontal corresponde ao valor da Energia Total para a amostragem adotada neste trabalho (8x8x1)

A Figura 4 apresenta os resultados do estudo de convergência para o sistema estudado referentes à distância entre as camadas. Conforme critério de exatidão de 0.001 Ry, a distância utilizada neste trabalho foi 20 u.a.

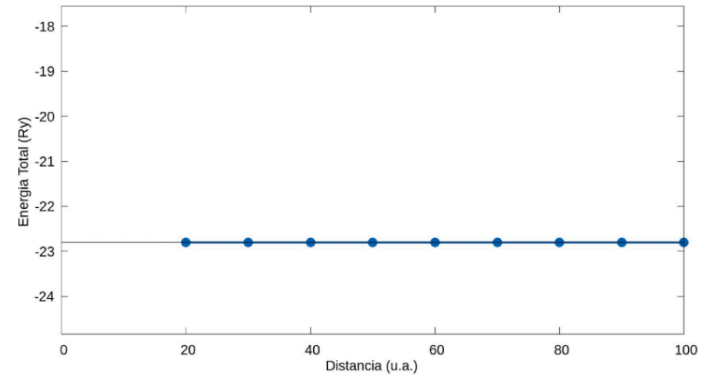


Fig. 4. Resultados do estudo de convergência da distância entre camadas. A linha horizontal corresponde ao valor da Energia Total para a distância adotada neste trabalho (20 u.a.)

A Figura 5 apresenta os resultados dos cálculos da energia do sistema para várias constantes de rede utilizadas como tentativa para encontrar a que minimizaria a energia do sistema, determinando portanto seu estado fundamental na situação simulada. Nessa figura, percebe-se um claro mínimo de potencial, que, modelado como uma função quadrática, permite determinar com maior exatidão a constante que minimiza a energia. Assim sendo, por meio de ajuste de curva quadrática (minimização de resíduos quadráticos), uma constante de rede de 2,472 Å é inferida para o grafeno.

Esse valor obtido é muito semelhante aos encontrados na literatura. Por exemplo, valores comuns são 2,448 Å [19], 2,459 Å [20,3] e 2,467 Å [20]. O desvio percentual entre esses valores e o obtido neste trabalho é de 1,0%, 0,5% e 0,2% respectivamente.

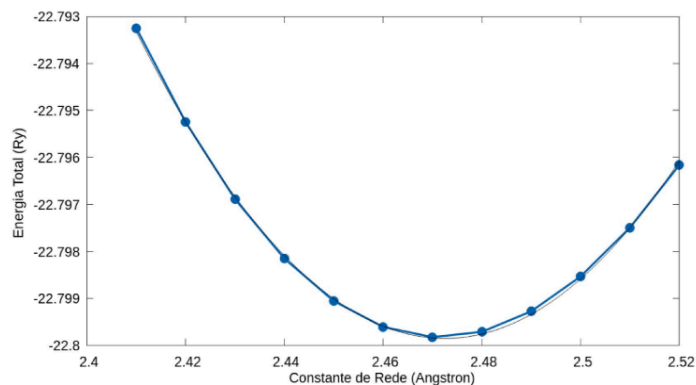


Fig. 5. Resultados dos cálculos de Energia Total para o grafeno construído com várias constantes de rede. A curva em preto representa o ajuste de curva quadrática para os pontos (resultados do cálculo) e tem mínimo no valor de abcissa 2.472

V. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi determinado computacionalmente a constante de rede de um material do grafeno, a partir de primeiros princípios (sem utilizar valores experimentais para seu cálculo, apenas a geometria do material e as interações entre as partículas que o compõem). O resultado obtido é muito semelhante ao apontado pela literatura.

A exatidão adotada nos cálculos mesmo que baixa, apenas 0.001 Ry, ainda assim foi adequado frente os custos computacionais envolvidos no aumento dessa exatidão. Futuros trabalhos podem focar num possível melhoramento desse aspecto usando técnicas mais elaboradas ou envolvendo equipamentos mais robustos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi parcialmente financiado pela agência CAPES.

REFERÊNCIAS

- [1] NOVOSELOV, K. S. et al. "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 22 out. 2004.
- [2] GEIM, A.; NOVOSELOV, K. "The rise of graphene", *Nature Materials*, v. 6, pp. 183-191, Março 2007.
- [3] CASTRO NETO, A. H. et al. "The electronic properties of graphene. Reviews of Modern Physics, v. 81, n. 1, pp. 109–162, 14 jan. 2009.
- [4] NOVOSELOV, K. S. et al. "2D materials and van der Waals heterostructures". *Science*, v. 353, n. 6298, pp. aac9439–aac9439, 29 jul. 2016.
- [5] PARK, J.-H. et al. "Large-Area Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Pt Foil". *ACS Nano*, v. 8, n. 8, pp. 8520–8528, 26 ago. 2014.
- [6] AMIN, B.; SINGH, N.; SCHWINGENSCHLÖGL, U. Heterostructures of transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, v. 92, pp. 075439/1-6, n. 7, 24 ago. 2015.
- [7] GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V. Van der Waals heterostructures. *Nature*, v. 499, n. 7459, p. 419–425, 24 jul. 2013.
- [8] PRASAD, R. *Electronic structure of materials*. CRC Press, 2013.
- [9] THOMAS, L. H. "The calculation of atomic fields". *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 23, n. 5, p. 542–548, jan. 1927.
- [10] FERMI, E. "A statistical method for the determination of some properties of atoms and the Application to the periodic system of the elements". *Z. Phys.*, v. 48, pp. 73-79, 1928.
- [11] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, pp. B864–B871, 9 nov. 1964.
- [12] KOHN, W.; SHAM, L. J. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". *Physical Review*, v. 140, n. 4A, pp. A1133–A1138, 15 nov. 1965.
- [13] KOHANOFF, J. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [14] DE JESUS, K. A.; FREIRE, E. "Grafeno: Aplicações e Tendências Tecnológicas". *Dep. Processos Orgânicos*, n. 737, pp. 14–19, 2012.
- [15] NAIR, R. R. et al. "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*", v. 320, n. 5881, pp. 1308–1308, 6 jun. 2008.
- [16] GIANNOZZI, P. et al. "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software". *Journal of physics. Condensed matter*, v. 21, pp.395502-395502, 30 set. 2009.
- [17] GIANNOZZI, P. et al. "QUANTUM ESPRESSO toward the exascale". *The Journal of Chemical Physics*, v. 152, n. 15, pp. 154105-154105, 21 abr. 2020.
- [18] ALZHRANI, A. Z.; SRIVASTAVA, G. P. "Graphene to graphite: electronic changes within DFT calculations". *Brazilian Journal of Physics*, v. 39, pp.694-698, n. 4, dez. 2009.
- [19] POLINI, M. et al. "Density functional theory of graphene sheets". *Physical Review B*, v. 78, n. 11, pp. 115426/1-12, 23 set. 2008.
- [20] GUI, G.; LI, J.; ZHONG, J. "Band structure engineering of graphene by strain: Firstprinciples calculations". *Physical Review B*, v. 78, n. 7, pp. 075435/1-6, 25 ago. 2008.