



Universidade Federal de Juiz de Fora
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física

Alessandro de Oliveira Castro Junior

Estudos de primeiros princípios de fosfeto de boro hexagonal funcionalizado
com moléculas DMBI e F4TCNQ

Juiz de Fora

2020



Alessandro de Oliveira Castro Junior

**Estudos de primeiros princípios de fosfeto de boro hexagonal funcionalizado
com moléculas DMBI e F4TCNQ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, na área de concentração em Física da Matéria Condensada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Fernando Sato

Juiz de Fora

2020

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Castro Jr., Alessandro de Oliveira.

Estudos de primeiros princípios de fosfeto de boro hexagonal funcionalizado com moléculas DMBI e F4TCNQ / Alessandro de Oliveira Castro Jr.. -- 2020.

101 p.

Orientador: Fernando Sato

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2020.

1. Física da Matéria Condensada. 2. Simulação Computacional. 3. Cálculos de Primeiros Princípios. 4. DFT - Teoria do Funcional da Densidade. I. Sato, Fernando, orient. II. Título.

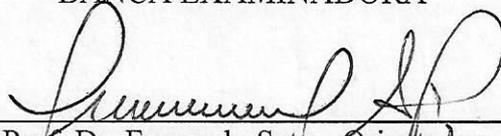
Alessandro de Oliveira Castro Júnior

"Estudos de primeiros princípios de fosfeto de boro hexagonal funcionalizado com moléculas DMBI e F4TCNQ".

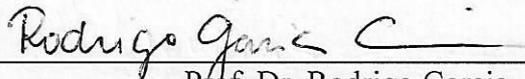
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Física. Área de concentração: Física

Aprovada em 19 de fevereiro de 2020.

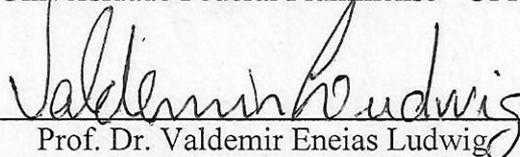
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fernando Sato - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF



Prof. Dr. Rodrigo Garcia Amorim
Universidade Federal Fluminense - UFF



Prof. Dr. Valdemir Eneas Ludwig
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por permitir que eu percorresse esse caminho que trilhei até aqui.

Ao meu orientador, prof. Fernando Sato, por ter me recebido de braços abertos desde o momento da minha chegada, por todas as conversas, por todas as dicas, por todos os ensinamentos e por toda a contribuição dada nesse período da minha formação.

Aos meus pais Ana Paula e Alessandro, à minha irmã Ana Carolina, aos meus avós Itamar e Luzia, por toda a contribuição, amor, auxílio e apoio que me deram durante toda a minha trajetória.

À minha eterna companheira, Ágatha Nieling, que esteve ao meu lado em absolutamente todas as situações para me guiar, me apoiar, me levantar, por todo o amor incondicional que sempre demonstrou, e por toda a paciência que teve comigo.

Aos meus velhos amigos, Luiz Gustavo e Jean, que me apoiaram quando decidi entrar na Física e me apoiam até hoje.

Aos incríveis novos amigos que fiz durante a minha trajetória no mestrado: Vítor, Felipe, Marcelle, Cláudio, Débora.

À todos grupo do Laboratório de Simulações, principalmente João, Leo, Max, Saif, que sempre me receberam e me trataram muito bem desde o primeiro momento, sempre dispostos a me ajudar quando precisei.

Aos membros da banca, por disporem do seu tempo para ler e participar deste trabalho.

Ao professor Ladário Silva da UFF, por ter me acolhido ainda bem cedo durante a graduação para o meu primeiro projeto de Iniciação Científica.

Ao professor Rodrigo Amorim da UFF, por ter me recebido de forma tão afável para o meu segundo projeto de Iniciação Científica, que acabou rendendo inúmeros conhecimentos computacionais e, por fim, um Trabalho de Conclusão de Curso.

À Universidade Federal de Juiz de Fora, por toda a sua infraestrutura.

À todos os membros do Programa de Pós Graduação em Física.

Às agências CAPES, FAPEMIG, FINEP, CNPq.

À todas as pessoas que de alguma forma, também contribuíram para minha formação.

"The Nitrogen in our DNA, the Calcium in our teeth, the Iron in our blood, the Carbon in our apple pies were made in the interiors of collapsing stars. We are made of star stuff."

Carl Sagan, Cosmos

RESUMO

A descoberta do grafeno em 2004 abriu as portas para o reino dos materiais bidimensionais (2D), que são estruturas com a espessura de um átomo. Dentro deste reino, residem outros materiais além do grafeno, como fosforeno, borofeno, germaneno, siliceno, nitreto de boro hexagonal e muito mais. Esse tipo de material despertou nos cientistas um enorme interesse nas últimas décadas, devido às suas características únicas e potencial para serem aplicados a dispositivos nanoeletrônicos. Dentre os que fazem parte dessa "planolândia", o escolhido para ser estudado no presente trabalho é o chamado *fosfeto de boro hexagonal (h-BP)*. Estudos recentes mostram que o h-BP é um forte candidato para aplicação em futuros dispositivos nanoeletrônicos, por exemplo, como um material anodo para baterias baseadas em lítio e potássio. Pesquisas estão sendo feitas para encontrar estruturas 2D semelhantes ao grafeno, no entanto, com características que possam suprir as "deficiências" do mesmo. Esta pesquisa é um esforço para experimentar, investigar e comparar o que esses dois sistemas têm a oferecer, e isso foi feito através de cálculos de DFT usando dois softwares, chamados SIESTA e Quantum Espresso. Os cálculos foram realizados em grafeno e h-BP puros para construir a estrutura básica e as informações eletrônicas. Depois disso, o h-BP foi dopado com duas moléculas diferentes: DMBI e F4TCNQ, que são dopantes do tipo N e P do grafeno, respectivamente. Em seguida, o presente trabalho investiga as propriedades eletrônicas e estruturais do fosfeto de boro hexagonal, que possui uma estrutura semelhante ao grafeno. Os resultados dos cálculos para o grafeno foram concordantes com a literatura, o que significa que o método é bom. Falando sobre o h-BP, foi demonstrado que é um semicondutor com um gap de energia (não é o caso do grafeno). Quando adsorve a molécula de DMBI, mantém o comportamento semicondutor e há transferência de carga da molécula para a folha. Quando a F4TCNQ é adsorvida, um estado molecular quase plano é introduzido em sua estrutura de banda (e também é claro nos gráficos de DOS como um enorme estado próximo ao nível de Fermi), mas não há transferência de carga entre as duas estruturas. Com ambas as moléculas, a folha h-BP parece funcionar como um meio para transferir a carga da molécula DMBI para o F4TCNQ, como acontece com o Grafeno.

Palavras-chave: Grafeno, Fosfeto de Boro hexagonal, DMBI, F4TCNQ.

ABSTRACT

The discovery of Graphene in 2004 opened the door to the realm of two-dimensional(2D) materials, which are structures as thick as an atom. Within this realm dwells materials other than graphene, such as phosphorene, borophene, germanene, silicene, hexagonal boron-nitride and many more. This kind of material has awakened in scientists a huge interest in recent decades due to their unique features and potential on being applied to nanoelectronic devices. Among those who are part of this flat world, the one studied in the present research is called *hexagonal Boron-Phosphide*. Recent studies show that h-BP is a strong candidate for application in future nanoelectronic devices, e.g., as an anode material for batteries based on Lithium and Potassium. Therefore, researches are being made in order to find 2D structures similar to graphene, however, with features that could supply the "shortcomings" of graphene. This research is an effort to experiment, investigate and compare what these two systems have to offer, and this was done through DFT calculations using two softwares, called SIESTA and Quantum Espresso. The calculations were performed on pristine graphene and h-BP to build the basic structure and the electronic information. After that, h-BP was doped with two different molecules: DMBI and F4TCNQ, which are N-type and P-type dopants on graphene, respectively. Then, the present work investigates the electronic and structural properties of hexagonal boron-phosphide, that is a graphene-like structure. The calculations results for Graphene were in agreement with the literature, which means that the method is good. Talking about the h-BP, it was shown that it is a semiconductor with an energy gap (not the case of graphene). When it adsorbs the DMBI molecule, it keeps the semiconductor behaviour and there is charge transfer from the molecule to the slab. When the F4TCNQ is adsorbed, an almost flat molecular state is introduced in its band structure (and it is also clear in its DOS graphics as a huge state near the Fermi level) but there is no charge transfer between the two structures. With both molecules, the h-BP sheet seems to work as a medium to transfer charge from the DMBI molecule to the F4TCNQ, as it happens with graphene. Key-words: Graphene, Hexagonal Boron-Phosphide, DMBI, F4TCNQ.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Comparação entre processadores da Intel de três épocas diferentes (486 de 1989, Pentium 4 de 2000 e o Core i7 de 2016), mostrando a lei de Moore na prática.	17
Figura 2 – Comparação entre nanomateriais. Em (a) é exibida uma nanopartícula (material 0D), em (b) é mostrado um Nanotubo de Carbono (material 1D), em (c) vê-se um Grafeno(material 2D), e em (d) é mostrada a estrutura do Diamante (material 3D).	18
Figura 3 – Exemplos de materiais bidimensionais. O Grafeno (a) consistindo de átomos de carbono, o Siliceno (b) com átomos de silício e o Fosforeno (c) com átomos de fósforo.	19
Figura 4 – Comparação entre simulação e o que resultou da observação. fonte: https://www.discovermagazine.com/the-sciences/heres-what-scientists-think-their-first-picture-of-a-black-hole-might-look-like	20
Figura 5 – Oito alótropos de carbonos incluindo: a) Diamante, b) Grafite, c) Lonsdaleíta, d-f) Fullerenos , g) Carbono Amorfo, e h) Nanotubo de Carbono	26
Figura 6 – Convergência do Cutoff para o (a) grafeno e para o (b) fosfeto de boro hexagonal	30
Figura 7 – Convergência dos k-points para o (a) grafeno e para o (b) fosfeto de boro hexagonal	31
Figura 8 – Caminho dos pontos-K usado nas simulações	32
Figura 9 – Na imagem observa-se (a) a estrutura 2D da molécula DMBI e (b) uma imagem em 3D feita através do software XCrysDen.	33
Figura 10 – Densidade de Estados da molécula DMBI. O gráfico foi deslocado, fazendo com que o ponto zero do eixo-X coincidissem com o nível de Fermi obtido na simulação.	34
Figura 11 – Na imagem se observa (a) a estrutura 2D da molécula F4TCNQ e (b) uma imagem em 3D feita através do software XCrysDen.	35
Figura 12 – Densidade de Estados da molécula F4TCNQ. O gráfico foi deslocado verticalmente, fazendo com que o ponto zero do eixo-X coincidissem com o nível de Fermi obtido na simulação.	35
Figura 13 – (a) Visão de cima da célula unitária e (b) uma visão da célula unitária colocando em evidência a caixa de simulação.	36
Figura 14 – As bandas do grafeno com seus respectivos pontos-K e a densidade de estados mostrando o ponto de Dirac no centro.	37
Figura 15 – Supercélula 5x5 do Grafeno.	37
Figura 16 – (a) Visão de cima da célula unitária e (b) uma visão da célula unitária colocando em evidência a caixa de simulação.	38

Figura 17 – Supercélula 5x5 do h-BP.	38
Figura 18 – (a) As bandas do h-BP com seus respectivos pontos-K e (b) a respectiva densidade de estados.	39
Figura 19 – Supercélula 7x7 do Grafeno com a molécula DMBI adsorvida.	40
Figura 20 – Estrutura de Bandas do Grafeno com a DMBI, sua DOS total e sua DOS projetada com a contribuição de cada espécie atômica.	40
Figura 21 – Supercélula 7x7 do Grafeno com a molécula DMBI adsorvida.	41
Figura 22 – Estrutura de Bandas do Grafeno com a F4TCNQ, sua DOS total e sua DOS projetada com a contribuição de cada espécie atômica.	42
Figura 23 – Supercélula 7x7 do Grafeno com as moléculas DMBI e F4TCNQ adsorvidas.	42
Figura 24 – Estrutura de Bandas do Grafeno com a DMBI e com a F4TCNQ, sua DOS total e sua DOS projetada com a contribuição de cada espécie atômica.	43
Figura 25 – Supercélula 7x7 do h-BP com a molécula DMBI adsorvida.	43
Figura 26 – Estrutura de Bandas do h-BP com a DMBI, sua DOS total e sua DOS projetada com a contribuição de cada espécie atômica.	44
Figura 27 – Supercélula 7x7 do h-BP com a molécula F4TCNQ adsorvida.	45
Figura 28 – Estrutura de Bandas do h-BP com a F4TCNQ, sua DOS total e sua DOS projetada com a contribuição de cada espécie atômica.	45
Figura 29 – Supercélula 7x7 do h-BP com as moléculas F4TCNQ e DMBI adsorvidas.	46
Figura 30 – Estrutura de Bandas do h-BP com as moléculas F4TCNQ e DMBI, sua DOS total e sua DOS projetada com a contribuição de cada espécie atômica.	46
Figura 31 – Bandas das estruturas construídas a partir do Grafeno. Os pontos destacados são discutidos na tabela 6	50
Figura 32 – Bandas das estruturas construídas a partir do h-BP. Os pontos destacados são discutidos na tabela 6	50
Figura 33 – (a) Energia ϵ vs vetor de onda k para um elétron livre. (b) Aqui tem-se o caso de um elétron numa rede monoatômica linear de constante a . O gap de energia E_g mostrado está associado com a primeira reflexão de Bragg em $k = \pm\pi/a$. fonte: Imagem retirada do livro Introduction to Solid State Physics - Kittel, página 164, figura 2.	67

Figura 34 – Distribuição da densidade de probabilidade ρ na rede para $ \psi(+) ^2 \propto \cos^2(\pi x/a)$ e $ \psi(-) ^2 \propto \sin^2(\pi x/a)$. A função $\psi(+)$ acumula carga eletrônica nos núcleos dos íons positivos, conseqüentemente diminuindo a energia potencial em comparação com a energia potencial média vista na onda viajante. A função $\psi(-)$ acumula carga na região entre os íons, assim aumentando a energia potencial em comparação com a vista na onda viajante. Então, essa figura é a chave para entender a origem dos gaps de energia. fonte: Imagem retirada do livro Introduction to Solid State Physics - Kittel, página 166, figura 3(b).	69
Figura 35 – Input para a célula unitária do Grafeno - Parte 1	75
Figura 36 – Input para a célula unitária do Grafeno - Parte 2	76
Figura 37 – Input para a célula unitária do Grafeno - Parte 3	77
Figura 38 – Input para a célula unitária do Grafeno - Parte 4	78
Figura 39 – Input para a célula unitária do Grafeno - Parte 5	78
Figura 40 – Tabela com valores para o arquivo de geração de pseudopotencial	82
Figura 41 – Input para o cálculo All-electron	87
Figura 42 – Saída do cálculo All-electron	87
Figura 43 – Input para geração do pseudopotencial	88
Figura 44 – Saída da geração do pseudopotencial	88
Figura 45 – Primeira parte do arquivo de input para o teste do pseudopotencial	89
Figura 46 – Segunda parte do arquivo de input para o teste do pseudopotencial	89
Figura 47 – Saída do teste do pseudopotencial	90
Figura 48 – Saída do teste do pseudopotencial	90
Figura 49 – Saída do teste do pseudopotencial	90
Figura 50 – Estrutura de bandas do Grafeno obtida através do Quantum Espresso.	91
Figura 51 – Estrutura de bandas do Grafeno retirada da referência [80]	92
Figura 52 – Estrutura de bandas do h-BP obtida através do Quantum Espresso.	93
Figura 53 – Estrutura de bandas do h-BP retirada da referência [81]	93
Figura 54 – Estrutura de bandas do Grafeno com a DMBI retirada da referência [31]	94
Figura 55 – Estrutura de bandas do Grafeno com a F4TCNQ retirada da referência [30]	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
DFT	Density Functional Theory - Teoria do Funcional da Densidade
DOS	Density Of States - Densidade de estados
GGA	Generalized Gradient Approximation
LDA	Local Density Approximation
u.c.	Unitary Cell
HF	Hartree-Fock
2D	Bidimensional
DMBI	3-(4-Dimethylaminobenzylidenyl)-2-indolinone
F4TCNQ	2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane
SIESTA	Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms
EHT	Event Horizon Telescope
FCC	Face Centered Cubic

LISTA DE SÍMBOLOS

\forall	Para todo
\in	Pertence
h	Constante de Planck $h = 4.13 \times 10^{-15} eV.s$
\hbar	Constante de Planck reduzida $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 6.58 \times 10^{-16} eV.s$
\AA	Ångström $\text{\AA} = 10^{-10} m$
nm	Nanometro $1nm = 10^{-9} m$
Ry	Rydbergs $1 \text{ Ry} = 13.6056980659 \text{ eV}$
E_F	Energia de Fermi

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Origem	15
1.2	O que é e pra que serve?	15
1.3	Nanoeletrônica	16
1.4	Aplicações de materiais 2D	18
1.5	Simulações	19
1.6	Conteúdo dos capítulos	22
2	JUSTIFICATIVA	23
3	METODOLOGIA	25
3.1	Carbono (C)	25
3.2	Boro (B)	25
3.3	Fósforo (P)	27
3.4	Estudos de convergência do Cutoff	28
3.5	Estudos de convergência dos k-points	29
3.6	Outros parâmetros utilizados nas simulações (SIESTA)	30
4	RESULTADOS	33
4.1	Moléculas	33
4.1.1	DMBI	33
4.1.2	F4TCNQ	34
4.2	Grafeno	35
4.3	h-BP	37
4.4	Estudos de adsorção	39
4.4.1	Grafeno+DMBI	40
4.4.2	Grafeno+F4TCNQ	41
4.4.3	Grafeno + F4TCNQ + DMBI	41
4.4.4	h-BP+DMBI	42
4.4.5	h-BP+F4TCNQ	43
4.4.6	h-BP + F4TCNQ + DMBI	44
4.5	Análise de transferência de cargas	45
4.5.1	Análise da Tabela 4	47
4.6	Tabela de Gaps e detalhes sobre as Bandas	48

5	CONCLUSÃO	53
	APÊNDICE A – DFT e Fundamentos Teóricos	54
A.1	O que é DFT?	54
A.2	Breve introdução à Mecânica Quântica para muitos corpos	55
A.3	Separação de Born-Oppenheimer	56
A.4	Aproximação de Born-Oppenheimer	58
A.5	Relação de Thomas-Fermi	59
A.6	Teoremas da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	60
A.7	As equações de Kohn-Sham e aproximações para o funcional $E_{xc}[\rho]$	60
A.8	O autovalor nas equações de Kohn-Sham	63
A.9	Potenciais Periódicos	64
A.10	Rede Recíproca e Zona de Brillouin	65
A.11	Bandas de Energia	66
A.11.1	Modelo do elétron quase livre	66
A.11.2	Origem do Gap de Energia	68
A.11.3	Funções de Bloch	70
A.12	Pseudopotenciais	70
	APÊNDICE B – SIESTA	71
B.1	Pseudopotenciais	71
B.2	Funções de base	72
B.3	Hamiltoniano Eletrônico	74
B.4	Um Input do SIESTA	75
	APÊNDICE C – ATOM - Gerando os Pseudopotenciais	79
C.1	Prefácio	79
C.2	Introdução	79
C.3	Compilando o programa	79
C.4	Usando o programa ATOM	80
C.4.1	Cálculos All-electrons	80
C.4.2	Geração de Pseudopotenciais	81
C.4.3	Teste do Pseudopotencial	83
C.5	Exemplo guiado para a construção de pseudopotenciais	86
	APÊNDICE D – Validação dos resultados	91
D.1	Grafeno - Célula Unitária	91
D.2	h-BP - Célula Unitária	92
D.3	Grafeno + Moléculas	92
D.3.1	Grafeno + DMBI	92
D.3.2	Grafeno + F4TCNQ	93

Bibliografia	95
------------------------	----

1 INTRODUÇÃO

Nanotecnologia:

"Tecnologia que opera em sistema nanométrico, dedicado ao desenvolvimento de circuitos elétricos, com extensões ou tamanhos equiparados aos átomos e moléculas."

fonte: Dicio, Dicionário Online de Português.

1.1 Origem

Os conceitos que semearam o que hoje conhecemos como nanotecnologia foram introduzidos em 1959 pelo físico Richard Feynman na sua palestra "*There's Plenty of Room at the Bottom*" onde ele descreveu a possibilidade de síntese através da manipulação direta dos átomos. Inspirado pelo trabalho de Feynman, Kim Eric Drexler usou pela primeira vez o termo "nanotecnologia" no seu livro chamado *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology* de 1986. Com a popularização do trabalho de Drexler, a nanotecnologia emergiu como um campo de estudos na década de 80, acarretando em dois grandes avanços: (i) a criação do microscópio de tunelamento de varredura em 1981 e (ii) a descoberta dos *fulerenos*, que são famosos pela sua versatilidade para a síntese de novos compostos químicos, em 1985 por Harry Kroto, Richard Smalley, and Robert Curl, que lhes concedeu o nobel de química em 1996.[1]

O que foi plantado nessa época, hoje, cresceu de maneira tão intensa que se tornou indispensável para a grande maioria das pessoas pois todos os aparelhos eletrônicos usam componentes nanoeletrônicos.

1.2 O que é e pra que serve?

Em suma, nanotecnologia é um tipo de ciência que se foca no estudo da manipulação de matéria a nível atômico/molecular, ou seja, trabalhando na escala de nanômetros. O princípio básico da nanotecnologia é construir estruturas e novos materiais a partir dos átomos e seu objetivo principal não é ter um controle absoluto de cada átomo, mas sim *elaborar estruturas estáveis com eles*.

Ela tem se mostrado extremamente útil em diversas áreas como medicina, biologia, física, química, engenharia, entre outros. Como exemplos de usos da nanotecnologia, tem-se as finas películas desenvolvidas para óculos, computadores, câmeras e outros, para que ganhem propriedades como impermeabilidade, anti-reflexo, auto limpeza, resistência a raios UV, etc. Outra tecnologia, ainda um tanto recente, criada com o auxílio dos estudos na escala nano é a dos displays OLED, que fornecem imagens com mais brilho e com o consumo de energia reduzido. Além disso, outro exemplo são os displays de e-readers como o Kindle, que usa tinta magnética para simular uma folha impressa. No setor de construção existem novas soluções que só são possíveis por conta do estudo de nanomateriais: cientistas

da Inglaterra conseguiram incorporar partículas de grafeno no concreto [2], o que acarreta no aumento da sua resistência e impermeabilidade. Na UFMG, o grupo do professor Luiz Orlando Ladeira do Instituto de Ciências Exatas (ICEEx) incorpora nanotubos de carbono ao cimento, o que modifica suas propriedades mecânicas após a hidratação, melhorando a resistência à compressão e à tração [3]. Enquanto isso, no campo da medicina, medicamentos baseados em nanotecnologia poderão ser usados para tratamentos: um grupo de pesquisa da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, que é coordenado pela Profa. Carlota Rangel Yagui, em colaboração com Leandro Ramos Souza Barbosa do Instituto de Física, estuda a possibilidade do uso da nanotecnologia no tratamento de leucemia [4].

A nanoeletrônica surge a partir do momento em que a nanotecnologia se encontra com a eletrônica, com os circuitos eletrônicos. Em [5] é argumentado sobre a possibilidade de transistores baseados no Grafeno e como é necessário um conhecimento robusto não só sobre o Grafeno em si, mas também sobre outros materiais parecidos (como o h-BN), sobre as técnicas de produção e o que mais for necessário para que, num futuro próximo, esses materiais possam ser utilizados para construção de, por exemplo, transistores. Sendo o h-BP um material similar ao Grafeno, ele é um forte candidato à esse tipo de aplicação. Então, será bastante proveitoso falar a seguir sobre a nanoeletrônica.

1.3 Nanoeletrônica

Em 1965, Gordon E. Moore enunciou que *"o número de transistores dos chips teria um aumento de 100%, pelo mesmo custo, a cada período de 18 meses"*. Esse enunciado hoje é conhecido como a **Lei de Moore**. Como previsto por Moore, o número de transistores foi aumentando e os transistores se tornaram cada vez menores. Dessa busca pela miniaturização nasceu a *nanoeletrônica*.

O termo *nanoeletrônica* se refere ao uso de *nanotecnologia* em componentes eletrônicos. Esse termo engloba uma vasta gama de dispositivos e materiais, que compartilham a característica de serem tão *pequenos* que é necessário *estudar as interações atômicas e as propriedades quânticas*. Alguns dos sistemas onde é necessário esse estudo mais aprofundado seriam, por exemplo, sistemas eletrônicos moleculares/semicondutores híbridos, nanotubos e nanofios unidimensionais ou sistemas eletrônicos moleculares avançados.

A nanoeletrônica tem como uma de suas características a minituarização dos componentes eletrônicos, tornando os processadores de computadores mais eficientes. Várias pesquisas estão em desenvolvimento, como por exemplo, novas formas de nanolitografia¹ e

¹ Nanolitografia é um ramo da nanotecnologia, que lida com o estudo, fabricação e aplicação de estruturas em escala nanométrica, ou seja, modelos com pelo menos uma dimensão lateral entre o tamanho de um único átomo a até cerca de 100 nm. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Nanolitografia>

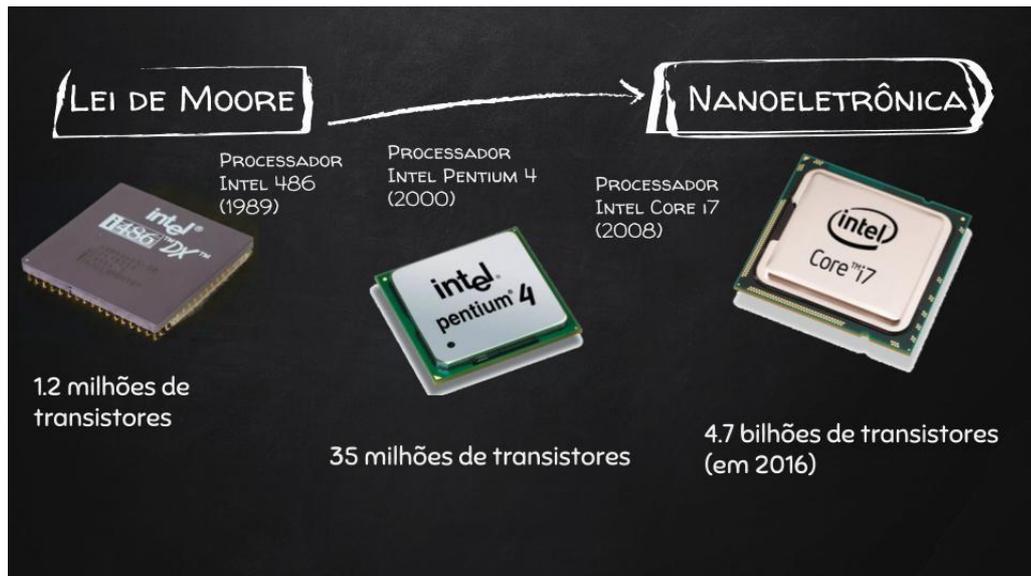


Figura 1 – Comparação entre processadores da Intel de três épocas diferentes (486 de 1989, Pentium 4 de 2000 e o Core i7 de 2016), mostrando a lei de Moore na prática.

uso de nanomateriais como nanotubos, nanofios ou pequenas moléculas substituindo os componentes CMOS² tradicionais. Aplicações de materiais 2D em nanotecnologia podem ser encontrados na literatura [6].

A base da ciência de materiais é entender profundamente as propriedades dos materiais, pois diferentes aplicações pedem diferentes propriedades. Pensando no mundo macroscópico, a condutividade elétrica do cobre é usada para construir circuitos eletrônicos, enquanto que a rigidez do concreto é necessária para se construir prédios. Quanto mais se entende sobre um determinado material, mais informação sobre ele é armazenada para uso posterior e mais aplicações para ele são descobertas e, assim, a tecnologia evolui progressivamente. A premissa de que é necessário entender as propriedades de um material para usá-lo se mantém quando se trabalha na escala nanométrica. Os materiais que se encontram nessa escala são chamados de *nanomateriais*, e eles são classificados em 0D(zero-dimensional), 1D(unidimensional), 2D(bidimensional) e Bulk. Apesar da classificação, qualquer material, por menor que seja, sempre terá um volume. Mesmo o menor dos átomos possui um volume. Essa classificação é feita dependendo de quantas de suas dimensões estão em escala nanométrica [7]:

- Materiais 0D possuem todas as suas três dimensões em escala nanométrica. É chamado de nanopartícula;
- Materiais chamados 1D possuem duas de suas dimensões em escala nanométrica.

² Tecnologia empregada na construção de circuitos integrados. É usada em microprocessadores, microcontroladores, RAM estática, entre outros. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/CMOS>

Pode ser imaginado como uma corda. Como exemplo, tem-se nanotubos e nanofios;

- Materiais 2D possuem uma de suas dimensões em escala nanométrica. Essa estrutura pode ser chamada de *nanosheet*. Pode ser imaginado como uma grande folha, cuja dimensão definida pelo vetor paralelo ao plano da folha é nanométrica. Como exemplo, tem-se o grafeno;
- Materiais onde nenhuma das suas dimensões está na escala nanométrica são chamados de *bulk*. Esse é o tipo de material que as pessoas costumam lidar no dia-a-dia;

A Figura 2 mostra exemplos de nanomateriais:

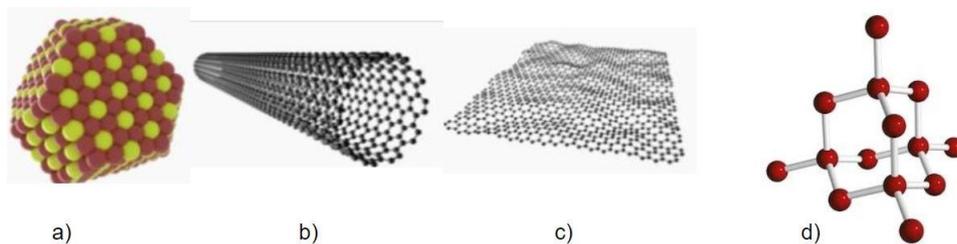


Figura 2 – Comparação entre nanomateriais. Em (a) é exibida uma nanopartícula (material 0D), em (b) é mostrado um Nanotubo de Carbono (material 1D), em (c) vê-se um Grafeno(material 2D), e em (d) é mostrada a estrutura do Diamante (material 3D).

1.4 Aplicações de materiais 2D

Materiais bidimensionais, 2D, ou ainda single-layer, são materiais cristalinos que consistem em uma única camada de átomos. Podem ser imaginados como uma superfície plana, uma folha, com a espessura de um único átomo. A descoberta do grafeno em 2004 [8] abriu as portas para um novo mundo, habitado por esses materiais classificados como 2D: além do grafeno, tem-se outros como o fosforeno, o borofeno, o germaneno, o siliceno, o nitreto de boro hexagonal e muitos outros [9]. A figura 3 mostra alguns exemplos.

Esse tipo de material despertou grande interesse na comunidade científica nas últimas décadas devido às suas características únicas e ao seu alto potencial de aplicação em nanoeletrônica. Como exemplos dessas aplicações, podem ser citados alguns casos como o Grafeno sendo usado em sensores para auxiliar no tratamento de asma [10] e também auxiliando na pesquisa em busca de computadores quânticos através da criação de Qbits [11]. Enquanto isso, em 2015, um grupo com membros da Itália e dos Estados Unidos conseguiu, pela primeira vez, construir um transistor baseado em Siliceno [12]. Outras aplicações incluem o Grafeno e outros materiais 2D sendo usados para construção de células solares [13], baterias, transistores ultra-rápidos para 5G, touchscreens, tintas condutoras, sensores bioelétricos, purificadores de água, entre outros [14].

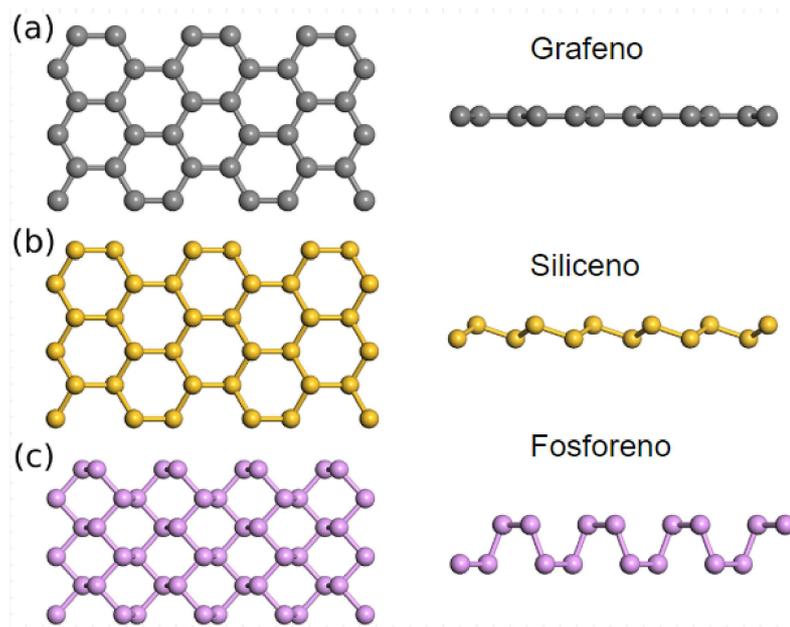


Figura 3 – Exemplos de materiais bidimensionais. O Grafeno (a) consistindo de átomos de carbono, o Siliceno (b) com átomos de silício e o Fosforeno (c) com átomos de fósforo.

Esses materiais se mostram bastante interessantes, porém, como eles são estudados? A seção a seguir irá esclarecer essa questão.

1.5 Simulações

Sendo a nanotecnologia um campo de estudos científico, nos dias de hoje pode-se dizer que existem basicamente 3 maneiras de se fazer ciência: teoria, experimento e, o mais recente, simulação. O presente trabalho se foca inteiramente no terceiro método. É bastante conveniente, então, dissertar sobre simulações: o que são? Quais as vantagens? O quão confiáveis são?

Uma simulação computacional nada mais é do que uma maneira de reproduzir o comportamento de um sistema utilizando-se de computadores que possam simular os resultados de modelos matemáticos que são associados ao devido sistema. A imagem do horizonte de eventos do buraco negro da galáxia M87 divulgada em 10/04/2019 [15] não foi surpresa: o que apareceria na imagem foi previsto através de simulações que, graças aos excelentes modelos matemáticos, foram capazes de mostrar com precisão o que resultaria da observação realizada pelo EHT, como mostra a figura 4.

Claro, o buraco negro não é o único exemplo de uso de simulações. Elas são úteis em inúmeras situações e áreas. É possível realizar simulações de sistemas elétricos/hidráulicos para engenharia, simulações de dinâmicas populacionais [16] que verificam evolução de opiniões, sobrevivência de espécies, simulações de dinâmica molecular [17], etc.

Mas, em que situações se deve buscar o apoio de simulações computacionais?

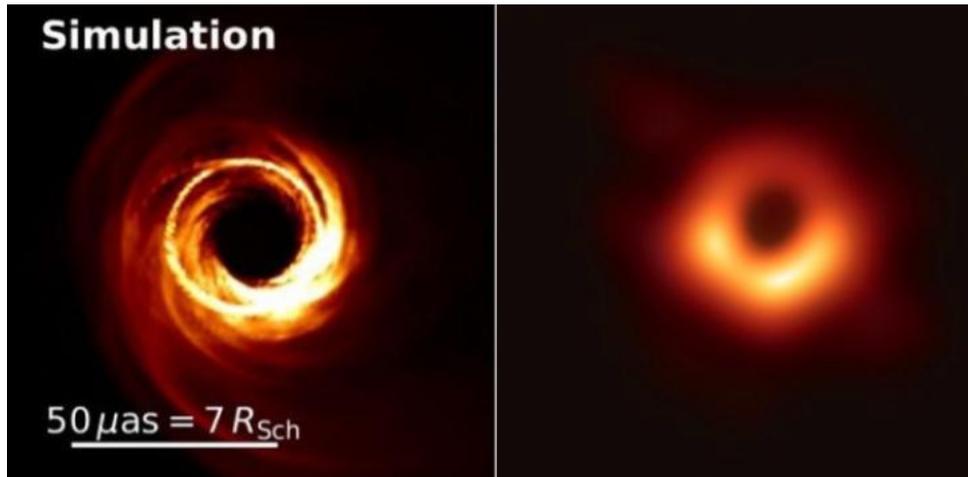


Figura 4 – Comparação entre simulação e o que resultou da observação.

fonte: <https://www.discovermagazine.com/the-sciences/heres-what-scientists-think-their-first-picture-of-a-black-hole-might-look-like>

Abaixo são dados dois exemplos de situações onde esse apoio pode ser bem-vindo:

1. Obtenção de dados que não poderiam ser/seriam extremamente difíceis de se obter experimentalmente. Em Set/2019 pesquisadores da universidade de Oxford e membros da IBM publicaram um estudo que mostra, pela primeira vez, a sintetização um alótropo molecular do carbono, chamado de ciclocarbono [18, 19]. Essa estrutura molecular consiste em um anel com 18 átomos de carbono. Pode acontecer que esse grupo talvez não consiga obter experimentalmente alguma propriedade X ou Y dessa estrutura. Assim, uma opção que eles teriam seria de recorrer às simulações para conseguir obter as propriedades desejadas.
2. Experimentação de baixo custo e baixo risco. Um computador potente provavelmente vai sair mais barato que equipamentos de ponta para um laboratório. Então, realizar a simulação de um sistema vai ser mais barato que realizar uma análise experimental além de não existir perigo, visto que existem equipamentos que podem ser perigosos e causar acidentes.

Os argumentos apresentados até aqui mostram que as simulações são, de fato, um grande recurso e que são extremamente úteis. No entanto, quais seriam as vantagens de se fazer simulações? Serão apresentadas, aqui, algumas delas:

1. Analisar o "e se?"

Uma vez que o modelo é correto, o usuário pode "brincar" com o sistema, o modificando e o colocando em determinadas situações que talvez nem fossem possíveis experimentalmente naquele momento — se o usuário tiver em mãos um modelo muito bom do sistema solar, pode verificar o que aconteceria ao substituir o Sol por

um buraco negro de mesma massa, ou de massa menor, por exemplo — acabando por, algumas vezes, descobrir comportamentos inesperados do sistema.

2. Não-necessidade de repetição (dependendo da simulação)

Uma vez que a simulação é finalizada, os resultados estão prontos para serem usados. Isso, por exemplo, contrasta com a necessidade experimental de realizar diversas medidas com objetivo de conseguir o melhor resultado.

3. Condições críticas

Simulações também são excelentes para testar o sistema em condições críticas sem nenhum risco. Isso pode ajudar o usuário a descobrir as melhores condições para se obter o melhor resultado possível.

4. Estudar um sistema, sem o sistema

A simulação torna possível que um indivíduo estude um sistema sem construí-lo de fato. Isso ajuda a salvar tempo e dinheiro construindo os sistemas que, por vezes, podem acabar nem sendo úteis. Então, simulações são bastante eficazes para fins de testar sistemas.

Vê-se, então, que as simulações são um grande artifício para se fazer ciência. São extremamente úteis, podem ser extremamente baratas de se fazer, não oferecem riscos à saúde ou integridade física do usuário e podem fornecer resultados que seriam extremamente difíceis de serem obtidos experimentalmente.

No entanto, existem, sim, algumas desvantagens de se trabalhar com simulações computacionais. Abaixo, são listadas algumas delas:

1. Tempo de aprendizado

Caso o usuário não tenha conhecimentos de programação ou de um determinado software que será necessário para executar as simulações, será necessário um bom tempo para que o usuário aprenda o que é necessário ao ponto de adquirir independência para realizar as simulações.

2. Recurso computacional

É necessário que o indivíduo que for realizar a simulação tenha recursos para tal: um belo computador, que não é algo tão barato. Um bom computador é essencial e pode ser decisivo na hora de realizar as simulações.

3. Mão de obra qualificada

É necessário que quem for realizar as simulações seja alguém com bom conhecimento sobre o assunto, para que saiba identificar possíveis erros no código ou em parâmetros.

1.6 Conteúdo dos capítulos

O capítulo 2 - Justificativa tem como objetivo apresentar a importância de estudar os sistemas que foram expostos neste trabalho. Trata de mostrar quem são os sistemas, suas utilidades, viabilidade e etc. Apresenta também o ponto de referência para testar o método bem como apresenta os programas que foram utilizados para o trabalho.

No capítulo 3 - Metodologia, é dada uma breve introdução sobre *o que* compõe as estruturas principais do trabalho. Quais são os átomos e quais vem sendo sua utilidade nos dias de hoje. Logo após, são detalhados os estudos de convergência e os parâmetros que foram utilizados nas simulações.

Finalmente, no capítulo 4 - Resultados, são apresentados de forma detalhada os resultados das simulações seguindo a ordem *Moléculas*→*Folhas*→*Folhas+Moléculas*.

O Apêndice A trata de mostrar a DFT de forma mais aprofundada. Primeiramente é explicado o que é a DFT e depois é apresentado o formalismo matemático que a compõe.

O Apêndice B fala de maneira mais detalhada sobre o software utilizado para realizar as simulações, o SIESTA.

O Apêndice C contém um tutorial para construção e teste de pseudopotenciais utilizando o programa ATOM.

2 JUSTIFICATIVA

Na Introdução foram citados vários materiais 2D que se tornaram objeto de estudo após a chegada do Grafeno. Dentro desse grupo de materiais reside o principal objeto de estudo do presente trabalho, chamado *fosfeto de boro hexagonal* (h-BP), que se mostra como um forte candidato para integrar o time de materiais 2D com aplicações nanotecnológicas [20] por exemplo, como material de ânodo para baterias baseadas em Lítio e Potássio [21] ou, até mesmo, tentando substituir o Grafeno em alguma aplicação onde o Grafeno não consiga suprir de maneira tão eficiente o que é necessitado pelo dispositivo eletrônico [22]. Cálculos *ab initio* já mostraram que essa é uma estrutura estável (através do cálculo de fônons, feito por Şahin et al. [23]), planar e que possui a forma de monolayer hexagonal, assim como o Grafeno [22]. O h-BP possui também uma excelente mobilidade (acima de $10^4 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) quando comparado ao Grafeno ($10^5 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), e suas propriedades, num geral, indicam que ele pode ser um material extremamente promissor para futuras aplicações em nanoeletrônica [24].

As moléculas DMBI (3-(4-Dimethylaminobenzylidanyl)-2-indolinone) [25] e F4TCNQ (2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) [26] vêm sendo estudadas recentemente e de várias formas: a F4TCNQ foi usada, por exemplo, com metais de cunhagem¹ para formar eletrodos em dispositivos optoeletrônicos orgânicos [27] e para abrir o gap do Grafeno bilayer [28] enquanto que a DMBI foi usada para ajustar a voltagem de threshold de transistores de nanotubos de carbono [29].

Para este trabalho, [30] e [31] serão pontos de apoio constante, pois apresentam a interação do Grafeno com a F4TCNQ e com a DMBI, respectivamente. Segundo esses trabalhos, o que acontece é:

- **Grafeno + F4TCNQ:**

Aqui, os autores usam a molécula para realizar uma dopagem do tipo P no Grafeno, afetando a função trabalho. É relatado que essa molécula possui uma afinidade eletrônica muito forte, e pode ser usada facilmente na fabricação de dispositivos eletrônicos. Além disso, ela se mostra bastante efetiva na dopagem tipo-p de diamante [32] bem como de nanotubos de carbono [33]. A estrutura de bandas do sistema Grafeno+F4TCNQ sugere a transferência de 0.3 elétrons por molécula, do estado eletrônico mais alto ocupado no grafeno para o estado eletrônico mais baixo desocupado da F4TCNQ.

¹ Cunhagem é o processo pelo qual as moedas passam para serem gravadas.

- **Grafeno + DMBI:**

A molécula DMBI induz características metálicas no grafeno ao deslocar o ponto de Dirac para baixo do nível de Fermi. Os autores perceberam também que, ao adsorver simultaneamente a F4TCNQ, eles conseguem inibir o comportamento metálico que tinha sido induzido pela DMBI. Eles fizeram os cálculos adsorvendo DMBI e F4TCNQ do mesmo lado e de lados opostos (a diferença aparece na energia de adsorção, que é maior quando elas estão do mesmo lado). Ao adsorver as moléculas de lados opostos, o grafeno se comporta como um meio que transfere elétrons da DMBI pra F4TCNQ, sem que as moléculas estejam em contato direto.

Para realizar as simulações, os softwares utilizados foram o SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [34] e o Quantum Espresso [35]. O software que foi o protagonista no projeto foi o SIESTA, onde foram realizadas todas as simulações apresentadas aqui neste trabalho. O Quantum Espresso foi utilizado somente para confirmar alguns dos resultados (*parâmetros de rede, estruturas de banda, densidades de estado, etc*). Esses softwares foram escolhidos principalmente por conta da facilidade de acesso. Os dois são livres para uso acadêmico, fáceis de serem obtidos, possuem manuais e uma grande comunidade online. Isso com certeza facilita quando aparecem dificuldades ou dúvidas durante a utilização dos programas.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais com os quais foi desenvolvido um estudo sistemático de propriedades eletrônicas.

3.1 Carbono (C)

O Carbono [36], nome esse que vem do latim *carbos* (que significa carvão), é um elemento representado pela letra **C** na tabela periódica, possuindo número atômico 6 (6 prótons e 6 elétrons) e massa atômica 12, é encontrado no estado sólido à temperatura ambiente. Uma característica interessante do carbono é o fato dele ser um elemento alótropo¹ e formar diferentes substâncias (grafite e diamante) de forma natural, e os fullerenos de forma artificial. A figura 5² mostra oito alótropos do Carbono. Do ponto de vista atomístico, o grafeno é um material 2D formado por átomos de carbono dispostos de forma hexagonal. O grafite é um sólido de coloração escura, constituído por planos de grafeno empilhados, e este apresenta geometria molecular trigonal plana. O diamante, por sua vez, é um sólido transparente constituído por átomos de carbono em uma rede FCC com dois átomos na base [37]. Além disso, tem como característica ser o material naturalmente mais duro que se tem conhecimento e, por causa disso, é usado para cortar vidro e fazer brocas. Sua dureza é atribuída ao modo como os vários tetraedros de carbono estão ligados. Os exemplos anteriores mostram que materiais com os mesmos constituintes químicos podem possuir propriedades completamente distintas.

O principal uso industrial do carbono é como componente de hidrocarbonetos, especialmente os combustíveis como petróleo e gás natural; do primeiro se obtém por destilação nas refinarias gasolinas, querosene e óleos e, ainda, é usado como matéria-prima para a obtenção de plásticos, enquanto que o segundo está se impondo como fonte de energia por sua combustão mais limpa. Recentemente tem sido considerado um dos elementos principais para o desenvolvimento da eletrônica molecular.

3.2 Boro (B)

O Boro [38, 39] (em latim, *Borum*) é um elemento do grupo dos não-metais, mais precisamente do grupo 13 e se encontra no segundo período da tabela periódica, sendo representado pela letra **B**. Possui número atômico 5 e número de massa 10,8, aproximadamente. O primeiro químico a classificar o boro como um elemento químico foi

¹ (do grego *állos*, "outro, diferente" e *tropos*, "maneira") Se refere ao fenômeno da *alotropia*, onde um elemento pode originar uma ou mais substâncias simples diferentes. São alótropos os elementos carbono, enxofre, oxigênio, entre outros. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Alotropia>

² Imagem retirada de https://pt.wikipedia.org/wiki/Alótropo_do_carbono

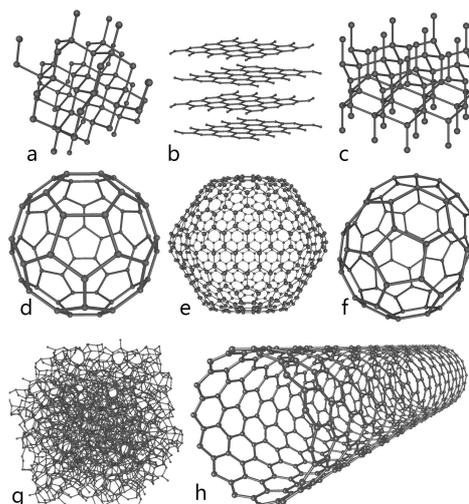


Figura 5 – Oito alótropos de carbonos incluindo: a) Diamante, b) Grafite, c) Lonsdaleíta, d-f) Fullerenos , g) Carbono Amorfo, e h) Nanotubo de Carbono

Berzelius em 1824, muito embora registros de sua ocorrência e uso datem de milhares de anos antes e diversos estudos já tivessem sido feitos principalmente por Humphrey Davy e Gay-Lussac. Seu nome deriva do árabe “buraq” que são nomes utilizados para o bórax, um mineral que possui boro em sua composição. Ele é exclusivamente produzido pela espalação [40] de raios cósmicos e não pela nucleossíntese estelar e, por esse motivo, ele é um elemento escasso tanto no sistema solar e na crosta terrestre. Concentram-se nas regiões com alta solubilidade hídrica de seus compostos naturais, os boratos. Apesar de ser um elemento raro, ele pode ser obtido em laboratório a partir da redução do vapor do tricloreto de boro (BCl_3) ou do tribrometo de boro (BBr_3). Dentre as principais características do Boro estão a leveza, a baixa condutibilidade elétrica, a alta dureza, encontra-se no estado sólido nas CNTP e possui coloração preta.

Geralmente os alótropos de boro são amorfos, onde o boro é um pó marrom ou cristalino que é um material escurecido, com elevada dureza (aproximadamente 9,5 na escala de Mohs) e com baixa condutividade elétrica em temperatura ambiente. A sua principal aplicação está na fabricação de produção de filamentos de boro, que são utilizados como um produto similar às fibras de carbono nos materiais com alta resistência mecânica, útil na indústria aeroespacial. As fontes economicamente mais importantes de boro são os minerais: colemanita, rasolita (kernita), ulexita e o bórax. Esses minerais juntos constituem 90% da exploração de minério de boro. Os maiores depósitos globais de bórax conhecidos, muitos deles inexplorados, estão no centro e no ocidente da Turquia, incluindo as províncias de Esquiceir, Kütahya e Balıkesir.

Falando das principais aplicações do Boro, devem ser citadas aplicações como constituinte de agentes alvejantes e detergentes, aplicações biológicas e farmacêutias com o ácido bórico, que tem propriedades antissépticas, fungicidas e antivirais, sendo utilizado

como clarificador da água no tratamento de água em piscinas, também possui aplicações em inseticidas, em imãs, já que o boro é um dos elementos químicos encontrados nos imãs de neodímio que são tipos de imãs permanentes com grande força magnética e, dentre várias outras aplicações, tem-se a aplicação em semicondutores, que é a mais importante para o presente trabalho. O boro é um dopante utilizado para muito tipos de semicondutores como o silício, germânio e o carbeto de silício. Tendo um elétron de valência a menos a receber em cada átomo, ele doa um buraco resultando em um condutividade tipo P. Em 2018, Mannix *et al.* [41] ao dissertar sobre a possibilidade de síntese de materiais 2D sem alótropos bulk-layered análogos, alegando serem materiais promissores, realizou um estudo a respeito do Borofeno: uma estrutura 2D composta por átomos de Boro. O Borofeno sintetizado numa superfície de Ag(111) através de evaporação exibe anisotropia e polimorfismo estruturais, o que resulta em propriedades únicas para materiais 2D incluindo uma combinação de metalicidade, flexibilidade mecânica, transparência e supercondutividade.

3.3 Fósforo (P)

O fósforo [42, 43] (vindo do grego *phosphorus*, portador de luz) é um elemento químico de símbolo **P**, número atômico 15 (15 prótons e 15 elétrons) e massa atômica igual a 30,973762(2) u. É um ametal mole (apesar de existir a forma alotrópica conhecida como fósforo preto que se comporta como um semi-metal, apresentando estrutura cristalina), semitransparente e brilha no escuro, sendo essa a origem do termo *fosforescente*. Não é encontrado no estado nativo porque é muito reativo, oxidando-se espontaneamente em contato com o oxigênio do ar atmosférico, emitindo luz (fenômeno da fosforescência). Foi descoberto em 1669 por Hennig Brand sendo a primeira descoberta científica de um elemento químico.

Suas variedades alotrópicas que são várias fazem com que este elemento assuma características que vão depender destes arranjos. As mais conhecidas são o fósforo branco, o fósforo vermelho e o fósforo negro. A forma mais estável entre essas três é o fósforo negro, sendo inclusive o mais raro. O branco é extremamente venenoso e inflamável, já o fósforo vermelho não é tóxico e é mais estável que o branco.

As aplicações do Fósforo incluem os palitos de fósforo(onde o Fósforo é encontrado na caixa), composição de ligas metálicas, fertilizantes, composição dos cremes e géis dentais, é usado para prevenir corrosão, os fosfatos são usados para a fabricação de cristais especiais para lâmpadas de sódio e no revestimento interno de lâmpadas fluorescentes e muitas outras, principalmente ligadas à nutrição humana.

O fosforeno [44] é um material bidimensional que pode ser visto como uma single-layer de fósforo como o grafeno é uma single-layer do grafite. Ele se distingue dos outros materiais 2D por ter uma estrutura enrugada na direção armchair mas aparentar ser uma

bilayer na direção zigzag. Seu arranjo estrutural único é responsável pelas propriedades físicas e mecânicas anisotrópicas. Para o fosforeno monolayer, o gap de energia é de aproximadamente $0.92eV$, o que mostra que ele pode ser, por exemplo, um candidato mais forte para aplicações em FET do que o Grafeno (que não possui gap de energia).

Nas próximas seções, será abordada a convergência de dois parâmetros numéricos que são utilizados no desenvolvimento das simulações. Os parâmetros otimizados são chamados *Mesh Cutoff* e *k-points*. Eles devem ser escolhidos com cautela para serem utilizados pelo SIESTA[34], que é um software utilizado para cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular *ab initio* de moléculas e sólidos. Esse estudo de convergência tem como objetivo evitar desperdício computacional visando obter o melhor resultado possível

3.4 Estudos de convergência do Cutoff

Com o intuito de entender o que seria o *mesh cutoff* [34], deve-se notar que a função de onda de Bloch pode ser expandida em termos de um conjunto discreto de ondas planas, de modo que

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{r}}(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

onde $u_{n\mathbf{r}}(\mathbf{r})$ é uma função periódica, com a mesma periodicidade da rede de Bravais, e assim, somente os vetores \mathbf{G} da rede recíproca participam da sua expansão de Fourier:

$$u_{n\mathbf{r}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c(\mathbf{k} - \mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.2)$$

Da forma como está, a (3.2) afirma que seriam necessárias infinitas ondas planas para expandir as funções de onda em (3.1). Para resolver essa questão do número infinito de vetores \mathbf{G} , é escolhido um tamanho máximo para este, o chamado *cutoff*, ou truncamento na base de ondas planas. Quando uma onda plana possui um vetor \mathbf{G} muito grande, ela oscila rapidamente, ou seja, possui energia cinética alta. No entanto, os estados eletrônicos que interessam são aqueles de baixa energia, ou seja, os estados ocupados e os primeiros níveis excitados, pois são eles que contribuem significativamente para a expansão de Fourier. O SIESTA trabalha no espaço real então, nesse caso, ao invés de um truncamento do vetor \mathbf{G} , temos uma maior fineza na grade do espaço real, onde essa fineza é dada pelo próprio SIESTA utilizando um algoritmo próprio através de um parâmetro chamado de *mesh cutoff*. Para entender como funciona, podemos pensar num set de vetores de uma célula unitária FCC, cujos vetores possuem módulo "a":

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{\sqrt{2}}(1, 1, 0), \quad (3.3)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{\sqrt{2}}(0, 1, 1), \quad (3.4)$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{a}{\sqrt{2}}(1, 0, 1). \quad (3.5)$$

Com isso, a grade no espaço real pode ser definida através desses vetores:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_1}{N_1}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_2}{N_2}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_3}{N_3}, \quad (3.6)$$

onde N_1, N_2, N_3 são inteiros. Definindo a energia do *mesh cutoff* E_c como a energia de um elétron livre com momento \mathbf{k} , a relação entre o tamanho da grade e a energia do *mesh cutoff* é

$$b_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\pi}{\sqrt{E_c}}. \quad (3.7)$$

Para maiores detalhes sobre essa relação, consultar a referência [45].

Para otimização do *mesh cutoff*, foram calculadas as energias para valores desse parâmetro numa faixa de $50Ry$ à $500Ry$, com passo de $50Ry$, utilizando a célula unitária de ambas as estruturas (grafeno e fosfeto de boro hexagonal). A figura 6 mostra a convergência dos valores para os dois casos. Por fim, o valor escolhido foi de $250Ry$ para as duas estruturas, pois as oscilações provenientes de valores maiores que esse são muito pequenas e, assim, $250Ry$ é suficiente.

3.5 Estudos de convergência dos k-points

Considere uma função $G(\mathbf{k})$ periódica e que o problema consiste em integrá-la. A princípio, deveria-se calcular essa função para infinitos valores de \mathbf{k} , entretanto, é impossível realizar a soma de infinitos pontos computacionalmente. O ideal seria se fosse possível somar sobre uma determinada quantidade de pontos e obter um resultado satisfatório a partir disso[34]. Monkhorst e Pack [46] provaram que é possível fazê-lo. Aqui será mostrado o estudo da convergência para determinar uma quantidade de pontos que fosse suficiente para fornecer um bom resultado. O usuário poderia usar algum valor bem alto para o parâmetro dos *k-points* no SIESTA, mas isso seria completamente desnecessário e também custaria muito caro, computacionalmente falando. Uma vez obtido o valor convergido, a utilização de valores maiores de kpoint não melhoram o resultado do cálculo, no entanto, o custo computacional para tal é demasiadamente grande.

Seguindo exatamente a mesma ideia do processo realizado com o mesh-cutoff, foi realizada a otimização dos k-points. Aqui os cálculos da convergência da energia foram realizados para uma faixa de 4 até 24 k-points para as duas estruturas. Analisando os gráficos da figura 7, verifica-se que os desvios atribuídos à energia são da ordem de $0.01eV$ para o grafeno e de $0.0001eV$ para o h-BP e, com isso, pode ser construída uma tabela contendo os melhores valores de *mesh-cutoff* e *k-points* para as estruturas:

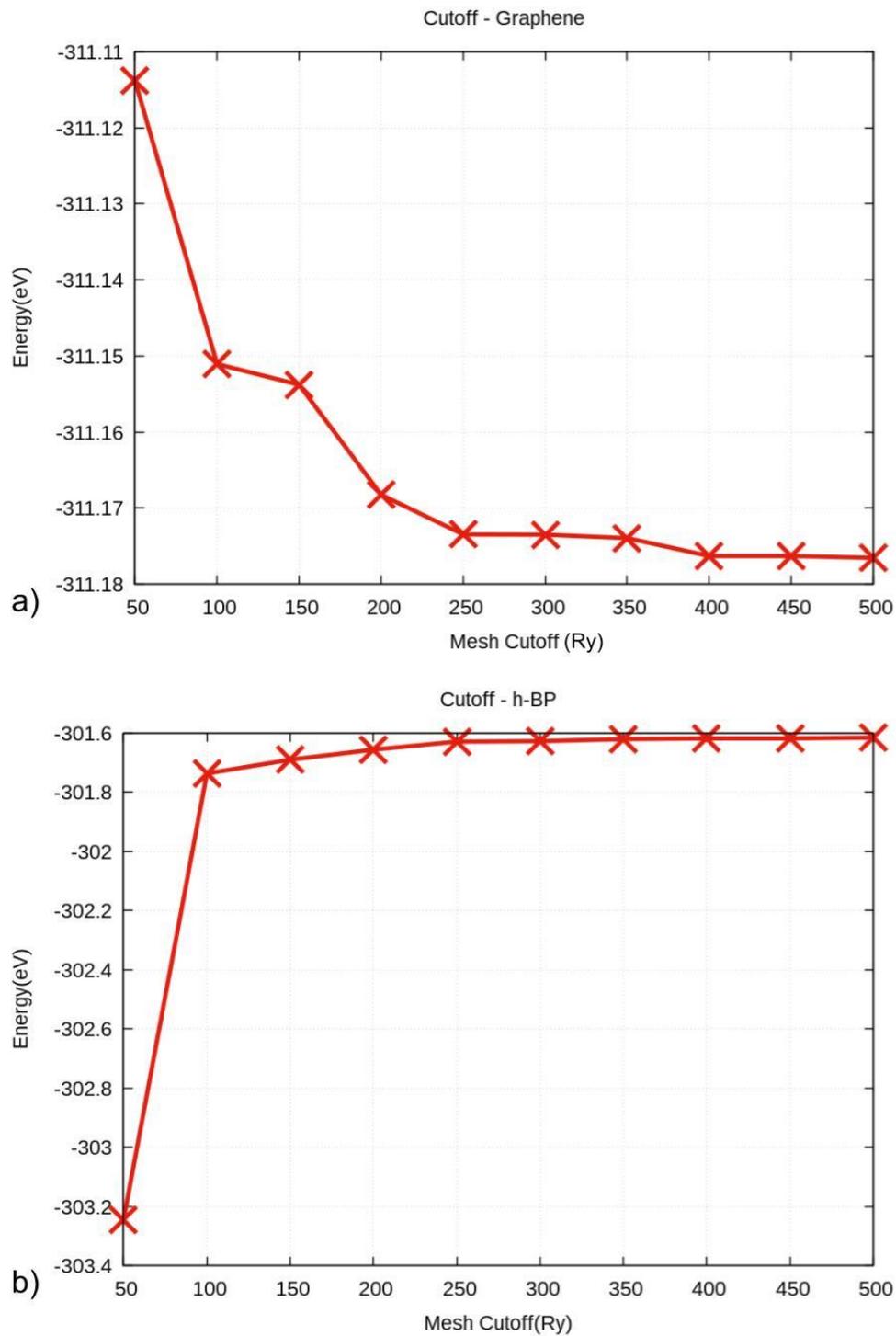


Figura 6 – Convergência do Cutoff para o (a) grafeno e para o (b) fosfeto de boro hexagonal

3.6 Outros parâmetros utilizados nas simulações (SIESTA)

Além dos parâmetros já citados e mostrados acima, existem outros que valem a pena serem citados:

- O tamanho da base utilizada em todas as simulações, definido pelo parâmetro

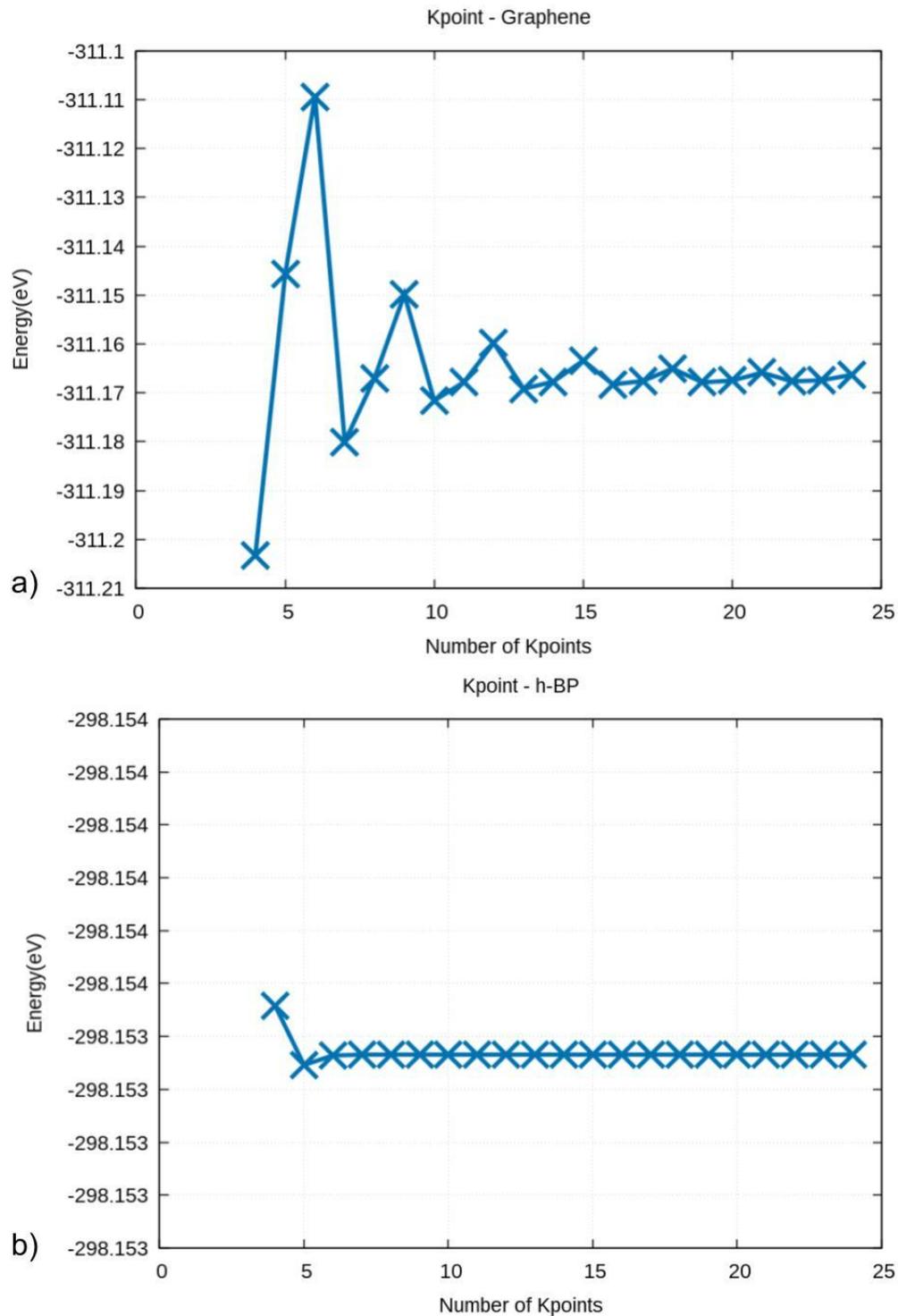


Figura 7 – Convergência dos k-points para o (a) grafeno e para o (b) fosfeto de boro hexagonal

PAO.BasisSize, foi *DZP*(Double Zeta Polarized). Orbitais de polarização vêm da teoria de perturbação, e eles são definidos de forma a possuírem o momento angular l mínimo tal que não existam orbitais ocupados com o mesmo l nas camadas de valência na configuração atômica de estado fundamental. Eles polarizam o orbital $l - 1$ correspondente [47].

	Grafeno (u.c.)	h-BP (u.c.)
Mesh-Cutoff (Ry)	250	250
K-points	16x16x1	6x6x1

Tabela 1 – Valores recomendados, segundo as simulações, para serem utilizados nos parâmetros *Mesh-Cutoff* e *K-points*.

- Para definir o parâmetro **XC.functional**, o tipo de funcional escolhido foi o *GGA*(Generalized Gradient Approximation) enquanto que, a parametrização definida pelo parâmetro **XC.authors** foi a *PBE*, por J.P.Perdew, K.Burke and M.Ernzerhof [48]
- No bloco de dinâmica molecular, **MD.TypeOfRun** recebeu o valor *CG*(Conjugate Gradient) que define então a otimização de acordo com o método do Gradiente Conjugado. O parâmetro **MD.MaxForceTol** recebeu o valor de $0.01eV/Ang$ enquanto que, para alguns casos, foi usado o parâmetro **MD.MaxCGDispl** com o valor $0.05Ang$. Além disso, foi usado **MD.VariableCell** = *T* para os sistemas.
- No bloco responsável pelas variáveis SCF, é importante ressaltar que **DM.NumberPulay** foi usado com o valor 3 ou 4, dependendo da simulação. **DM.MixingWeight** foi usado em todas as simulações com o valor 0.08. A tolerância da matriz densidade, **DM.Tolerance**, foi ajustada para 10^{-5} .
- No bloco responsável pelo método de diagonalização, o parâmetro **SolutionMethod** foi ajustado com o valor *diagon*.
- No bloco intitulado *BandLines*, o caminho no espaço-k que vai fornecer as bandas foi escolhido como sendo $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$. A figura 8 mostra o caminho.

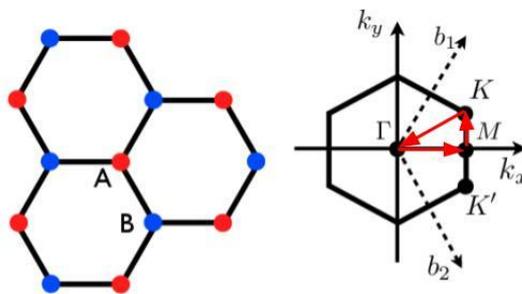


Figura 8 – Caminho dos pontos-K usado nas simulações

4 RESULTADOS

Nesse capítulo serão descritas todas as estruturas simuladas. Primeiramente serão apresentadas as moléculas utilizadas nas simulações e, logo em seguida, serão apresentadas as estruturas bidimensionais que foram simuladas. Finalizando o presente capítulo, serão expostos os estudos de adsorção, onde se faz uso das moléculas apresentadas para dopar as estruturas bidimensionais a serem estudadas.

4.1 Moléculas

4.1.1 DMBI

A primeira molécula que será discutida é a DMBI. Sua fórmula é $C_{17}H_{16}N_2O$ e seu peso molecular é $264.328g/mol$. A molécula DMBI tem como característica induzir dopagens tipo-N (Semicondutores dopados do tipo N apresentam elétrons como portadores majoritários de carga elétrica). Foi usada, por exemplo, para induzir características metálicas no grafeno deslocando o ponto de Dirac [31] e também para controlar, ajustar a voltagem de threshold de transistores de nanotubo de carbono [29]. Abaixo são mostradas imagens da molécula:

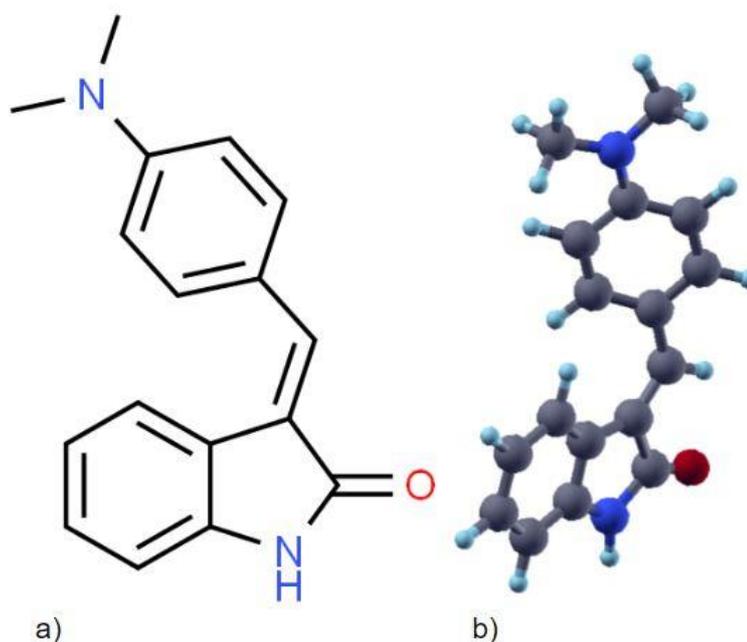


Figura 9 – Na imagem observa-se (a) a estrutura 2D da molécula DMBI e (b) uma imagem em 3D feita através do software XCrysDen.

As simulações realizadas forneceram a densidade de estados mostrada na figura 10. Olhando para esse gráfico, vemos que a molécula apresenta ausência de estados em uma região próxima à $x = 0$ da faixa de energia (eixo y do gráfico) analisada. O Gap existente

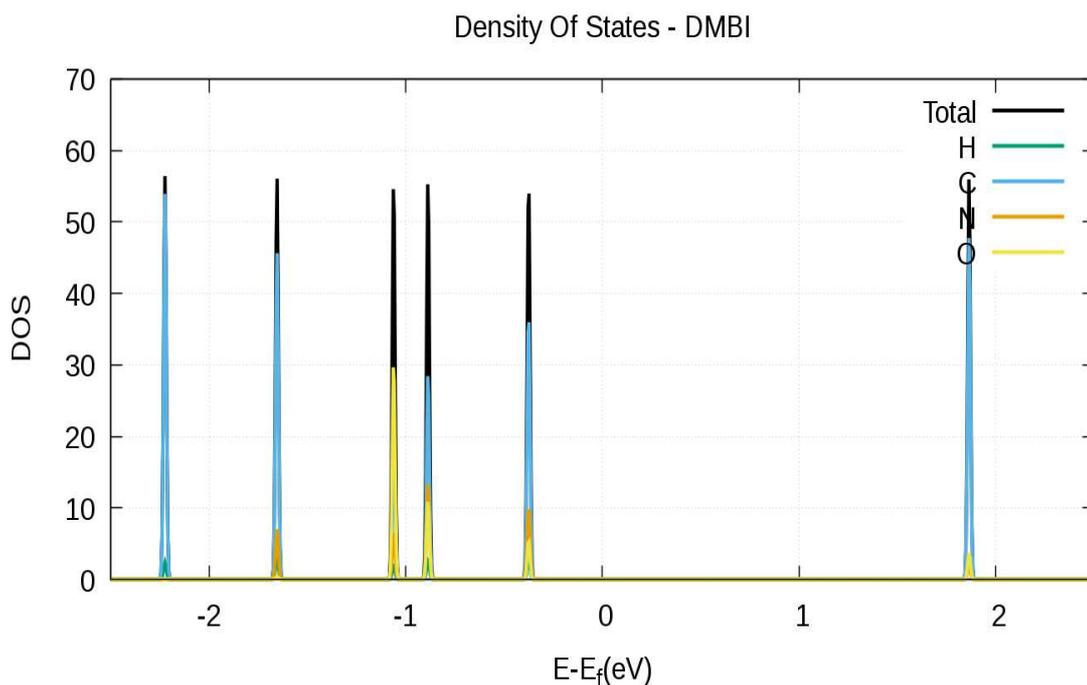


Figura 10 – Densidade de Estados da molécula DMBI. O gráfico foi deslocado, fazendo com que o ponto zero do eixo-X coincidisse com o nível de Fermi obtido na simulação.

é de $\Delta E = 2.24eV$, o que indica um comportamento semicondutor/isolante por parte da molécula.

4.1.2 F4TCNQ

A próxima molécula é a F4TCNQ. Sua fórmula é $C_{12}F_4N_4$ e seu peso molar é $276.15g/mol$. A F4TCNQ é um dos mais efetivos e mais utilizados dopantes do tipo-P (Semicondutores dopados do tipo P apresentam lacunas como portadores majoritários de carga elétrica) devido à sua forte afinidade eletrônica, sendo aproveitada para a fabricação de dispositivos eletrônicos. Também se mostra bastante hábil na dopagem tipo-P do grafeno [30]. Outros trabalhos com a molécula incluem dopagem de metais de cunhagem (por exemplo Cu, Ag e Au) [27], que são sistemas interessantes para funcionarem como eletrodos em sistemas optoeletrônicos orgânicos e também a manipulação do gap do grafeno bilayer [28]. A figura 11 mostra imagens da molécula.

De acordo com as simulações realizadas, a molécula indica um comportamento semicondutor segundo sua densidade de estados. O gap de energia medido é de $\Delta E = 1.329 eV$. O gráfico da densidade de estados é mostrado na figura 12:

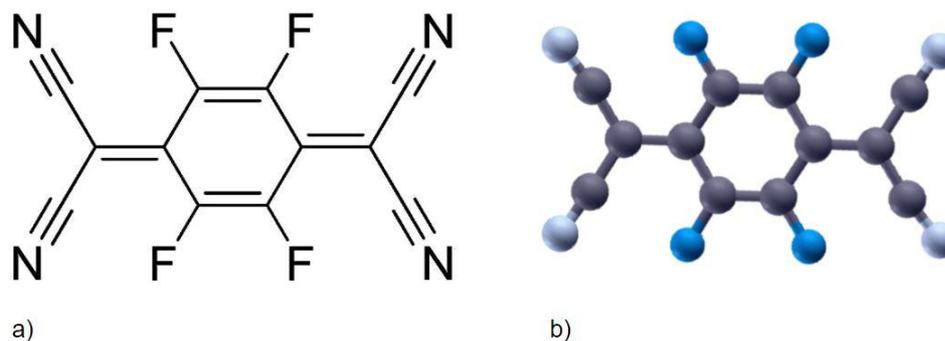


Figura 11 – Na imagem se observa (a) a estrutura 2D da molécula F4TCNQ e (b) uma imagem em 3D feita através do software XCrysDen.

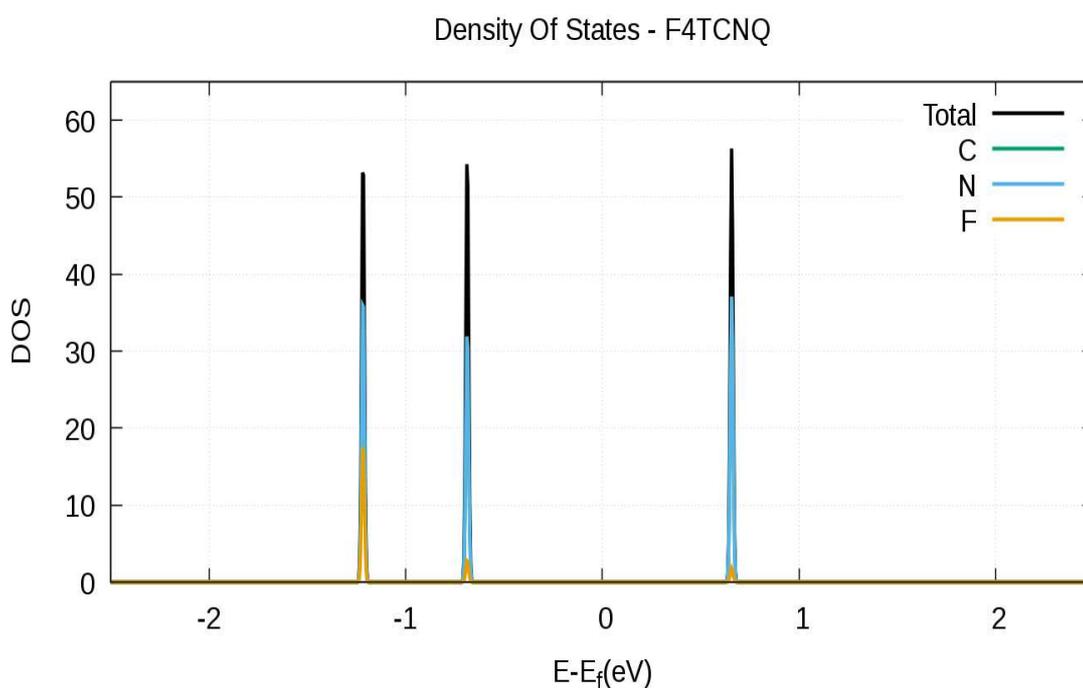


Figura 12 – Densidade de Estados da molécula F4TCNQ. O gráfico foi deslocado verticalmente, fazendo com que o ponto zero do eixo-X coincidisse com o nível de Fermi obtido na simulação.

4.2 Grafeno

Grafeno [8] é um cristal atômico bidimensional (2D) que consiste de átomos de carbono arranjados em uma rede hexagonal [49]. Nos últimos anos o Grafeno se tornou enormemente popular, mas o que causou essa euforia em torno do Grafeno foram as suas incríveis propriedades: se mostrou um novo sistema eletrônico com características sem precedentes [50], é um material bastante resistente [51], seus portadores de carga são férmions de Dirac sem massa [52], é um ótimo condutor elétrico [53] e térmico [54], é impermeável [55] e muito mais.

Nos cálculos realizados para a *célula unitária* foram usados 60 pontos-K nas direções X e Y (dado que esse era o plano em que o grafeno estava localizado) e 1 ponto-k na direção Z ($60 \times 60 \times 1$). Essa quantidade de pontos-k foi utilizada para que os dados tivessem uma precisão bastante confiável e, por ser o cálculo de uma célula unitária, é uma conta fácil de ser feita e essa quantidade de pontos-k para esse tipo de cálculo não é algo inviável. Nesse cálculo em específico foi definido que o *k-path* para a construção das bandas seria $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$. Foi obtido um nível de Fermi $E_F = -3.21 \text{ eV}$. A figura 13 mostra a célula unitária do grafeno, a partir da qual as supercélulas foram montadas.

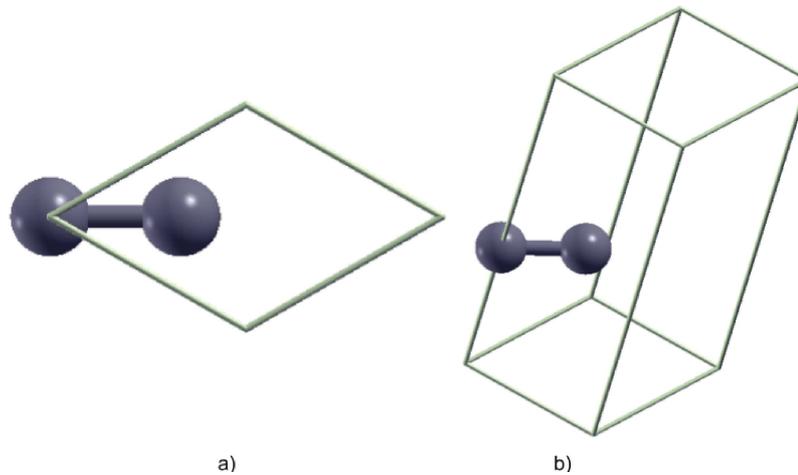


Figura 13 – (a) Visão de cima da célula unitária e (b) uma visão da célula unitária colocando em evidência a caixa de simulação.

Os resultados da simulação da célula unitária do grafeno, que são mostrados na figura 14, forneceram os resultados já conhecidos [50]: o grafeno é um semicondutor de gap nulo, e isso é mostrado nas bandas quando elas se tocam no ponto K e na DOS quando ela se anula somente em um ponto.

As supercélulas simuladas (a figura 15 ilustra uma supercélula 5×5), como era esperado, forneceram resultados bastante próximos dos resultados da célula unitária, podendo ser citado, por exemplo, que as ligações carbono-carbono medem 1.41 \AA e está de acordo com a literatura como é mostrado em [56], o ângulo entre três carbonos consecutivos é sempre 120° , a estrutura continua planar e, com isso, dentre todas as supercélulas preparadas ($5 \times 5, 6 \times 6, 7 \times 7$), a supercélula que seria usada para realizarmos os estudos de adsorção (pelo menos os mais simples) seria a supercélula 7×7 . Esse valor foi escolhido porque é suficientemente grande para evitar efeitos de borda – que pode ser identificado através de inconsistências na estrutura de bandas e na DOS – e também não é exageradamente grande a ponto de dificultar a simulação.

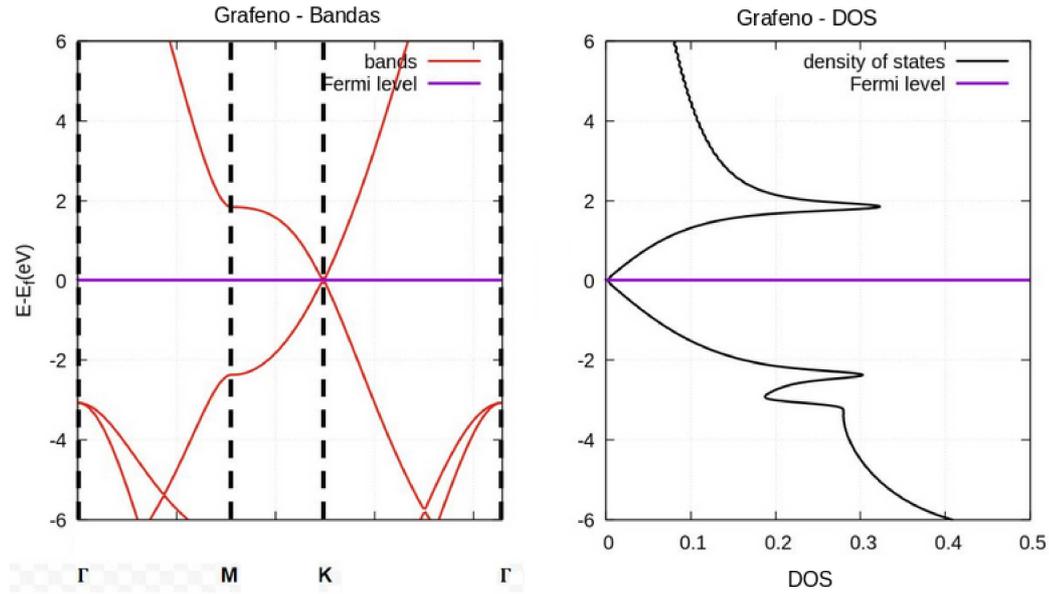


Figura 14 – As bandas do grafeno com seus respectivos pontos-K e a densidade de estados mostrando o ponto de Dirac no centro.

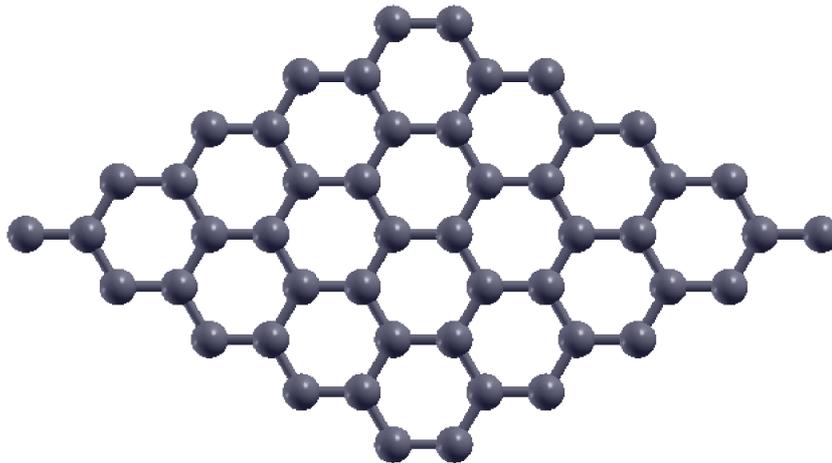


Figura 15 – Supercélula 5x5 do Grafeno.

4.3 h-BP

Nas últimas décadas houve um crescimento considerável no interesse por materiais bidimensionais (2D), ou seja, que possuem a espessura de um átomo, por conta de suas propriedades únicas e seu potencial de aplicação em dispositivos nanoeletrônicos [57, 58, 59, 60]. No entanto, a utilização desses materiais possui seus limites, devido às vantagens e desvantagens particulares que cada um apresenta. Como exemplos, temos o grafeno sendo um semiconductor de gap nulo [50], o nitreto de boro (BN) se comporta mais aproximadamente como um isolante por causa do seu gap de bandas muito largo [61], e também muitos outros materiais com suas respectivas características intrínsecas como fosforeno [62], o MoS_2 [63], etc.

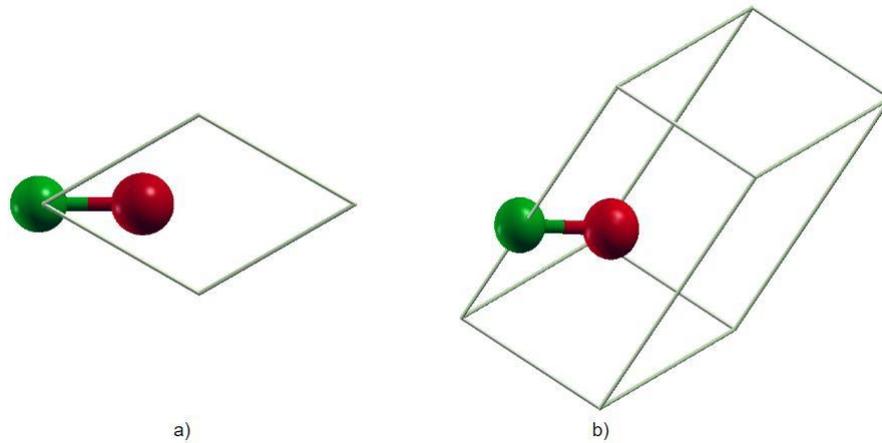


Figura 16 – (a) Visão de cima da célula unitária e (b) uma visão da célula unitária colocando em evidência a caixa de simulação.

Em meio a essa onda de materiais bidimensionais, o fosfeto de boro hexagonal (h-BP) tem atraído alguns olhares [64, 65] por ser previsto como um material com estrutura semelhante ao grafeno (hexagonal e planar) e com um gap de bandas direto cujo valor se encontra na faixa de 0.81 à 1.81eV [61, 20]. Şahin et al [66] e Wang et al [65], através de cálculo de fonons e simulação à altas temperaturas sugeriram, respectivamente, estabilidade mecânica e alta estabilidade térmica do h-BP.

Estudos feitos com o h-BP mostram que ele é um forte candidato para aplicação em futuros dispositivos nanoeletrônicos [20]. Como exemplo claro disso, o h-BP mostrou-se um material extremamente promissor como anodo para baterias baseadas em Li (lítio) e K (potássio) [21].

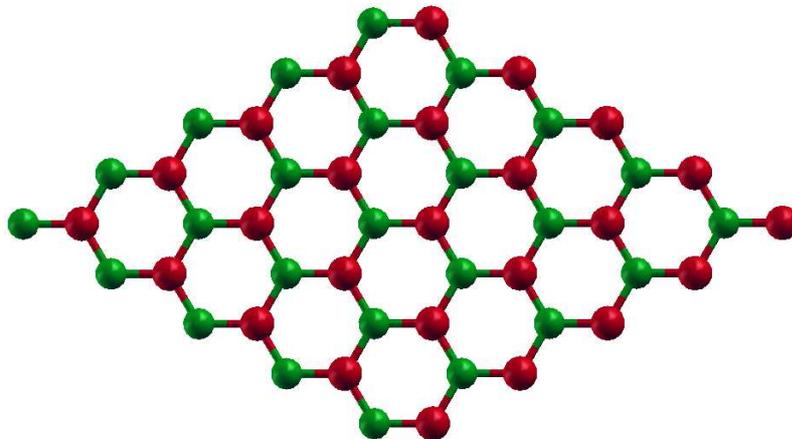


Figura 17 – Supercélula 5x5 do h-BP.

Os resultados obtidos na simulação do h-BP mostraram que o sistema exibe um

comportamento semicondutor, com um gap na energia de $\Delta E = 0.94eV$ que pode ser verificado na figura 18 e também, apresenta uma distância fósforo-boro de 1.85\AA . Ao longo do trabalho, até esse ponto, algumas estruturas também foram consideradas como semicondutores (DMBI, F4TCNQ e o Grafeno, como um caso especial dessa categoria). Materiais condutores (que conduzem eletricidade) e materiais isolantes (que não conduzem eletricidade) são mais popularmente conhecidos. O que seria, então, um material semicondutor? O que permite caracterizar um material como um semicondutor? Será proveitoso, então, definir esse conceito para que fique bem claro.

Materiais semicondutores podem ser entendidos como sólidos geralmente cristalinos de condutividade elétrica intermediária entre condutores e isolantes. De acordo com a Física do Estado Sólido, a condutividade elétrica se deve aos elétrons em bandas eletrônicas parcialmente cheias. A quantidade de energia necessária para retirar um elétron da banda de valência e transferi-lo para a banda de condução é o que determina se um sólido será um condutor, semicondutor ou isolante. Para um semicondutor, pela definição, esta energia (chamada de *Gap de Energia* ou simplesmente de *Gap*) é menor que $4.5eV$; para isolantes esta energia é bem acima desse valor. [67]

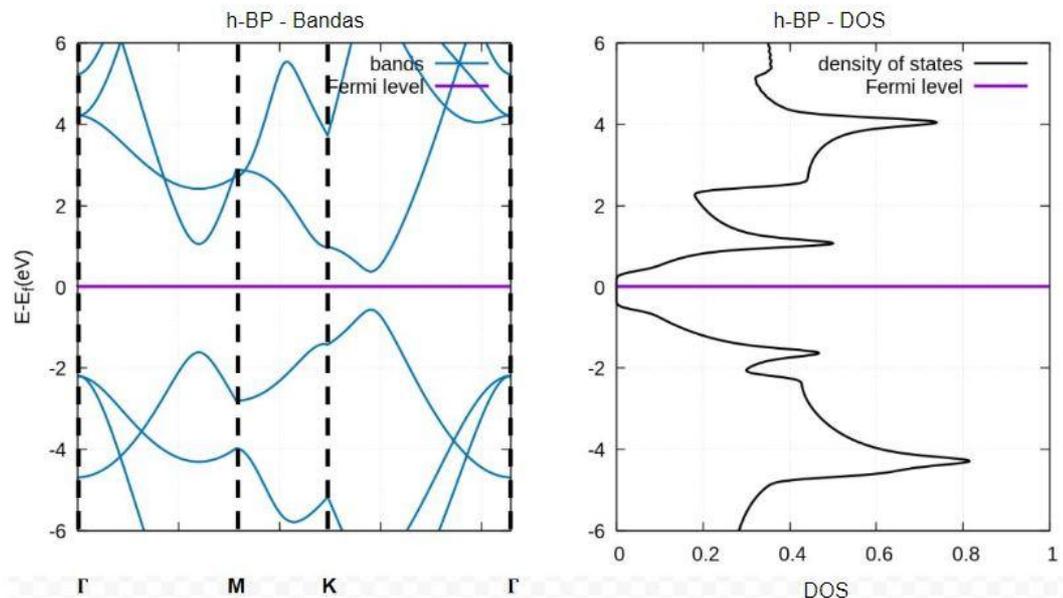


Figura 18 – (a) As bandas do h-BP com seus respectivos pontos-K e (b) a respectiva densidade de estados.

4.4 Estudos de adsorção

Nessa seção serão mostrados os estudos de adsorção realizados com as moléculas e os sistemas bidimensionais. A adsorção é uma propriedade físico-química que ocorre quando (no caso deste trabalho) a molécula (adsorvato) fica retida na superfície de um sólido (adsorvente) que, aqui, são o grafeno e o fosfeto de boro hexagonal. Os sistemas 2D mostrados aqui estão no formato 7×7 exceto quando/se indicado.

4.4.1 Grafeno+DMBI

Realizando a adsorção da molécula *DMBI* na supercélula 7×7 do Grafeno, como foi previsto em [31], é induzida no Grafeno uma característica metálica, e isso perceptível ao se observar que o ponto de Dirac foi deslocado para baixo do nível de Fermi. Os resultados das simulações podem ser verificados na figura 20, e tais resultados estão de acordo com o artigo utilizado como referência.

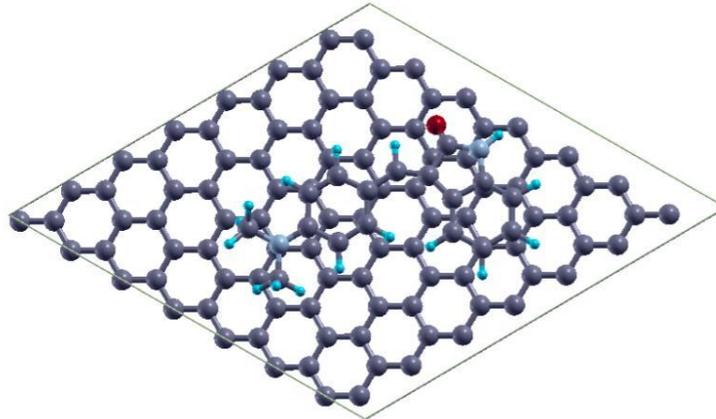


Figura 19 – Supercélula 7×7 do Grafeno com a molécula *DMBI* adsorvida.

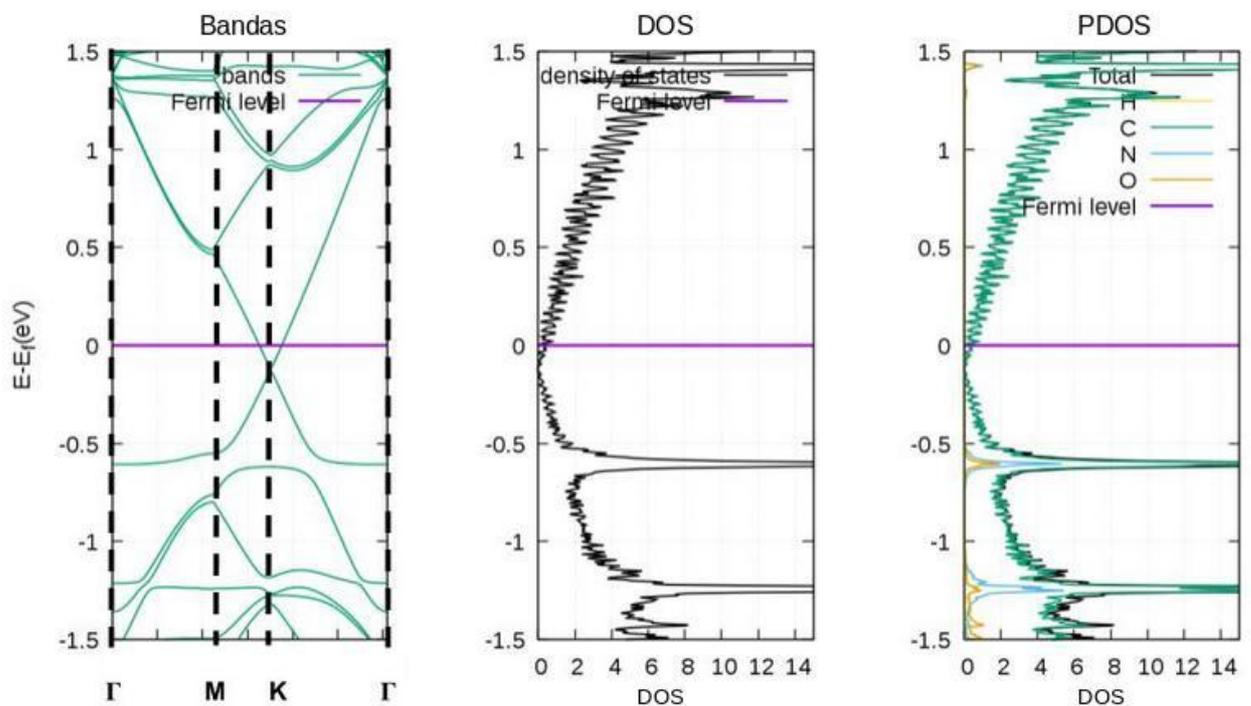


Figura 20 – Estrutura de Bandas do Grafeno com a *DMBI*, sua DOS total e sua DOS projetada com a contribuição de cada espécie atômica.

4.4.2 Grafeno+F4TCNQ

A molécula F4TCNQ é um excelente aceitador de elétrons e, em [27] pôde ser aplicada em metais de cunhagem, pois são esses sistemas interessantes como eletrodos em dispositivos optoeletrônicos orgânicos. Após mais essa motivação, no presente trabalho a intenção era reproduzir os resultados de [30], onde os autores, após investigar os efeitos de dopagem do tipo P da molécula na folha de grafeno, constatam que estrutura de bandas do sistema Grafeno+F4TCNQ sugere a transferência de 0.3 elétrons por molécula do estado eletrônico mais alto ocupado no grafeno para o estado eletrônico mais baixo desocupado da F4TCNQ. Os cálculos com o SIESTA confirmaram o que estava presente em [30], mostrando que a F4TCNQ parece transformar o Grafeno em um semimetal, pois uma das bandas toca sutilmente o nível de Fermi. Além disso, acima do nível de Fermi existe um estado que parece ser de responsabilidade da molécula adsorvida, e o que induz essa dedução é a contribuição de flúor e nitrogênio (elementos exclusivos da molécula) para esse estado. Esse resultado pode ser verificado na figura 22 a seguir:

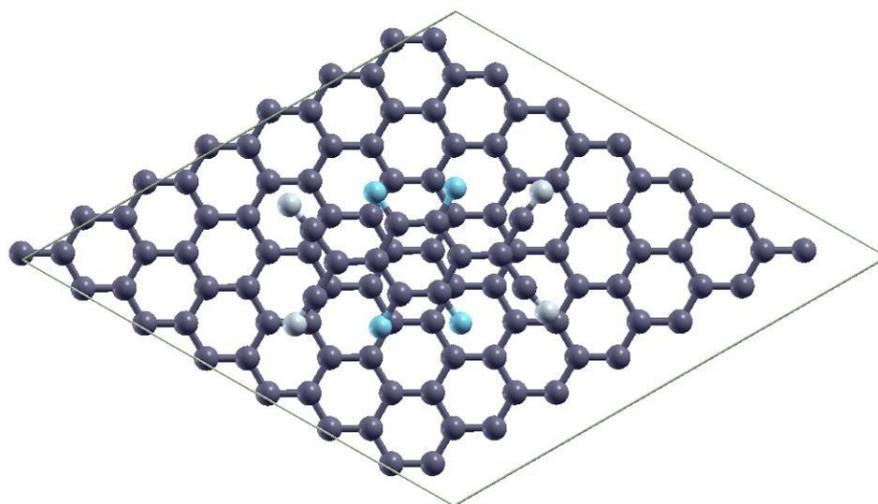


Figura 21 – Supercélula 7x7 do Grafeno com a molécula DMBI adsorvida.

4.4.3 Grafeno + F4TCNQ + DMBI

Como havia sido apresentado na seção 2, em [31] os autores realizaram uma adsorção dupla e foi notado que o comportamento metálico do Grafeno foi inibido. Os resultados obtidos na simulação desse sistema mostram que, quando a DMBI é adicionada ao sistema Grafeno+F4TCNQ, a banda de valência parece não mais tocar o nível de Fermi, fazendo com que não haja estados cruzando o mesmo, indicando assim, um comportamento semiconductor (nesse caso, de Gap indireto). Pode-se observar isso na figura 24 (e é válido compará-la com a figura 22 para que as mudanças sejam percebidas):

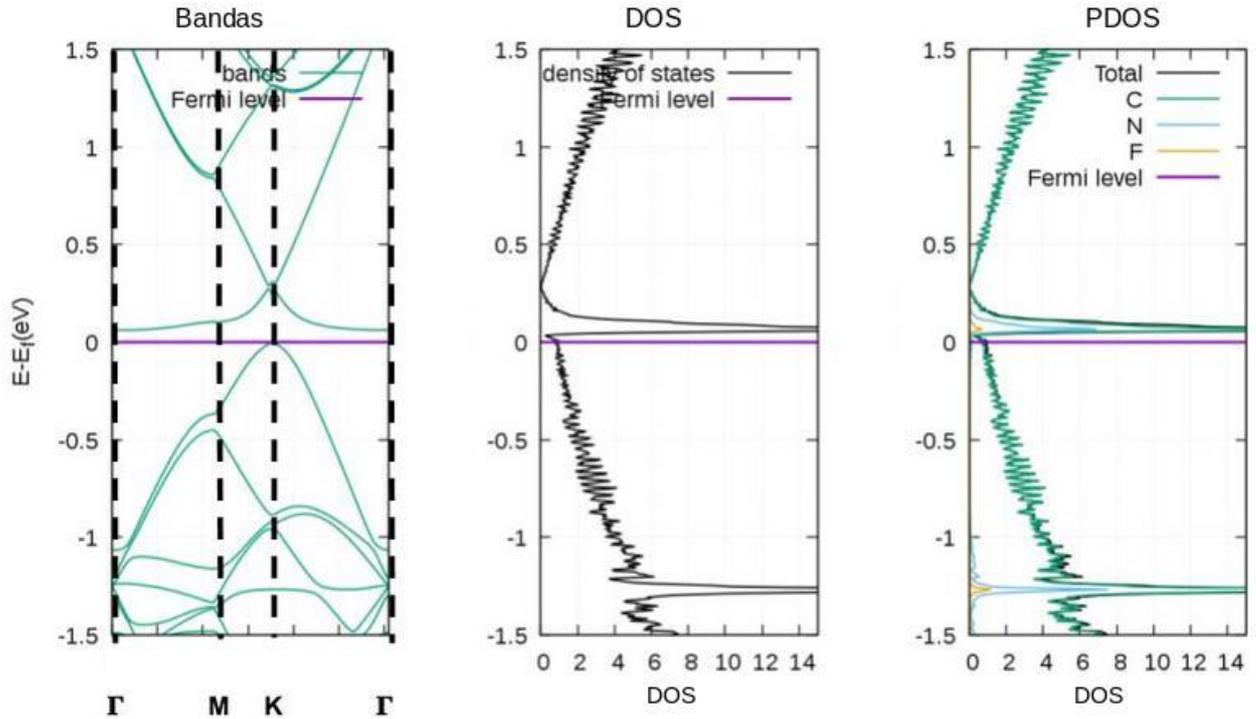


Figura 22 – Estrutura de Bandas do Grafeno com a F4TCNQ, sua DOS total e sua DOS projetada com a contribuição de cada espécie atômica.

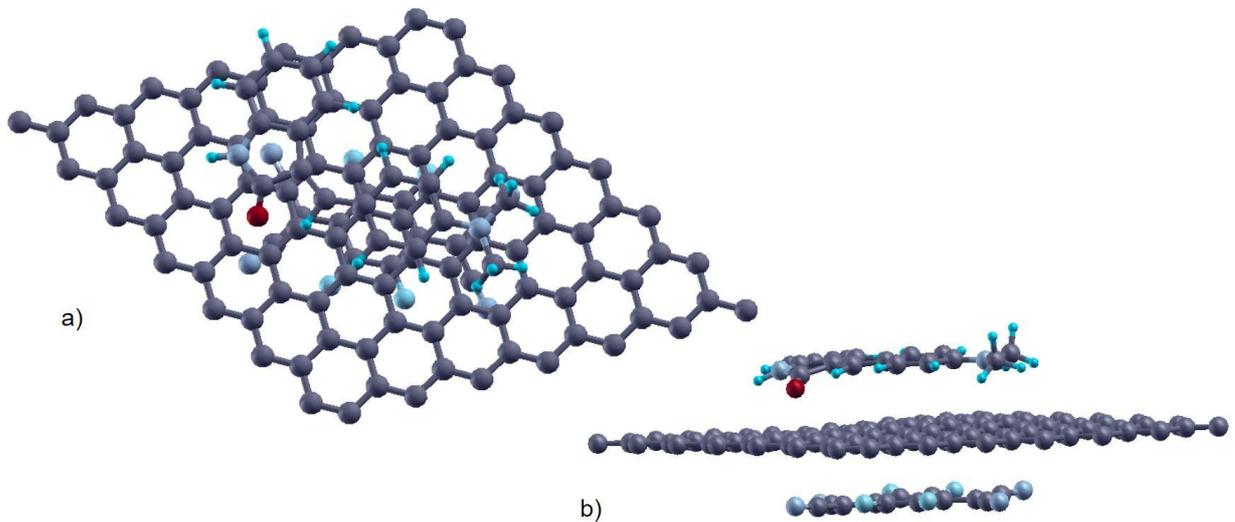


Figura 23 – Supercélula 7x7 do Grafeno com as moléculas DMBI e F4TCNQ adsorvidas.

4.4.4 h-BP+DMBI

Após os testes de verificação da qualidade do método, reproduzindo os resultados dos artigos citados anteriormente nas seções para o Grafeno, ele foi aplicado para o *fosfeto de boro hexagonal* (h-BP). Realizando a adsorção da DMBI no h-BP, verifica-se que a estrutura se mantém semicondutora como o h-BP original. No entanto, seu gap é deslocado para cima (na direção das energias positivas) e se observa um novo estado acima do nível de Fermi cuja principal contribuição é devido à molécula DMBI adsorvida sobre o h-BP,

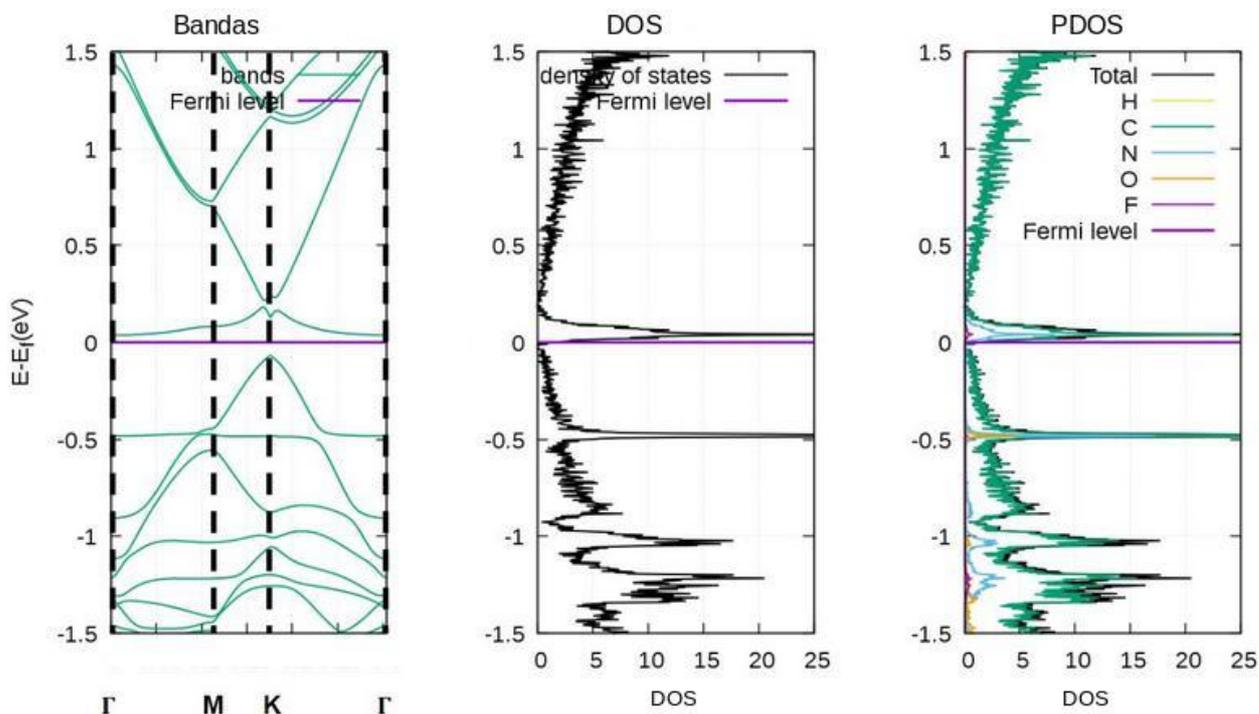


Figura 24 – Estrutura de Bandas do Grafeno com a DMBI e com a F4TCNQ, sua DOS total e sua DOS projetada com a contribuição de cada espécie atômica.

que pode ser afirmado verificando que na PDOS a maior contribuição para esse estado vem de átomos de carbono e que também aparece uma contribuição proveniente do átomo de oxigênio, e ambos são átomos exclusivos da molécula nesse sistema. A diferença de energia entre esse estado molecular e o estado ocupado mais alto do h-BP é de $\Delta E = 0.91 eV$. A figura 26 mostra como acontece:

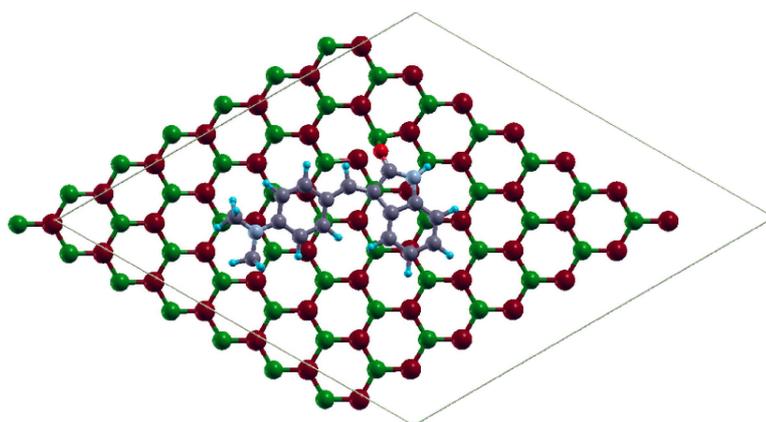


Figura 25 – Supercélula 7x7 do h-BP com a molécula DMBI adsorvida.

4.4.5 h-BP+F4TCNQ

Os cálculos de adsorção da F4TCNQ na folha de h-BP mostram que o gap de energia intrínseco do h-BP é deslocado novamente para cima (na direção das energias

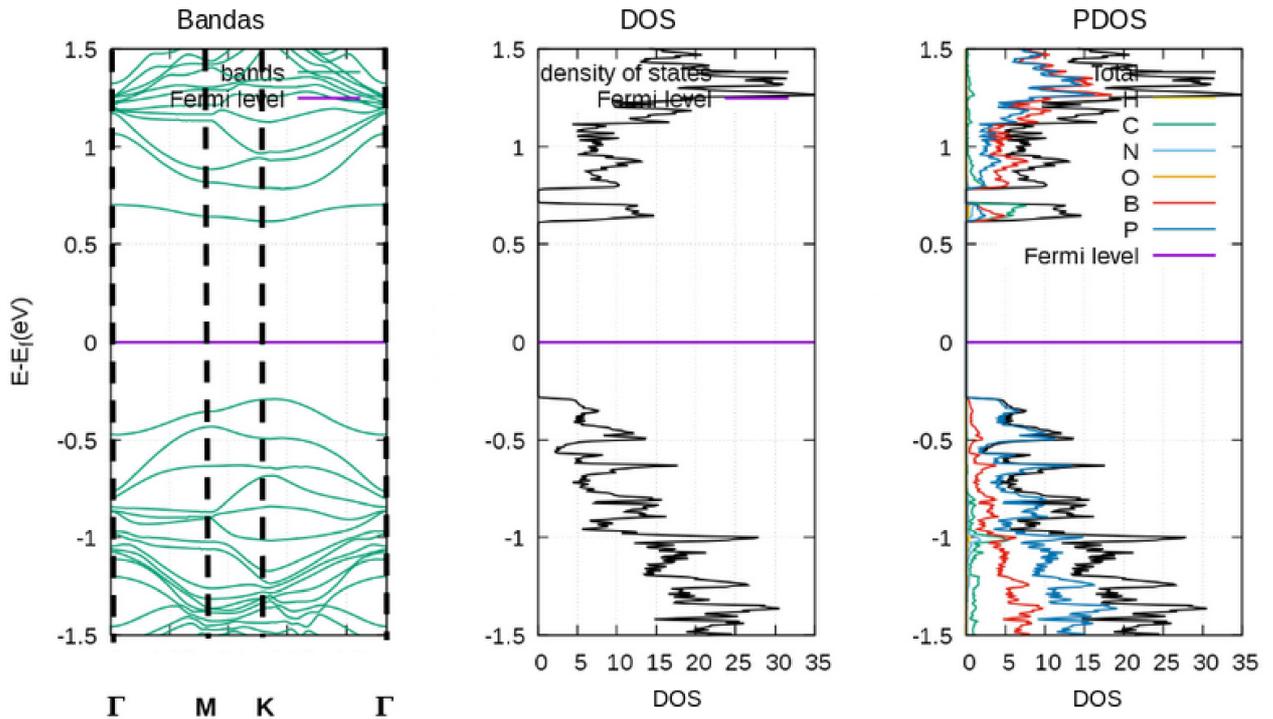


Figura 26 – Estrutura de Bandas do h-BP com a DMBI, sua DOS total e sua DOS projetada com a contribuição de cada espécie atômica.

positivas) e ocorre aqui, também, um novo estado de responsabilidade da molécula adsorvida sobre o h-BP. Entretanto, esse estado é bem mais "flat" do que o estado que apareceu na adsorção da DMBI, além de aparecer logo acima do nível de Fermi. Sobre estados "flat", é importante destacar alguns pontos. Segundo Deng et al. [68], a velocidade de grupo de elétrons é nula em bandas flat pois, sendo definida como $\vec{v} = 1/\hbar \vec{\nabla}_k E(\vec{k}_j)$ e sendo a energia uma constante, $\vec{v} = 0$. Zheng Liu et al. também falam em [69] que esse nível de energia altamente degenerado se torna palco para alcançar estados eletrônicos fortemente correlacionados, como magnetismo, supercondutividade e cristal de Wigner. A diferença de energia entre esse estado flat e o estado ocupado mais alto do h-BP é de $\Delta E = 0.07 eV$. A figura 28 mostra como acontece:

4.4.6 h-BP + F4TCNQ + DMBI

Na sequência foi investigado o que aconteceria se as duas moléculas estivessem presentes no sistema. Para a realização dessa simulação, foi preparada uma geometria inicial (apresentada na figura 29) num formato "sanduíche", ou seja, molécula+folha+molécula. Os cálculos realizados indicam que ocorre uma pequena abertura no gap que é natural do h-BP, e acontece a aparição de dois estados moleculares no interior desse gap. O estado que aparece logo acima do nível de Fermi provavelmente é de responsabilidade da molécula F4TCNQ, pois a PDOS indica contribuição de Flúor(F) nesse estado, enquanto que ela indica uma contribuição de Oxigênio(O) no estado que aparece mais acima, o que parece

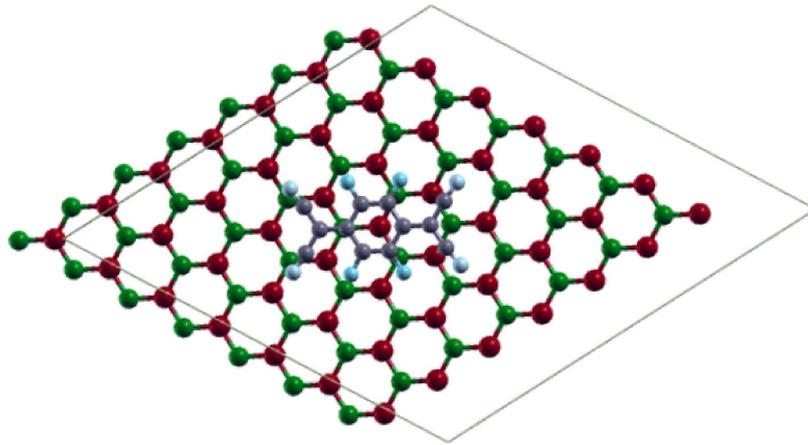


Figura 27 – Supercélula 7x7 do h-BP com a molécula F4TCNQ adsorvida.

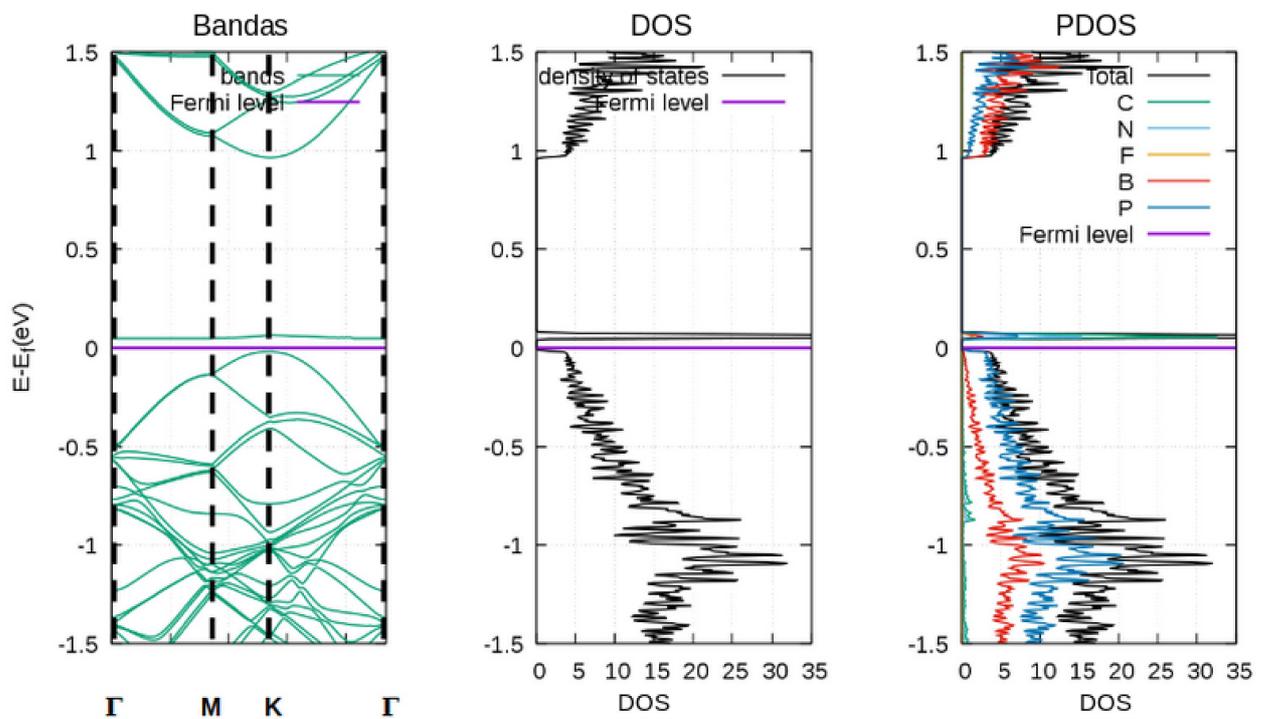


Figura 28 – Estrutura de Bandas do h-BP com a F4TCNQ, sua DOS total e sua DOS projetada com a contribuição de cada espécie atômica.

sugerir que o responsável por esse estado é a DMBI. A figura 30 mostra como acontece:

4.5 Análise de transferência de cargas

As moléculas DMBI e F4TCNQ possuem como características o fato de serem doadoras e aceitadoras de elétrons. A própria F4TCNQ é um dos dopantes tipo-P mais usados [26]. Tirando proveito dessa característica, foi realizado um estudo das cargas nos elementos que compõe o sistema. Essa verificação permite que seja analisado a transferência ou não-transferência de cargas, a direção da transferência (quem doa e quem

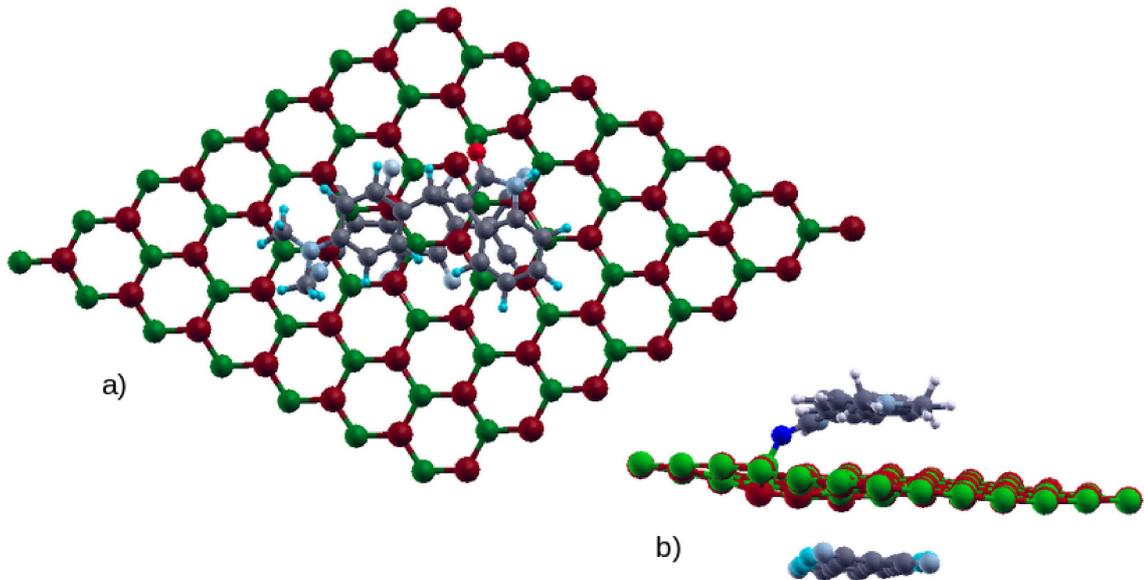


Figura 29 – Supercélula 7x7 do h-BP com as moléculas F4TCNQ e DMBI adsorvidas.

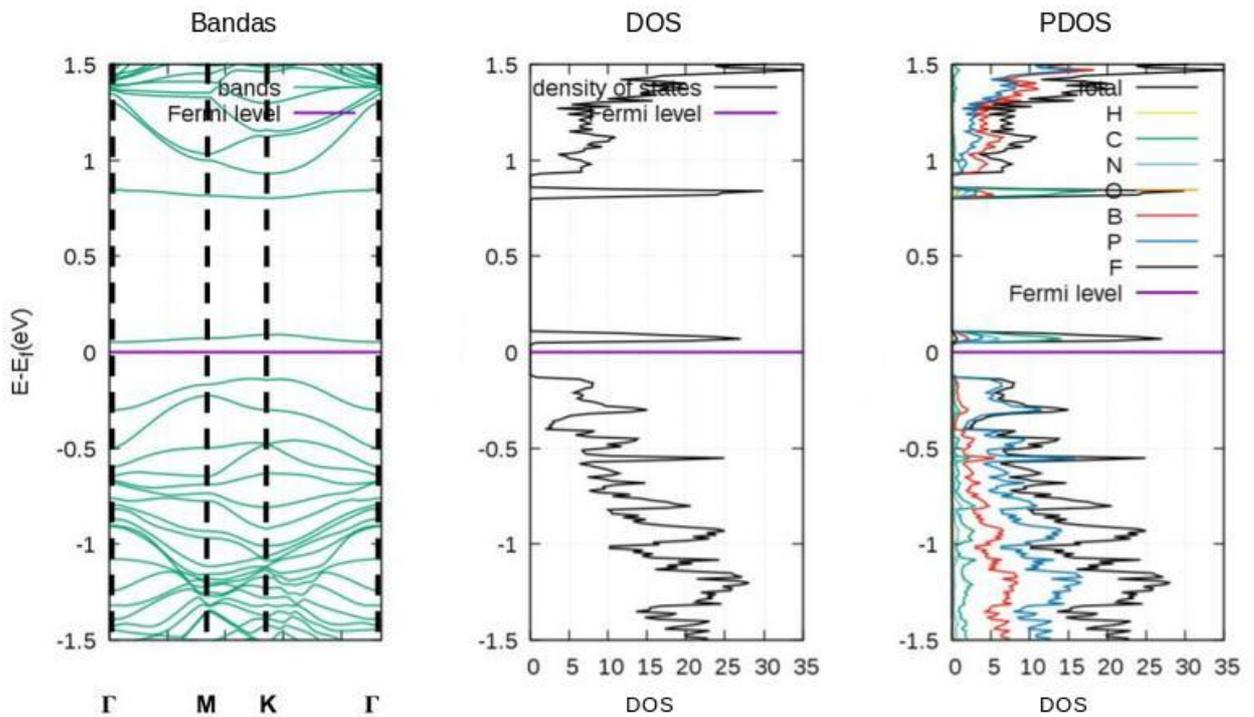


Figura 30 – Estrutura de Bandas do h-BP com as moléculas F4TCNQ e DMBI, sua DOS total e sua DOS projetada com a contribuição de cada espécie atômica.

recebe) e também a quantidade que foi transferida. Para a obtenção dos dados que foram utilizados na análise, foi utilizado o método Mulliken. As tabelas 2 e 3 mostram os "dados brutos" obtidos, e que serão utilizados para a construção da tabela 4 que permitirá a análise:

A subseção 4.6.1 trata de analisar a Tabela 4, gerada a partir dos dados das tabelas 2 e 3.

	Grafeno - 7x7	Grafeno-7x7 + DMBI	Grafeno-7x7 + F4TCNQ	Grafeno-7x7 + DMBI + F4TCNQ
Espécie	Carga (n° de elétrons)			
C_{graf}	392.005	392.018	391.667	391.699
C_{DMBI}	—	65.58	—	65.857
H_{DMBI}	—	20.102	—	19.94
N_{DMBI}	—	9.199	—	9.078
O_{DMBI}	—	5.103	—	5.049
C_{F4TCNQ}	—	—	49.568	49.646
F_{F4TCNQ}	—	—	27.442	27.329
N_{F4TCNQ}	—	—	19.318	19.399
Σ_{Total}	392.000	492.000	488.000	588.000

Tabela 2 – Cargas presentes em cada espécie atômica que compões os sistemas configurados com o Grafeno. A letra maior representa o elemento enquanto que o subscrito diz a qual estrutura ele pertence.

	h-BP - 7x7	h-BP-7x7 + DMBI	h-BP-7x7 + F4TCNQ	h-BP-7x7 + DMBI + F4TCNQ
Espécie	Carga (n° de elétrons)			
B_{h-BP}	169.137	169.164	168.852	169.104
P_{h-BP}	222.867	223.965	223.160	223.965
C_{DMBI}	—	65.035	—	65.035
H_{DMBI}	—	19.785	—	19.757
N_{DMBI}	—	9.107	—	9.111
O_{DMBI}	—	4.947	—	4.948
C_{F4TCNQ}	—	—	19.308	49.363
F_{F4TCNQ}	—	—	27.396	27.41
N_{F4TCNQ}	—	—	19.285	19.306
Σ_{Total}	392.000	492.000	488.000	588.000

Tabela 3 – Cargas presentes em cada espécie atômica que compões os sistemas configurados com o h-BP. A letra maior representa o elemento enquanto que o subscrito diz a qual estrutura ele pertence.

	DMBI adsorvida (Grafeno)	F4TCNQ adsorvida (Grafeno)	DMBI + F4TCNQ adsorvidas (Grafeno)	DMBI adsorvida (h-BP)	F4TCNQ adsorvida (h-BP)	DMBI + F4TCNQ adsorvidas (h-BP)
F4TCNQ (96)	—	96,3	96,4	—	96,0	96,1
DMBI (100)	100,0	—	99,9	98,8	—	98,8
Grafeno 7x7 (392)	392,0	391,7	391,7	—	—	—
h-BP 7x7 (392)	—	—	—	393,2	392,0	393,1
Σ_{Total}	492	488	588	492	488	588

Tabela 4 – Tabela gerada a partir dos dados das tabelas 2 e 3. Os traços significam que aquela estrutura não está presente no sistema analisado.

4.5.1 Análise da Tabela 4

A primeira coluna (que está em negrito) apresenta as estruturas periódicas (h-BP e Grafeno) e as simuladas no vácuo (DMBI e F4TCNQ), juntamente com a sua carga original. As colunas seguintes apresentam os sistemas simulados com as cargas que as estruturas que os compõe (localizadas na coluna em negrito à esquerda) apresentam nessa determinada configuração do sistema. Com finalidade de facilitar leitura e interpretação da tabela 4, serão discutidas individualmente cada uma das estruturas, destacando o que ocorre em relação à transferência de carga em cada uma delas.

- **DMBI adsorvida (Grafeno)**

Aqui, as simulações dizem que a molécula DMBI mantém sua carga original assim como o Grafeno 7x7. Não há transferência de carga nessa configuração.

- **F4TCNQ adsorvida (Grafeno)**

Já nessa configuração do Grafeno, as simulações dizem que a molécula F4TCNQ aceita 0.3 elétrons que vêm do Grafeno, que passa a ter 391.7 de carga. Esse resultado concorda com o que é dito em [30].

- **DMBI e F4TCNQ adsorvidas (Grafeno)**

Ao adsorver as duas moléculas de uma só vez na configuração *molécula+folha+molécula*, como era dito em [31], o Grafeno se comporta como um meio que transfere elétrons da DMBI pra F4TCNQ, sem que as moléculas estejam em contato direto. Isso é concluído ao perceber que a F4TCNQ está com mais carga (96.4 elétrons) que na configuração anterior (96.3 elétrons), e que a DMBI está com a carga ligeiramente menor (99.9 elétrons) que na primeira configuração (100 elétrons).

- **DMBI adsorvida (h-BP)**

Diferentemente do caso do Grafeno, aqui *ocorre* transferência de carga. Nesse caso, a DMBI transfere 1,2 elétrons para a folha de h-BP, fazendo com que a DMBI passe a ter uma carga de 98,8 elétrons enquanto que a folha de h-BP passa a ter uma carga de 392, 2.

- **F4TCNQ adsorvida(h-BP)**

As simulações indicaram que, nessa configuração, não ocorre transferência de carga. A molécula F4TCNQ mantém sua carga original, assim como o h-BP.

- **DMBI e F4TCNQ adsorvidas (h-BP)**

Aqui acontece algo semelhante ao caso com Grafeno. A DMBI continua perdendo 1.2 elétrons para a folha de h-BP, no entanto, desses 1.2 que vão para a folha de h-BP, 0.1 são transferidos para a F4TCNQ (que previamente não trocava cargas com a folha) fazendo-a ficar com uma carga de 96.1 elétrons.

4.6 Tabela de Gaps e detalhes sobre as Bandas

Nesta seção é feito um compilado com informações relevantes sobre as estruturas apresentadas anteriormente. Primeiramente, as figuras 31 e 32 apresentam novamente as estruturas de bandas dos sistemas simulados no presente trabalho. Essas imagens destacam alguns pontos importantes, como os VBM (*Valence Band Maximum*) e CBM(*Conduction Band Minimum*), usados para calcular o Gap de Energia (ΔE) das estruturas.

Começando pela figura 31, que trata das estruturas construídas a partir do Grafeno-7x7, a primeira estrutura de bandas representa o sistema Grafeno+DMBI. Esse sistema

apresentou um comportamento metálico através do deslocamento do ponto de Dirac para baixo do nível de Fermi. A segunda imagem diz respeito ao sistema Grafeno+F4TCNQ. Ao se observar a figura, percebe-se que os pontos VBM e CBM não estão no mesmo ponto-K, tratando-se de um Gap de $0.06 eV$ indireto. No entanto, a banda de valência toca o nível de Fermi de maneira sutil, indicando um comportamento metálico (ou até semimetálico, devido à sutileza com que toca o nível de Fermi). Uma situação muito parecida acontece com a terceira imagem, representando o sistema Grafeno+DMBI+F4TCNQ. Nela, também existe o Gap de Energia indireto, nesse caso, de $0.11 eV$. Aqui, no entanto, a banda de valência não toca o nível de Fermi, o que indica que o sistema tem um comportamento semicondutor.

Seguindo, tem-se a figura 32 que representa os sistemas montados com o h-BP. A primeira imagem, representando o sistema h-BP+DMBI, mostra através dos pontos A e B que este sistema possui caráter semicondutor. A e B, nessa imagem, representam os pontos VBM e CBM, usados para calcular o Gap de $0.910eV$ desse sistema. A imagem do meio representa o sistema h-BP+F4TCNQ. Esse sistema, de comportamento semicondutor, apresenta um Gap de Energia indireto de $0.074eV$, e seus pontos VBM e CBM, usados para o cálculo do Gap, estão marcados em vermelho. Por último, tem-se na terceira imagem a estrutura de bandas dos sistema h-BP+DMBI+F4TCNQ. Este sistema apresenta um comportamento parecido com o anterior, no entanto, com um Gap (também indireto) maior, de $0.19eV$.

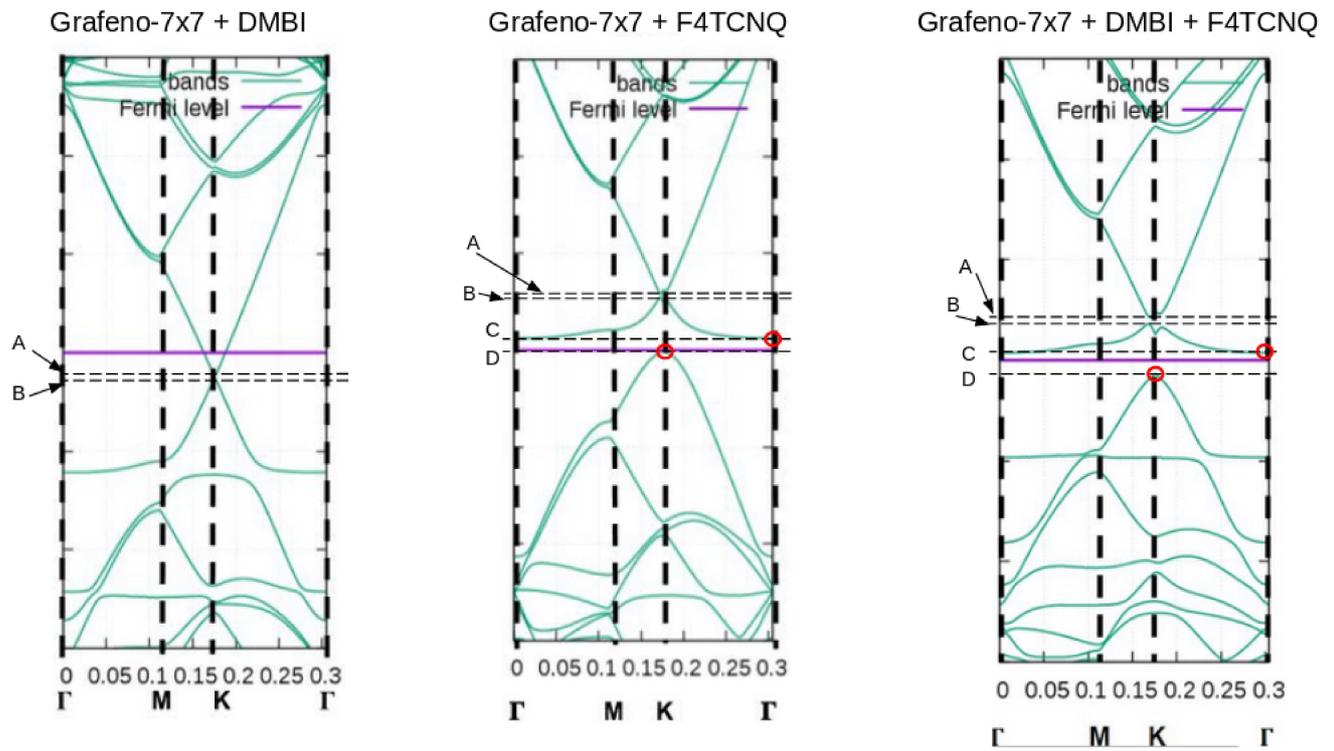


Figura 31 – Bandas das estruturas construídas a partir do Grafeno. Os pontos destacados são discutidos na tabela 6

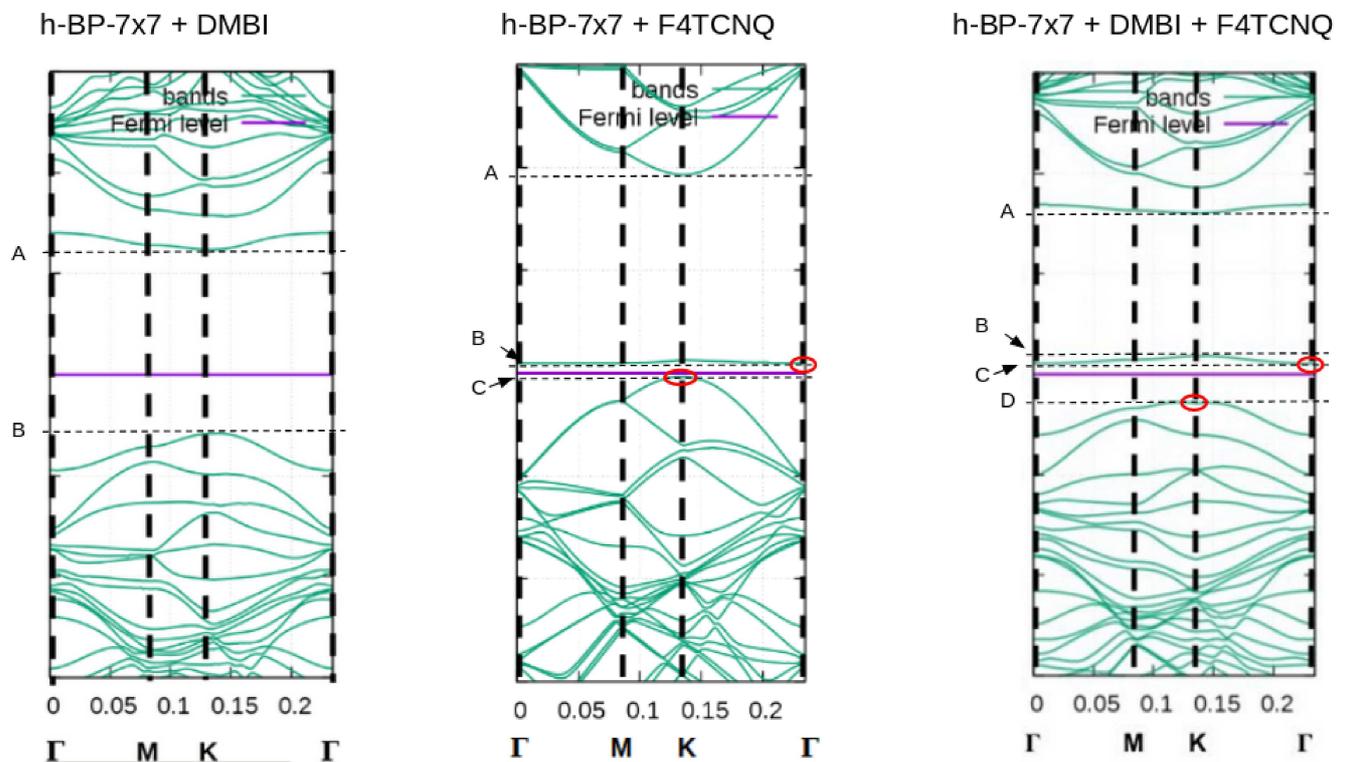


Figura 32 – Bandas das estruturas construídas a partir do h-BP. Os pontos destacados são discutidos na tabela 6

Energias em eV \rightarrow	E_A	E_B	E_C	E_D	$E_A - E_B$	$E_B - E_C$	$E_C - E_D$	E_{Fermi}
Graph+DMBI	-3.133 (CBM)	-3.148 (VBM)	—	—	0.015	—	—	-3.0169
Graph+F4TCNQ	-3.223	-3.241	-3.450 (CBM)	-3.514 (VBM)	0.018	—	0.064	-3.5107
Graph+DMBI+F4TCNQ	-3.225	-3.259	-3.400 (CBM)	-3.511 (VBM)	0.034	—	0.111	-3.4420
h-BP+DMBI	-2.906 (CBM)	-3.816 (VBM)	—	—	0.910	—	—	-3.5240
h-BP+F4TCNQ	-2.994	-3.909 (CBM)	-3.983 (VBM)	—	0.915	0.074	—	-3.9609
h-BP+DMBI+F4TCNQ	-2.910	-3.623	-3.664 (CBM)	-3.854 (VBM)	0.713	—	0.19	-3.7150
DMBI(mol)	-0.73 (LUMO)	-2.97 (HOMO)	—	—	2.24	—	—	-2.5980
F4TCNQ(mol)	-4.227 (LUMO)	-5.556 (HOMO)	—	—	1.329	—	—	-4.8880

Tabela 5 – Aqui pode-se ver de maneira organizada as Energias dos pontos A, B, C e D marcados nas estruturas de bandas dos sistemas mencionados nas figuras 31 e 32, mas também os pontos HOMO e LUMO das moléculas estudadas ao longo do projeto. Além disso, estão marcados os pontos mais altos da banda de valência (VBM) e os pontos mais baixos das bandas de condução (CBM). A última coluna fornece o nível de Fermi dessas estruturas.

A tabela 5 condensa e detalha as informações das imagens 31 e 32, indicando a energia dos pontos marcados nas estruturas de banda, mostrando quais deles são os VBM e quais são os CBM (usados para cálculo do Gap), bem como os HOMO e LUMO referentes às moléculas DMBI e F4TCNQ. A partir das informações presentes na tabela 5, foi montada uma outra tabela (tabela 6) com os valores dos Gaps de Energia para as estruturas, quando semicondutoras ou isolantes. Vale lembrar que, para uma estrutura ser condutora, é necessário que possua estados no nível de Fermi. Olhando para as figuras 31 e 32 que são estruturas de bandas, um condutor é acusado quando existem bandas cruzando o nível de Fermi.

	Gap de Energia ΔE(eV)
Grafeno u.c.	0
Grafeno 7x7 + DMBI	0
Grafeno 7x7 + F4TCNQ	0.06
Grafeno 7x7 + DMBI + F4TCNQ	0.11
h-BP u.c.	0.93
h-BP 7x7 + DMBI	0.91
h-BP 7x7 + F4TCNQ	0.07
h-BP 7x7 + DMBI + F4TCNQ	0.19
DMBI	2.24
F4TCNQ	1.33

Tabela 6 – Estruturas simuladas e seus respectivos Gaps de Energia.

5 CONCLUSÃO

Para a realização deste trabalho, foi utilizado o software chamado SIESTA, que tem como finalidade resolver as equações de Kohn-Sham da DFT. O mesmo se mostrou bastante satisfatório: é de fácil utilização, possui um manual completo e autoexplicativo com exemplos e, principalmente, seus resultados coincidiram com os dos artigos que precisaram ser reproduzidos durante o projeto, mesmo com os pseudopotenciais utilizados tendo sido gerados do zero com a aproximação relativística (utilizando-se o programa ATOM que vem no SIESTA 2.0) e não obtidos do *vault* (depósito) no site do SIESTA. Fez-se necessária a utilização de pseudopotenciais com a aproximação relativística pois, supercélulas de h-BP maiores que 3x3, não era possível encontrar um mínimo da energia e, com isso, a estrutura não relaxava. Os pseudopotenciais com aproximação relativística, então, foram a solução para esse problema, permitindo a utilização de supercélulas maiores de h-BP. Tendo como foco os materiais, o presente trabalho permitiu avaliar as propriedades do h-BP, o material proposto, e compará-las com as propriedades do Grafeno. O h-BP apresenta um comportamento semicondutor com um gap de energia de 0.93 eV, segundo as simulações, diferentemente do Grafeno que não possui gap. É uma estrutura planar e hexagonal como o Grafeno e possui parâmetros de rede maior, aproximadamente 1.85Å. No processo de adsorção das moléculas F4TCNQ e DMBI, o h-BP continua como um semicondutor. Para o caso da DMBI, é possível notar um novo estado, de responsabilidade da molécula, e o gap é diminuído para 0.91 eV. Com a F4TCNQ, um estado quase *flat* (fino, achatado) se situa logo acima do nível de Fermi, fazendo com que o gap desse sistema seja consideravelmente menor que o do h-BP puro, com o valor de 0.07 eV. Fazendo a análise da transferência de cargas, foi possível verificar que o h-BP se comportou de maneira "contrária" ao resultado já conhecido para o Grafeno: o Grafeno troca cargas com a F4TCNQ e não troca com a DMBI, enquanto que o h-BP troca com a DMBI e não troca com a F4TCNQ. Na adsorção dupla, o Grafeno e o h-BP funcionam de maneira similar, atuando como um meio que transfere elétrons de uma molécula para a outra. Finalmente, pode-se concluir que o h-BP é um material promissor e um forte candidato à aplicações nanoeletrônicas. Apesar de ter algumas características em comum com o Grafeno, possui propriedades bem diferentes e, portanto, talvez tenha sua oportunidade de brilhar como protagonista no futuro.

APÊNDICE A – DFT e Fundamentos Teóricos

Este Apêndice fala sobre a teoria da DFT, que é o modelo matemático utilizado nas simulações que foram apresentadas no corpo principal deste trabalho. O conteúdo aqui apresentado foi retirado de [70] e [37].

A.1 O que é DFT?

A DFT (Density Functional Theory)[71, 70] é um método computacional que modela a mecânica quântica, muito utilizado em física, química e ciência dos materiais para investigar a estrutura eletrônica de sistemas de muitos corpos (átomos, moléculas, etc), por exemplo, para realizar cálculos da energia de ionização e análise da teoria de bandas.

Como exemplo, pode-se obter as propriedades de um sistema de muitos elétrons usando *funcionais* (i.e.,funções de outras funções), nesse caso, usa-se a *densidade eletrônica* ao invés da função de onda. Ao invés de extrair a informação da função de onda, como normalmente é feito na mecânica quântica, a DFT extrai toda a informação necessária da *densidade eletrônica*

Essa teoria tem sido muito popular para cálculos em física do estado sólido desde os anos 1970. Em muitos casos os resultados de cálculos em DFT para sistemas de estado sólido concordam satisfatoriamente com dados experimentais. Além disto, os custos computacionais são relativamente baixos quando comparados a métodos tradicionais os quais são baseados sobre as complicadas funções de onda de muitos elétrons, tais como a teoria de Hartree-Fock e suas descendentes. Contudo, a DFT não foi considerada um método preciso o suficiente para cálculos em química quântica até os anos 1990, quando as aproximações usados na teoria foram grandemente refinadas para obter modelagens de trocas e correlações de interações. Hoje, ela é um método guia para cálculos de estruturas eletrônicas em química e física do estado sólido.

Apesar das melhorias em DFT, existem ainda dificuldades em usar a teoria do funcional da densidade para adequadamente descrever interações intermoleculares, especialmente (a dispersão de) forças de van der Waals; excitações de transferência de cargas; estados de transição; energia potencial global de superfícies e alguns outros sistemas fortemente correlacionados; e em seus cálculos do gap de energia em semicondutores. Este pobre tratamento da dispersão torna a DFT imprópria (pelo menos quando usada sozinha) para tratamento de sistemas os quais são dominados por dispersão (e.g., átomos de gás nobre interagindo) ou onde a dispersão compete significativamente com outros efeitos (e.g. em biomoléculas). O desenvolvimento de novos métodos em DFT projetados

para ultrapassar este problema, por alterações do funcional ou pela inclusão de termos adicionais, é um tópico de pesquisa atual.

A.2 Breve introdução à Mecânica Quântica para muitos corpos

A equação de Schrödinger independente do tempo pode ser aplicada para sistemas que contêm muitos átomos, tais como moléculas, sólidos ou superfícies. Considerando um sistema composto por N elétrons e M núcleos, tem-se que

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r},\mathbf{R}), \quad (\text{A.1})$$

onde \hat{H} é o operador *Hamiltoniano* total não relativístico e ψ é a função de estados do sistema. Aqui, $\mathbf{r} = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ e $\mathbf{R} = (R_1, R_2, \dots, R_M)$ são as coordenadas dos *elétrons* e dos *núcleos* respectivamente. A expressão do Hamiltoniano em unidades atômicas é

$$\hat{H} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (\text{A.2})$$

Que pode ser abreviada como

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (\text{A.3})$$

Onde:

- \hat{T}_N é o operador de *energia cinética nuclear*
- M_A é a massa do núcleo A
- \hat{T}_e é o operador de *energia cinética eletrônica*
- \hat{V}_{Ne} é o operador referente à atração elétron-núcleo
- Z_A é a carga do núcleo A
- \hat{V}_e é o operador da *energia potencial repulsiva elétron-elétron*
- \hat{V}_N é o operador de *energia potencial repulsiva núcleo-núcleo*

Quando pretende-se estudar sistemas tais como moléculas e cristais, se torna necessária a separação dos movimentos dos núcleos e dos átomos. Tal aproximação, fisicamente falando, considera a diferença entre as massas dos elétrons e dos núcleos e, portanto, pode-se presumir que os núcleos se movem bem mais lentamente que os

elétrons. Outra maneira de interpretar essa questão é percebendo que a escala temporal dos núcleos e dos elétrons é diferente, devido à diferença de massa. Então, a partir daqui será considerado, para todos os sistemas, que os elétrons se movem enquanto os núcleos estão parados (com muita boa aproximação). Essa suposição de que os núcleos aparentam estar "parados" para os elétrons é chama-da de *aproximação de Born-Oppenheimer*.

A.3 Separação de Born-Oppenheimer

A hipótese básica da separação de Born-Oppenheimer é que a razão entre as massas do elétron e do núcleo (m_e/m_N) é tão pequena, que os núcleos não acompanham a rápida mudança dos elétrons e podem ser considerados fixos [72].

O termo de *energia cinética nuclear* nas equações (A.2) e (A.3), dado por \hat{T}_N é muito menor que os outros termos, já que aproximamos as massas dos núcleos $M_a \rightarrow \infty$. Teremos então que

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \rightarrow \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N = \hat{H}_T \quad (\text{A.4})$$

De modo que o hamiltoniano total agora é

$$\hat{H}_T = \hat{H}_{\text{eletronico}} + \hat{V}_N, \quad (\text{A.5})$$

onde

$$\hat{H}_{\text{ele}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e \quad (\text{A.6})$$

é denominado *hamiltoniano eletrônico*.

Uma propriedade de \hat{H}_{ele} é

$$[\hat{H}_{\text{ele}}, \mathbf{R}] = 0. \quad (\text{A.7})$$

Isso significa que \hat{H}_{ele} e \mathbf{R} podem ser diagonalizados simultaneamente e, assim, os autovalores do hamiltoniano eletrônico podem ser determinados para algumas posições nucleares dadas por \mathbf{R} por meio de

$$\hat{H}_{\text{ele}}\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon_m(\mathbf{R})\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (\text{A.8})$$

onde $\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é a função de estado eletrônica e $\epsilon_m(\mathbf{R})$ a respectiva energia eletrônica. A energia total $E_m(\mathbf{R})$, que é o autovalor de \hat{H}_T para a molécula com núcleos fixos, deve incluir a constante de repulsão nuclear e, portanto,

$$E_m(\mathbf{R}) = \epsilon_m(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (\text{A.9})$$

Vale a pena ressaltar que a função de estado eletrônica e sua respectiva energia dependem parametricamente de \mathbf{R} (posição do núcleo). Por isso, é possível expandir, usando o

conjunto completo das autofunções de \hat{H}_{ele} , a função de estado eletrônica completa por meio de

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (\text{A.10})$$

com $\phi_m(\mathbf{R})$ sendo os coeficientes da expansão que dependem explicitamente de \mathbf{R} .

Definindo agora,

$$C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) = \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} (X_{nm}^{(A)} \nabla_A + Y_{nm}^{(A)}) \quad (\text{A.11})$$

onde

$$X_{nm}^{(A)} = \int \chi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_A \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^3r \quad (\text{A.12})$$

e

$$Y_{nm}^{(A)} = \int \chi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_A^2 \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^3r \quad (\text{A.13})$$

Com essas definições pode-se substituir (A.10) em (A.1) e, lembrando de (A.6), tem-se

$$\left(- \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \hat{H}_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \right) \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (\text{A.14})$$

A seguir, usando (A.8) e (A.9) com algumas manipulações, multiplicando por $\chi_m^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, integrando-a nas coordenadas eletrônicas, e usando as definições acima, obtém-se

$$\left(- \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_n(\mathbf{R}) \right) \phi_n(\mathbf{R}) = E \phi_n(\mathbf{R}) + \sum_m C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) \phi_m(\mathbf{R}). \quad (\text{A.15})$$

Quando todos os C_{nm} forem desprezíveis, surgirá a equação de Schrödinger independente do tempo para o movimento dos núcleos na molécula, ou seja,

$$\hat{H}_{nucleo} \phi_n(\mathbf{R}) = E \phi_n(\mathbf{R}) \quad (\text{A.16})$$

com

$$\hat{H}_{nucleo} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_n(\mathbf{R}) \quad (\text{A.17})$$

onde o primeiro termo da soma é o \hat{T}_N , e $E_n(\mathbf{R})$ representa um potencial efetivo obtido a partir da solução do problema eletrônico (equação A.8). Solucionando tal problema, é possível obter $E_n(\mathbf{R})$, que consiste no potencial para o movimento nuclear e define, para todo \mathbf{R} , a superfície de energia potencial. Os elementos fora da diagonal X_{nm} e Y_{nm} são chamados de *termos de acoplamentos não adiabáticos* enquanto que os elementos diagonais da matriz $\bar{Y} = [Y_{nm}]$ são denominados adiabáticos. Note que para um conjunto de funções eletrônicas reais, a matriz $\bar{X} = [X_{nm}]$ é anti-simétrica e daí segue $X_{nn} = 0$. A equação (A.15) pode ser reescrita como

$$\left(- \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_n(\mathbf{R}) - C_{nn}(\mathbf{R}, \nabla) \right) \phi_n(\mathbf{R}) = E \phi_n(\mathbf{R}) + \sum_{m \neq n} C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) \phi_m(\mathbf{R}), \quad (\text{A.18})$$

onde se considera como *potencial efetivo para os núcleos*

$$V_{ef}(\mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) - C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla). \quad (\text{A.19})$$

A equação (A.15) possibilita determinar os estados relativos ao movimento dos núcleos atômicos no contexto da separação de Born-Oppenheimer. Agora, o próximo passo é discutir a aproximação de Born-Oppenheimer.

A.4 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação adiabática considera os termos não adiabáticos X_{nm} e Y_{nm} (com $m \neq n$) nulos e o potencial efetivo dado por (A.19). É o que acontece se no lugar da equação (A.10), a relação considerada for

$$\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \phi_n(\mathbf{R})\chi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (\text{A.20})$$

Na formulação original de Born-Oppenheimer, admite-se que todos os elementos X_{nm} e Y_{nm} são nulos, o que resulta, para o potencial efetivo de (A.19),

$$V_{ef}(\mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) \quad (\text{A.21})$$

A imposição da equação (A.20) e o uso do potencial (A.21) representa a *aproximação Born-Oppenheimer*, e tem como consequência a separação da equação de Schrödinger (equação A.1) em: (i) uma equação eletrônica (equação A.8); (ii) e uma equação para o movimento nuclear (equação A.16). Mas, o movimento nuclear ocorre em um potencial efetivo que é a energia eletrônica $E_m(R)$. Ou seja,

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_N]\chi_\mu(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_\mu(\mathbf{R})\chi_\mu(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (\text{A.22})$$

e também,

$$[\hat{T}_N + E_\mu(\mathbf{R})]\phi_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = E_{\mu\nu}\phi_{\mu\nu}(\mathbf{R}). \quad (\text{A.23})$$

Os C_{nm} dados pela equação (A.11) são termos que acoplam diferentes estados eletrônicos, e sua análise permite determinar as condições de validade para a aproximação de Born-Oppenheimer. A princípio, ela é válida quando $C_{nm} \approx 0$ (forte acoplamento). O cruzamento entre curvas de potencial é um exemplo típico que leva a forte acoplamento. Até este ponto, foi construída uma bagagem teórica para estudar e descrever (com algum grau de aproximação) problemas de muitos corpos. Agora, serão discutidos sistemas que possuem muitos elétrons e que podem ser retratados por algumas teorias famosas como por exemplo a de Hartree-Fock, que transforma o problema de N corpos em N problemas de um corpo e a função de onda total Ψ depende das coordenadas dos N elétrons. No entanto, o formalismo da DFT é que será o foco. Sua característica principal é possuir como quantidade fundamental a *densidade eletrônica total* $\rho(r)$. Ou seja, a equação de Schrödinger de N elétrons com a função de onda de $3N$ variáveis (sem contar o spin) pode ser escrita como uma equação de $\rho(r)$ com apenas 3 variáveis.

A.5 Relação de Thomas-Fermi

Antes de discutir a DFT, é conveniente fazer um breve resumo de sua história, onde se nota quais trabalhos anteriores foram decisivos para a formulação HK (Hohenberg e Kohn). Os primeiros trabalhos foram publicados de maneira independente por Thomas (1927) e Fermi (1928), originando a "aproximação de Thomas-Fermi"(TF). O trabalho de Thomas era baseado em quatro hipóteses:

- Correções relativísticas são desprezíveis;
- No átomo há um campo efetivo dado por um potencial v , dependendo somente da distância r dos núcleos de carga nuclear Ze , tal que

$$v \rightarrow 0 ; r \rightarrow \infty$$

$$vr \rightarrow Ze ; r \rightarrow 0$$

- Os elétrons estão distribuídos uniformemente num espaço de fase de dimensão seis. Cada par de elétrons ocupa um volume h^3 , sendo h a constante de Planck;
- O potencial v é por si mesmo, determinado pela carga nuclear e sua distribuição eletrônica;

Seja um gás de elétrons livres confinados numa caixa cúbica de lado $L = V^{1/3}$ ou volume V . No caso do elétron livre, a solução da equação de Schrödinger é dada pelas ondas planas

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{A.24})$$

com energia dada por

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (\text{A.25})$$

Impondo as condições de contorno

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1 \quad (\text{A.26})$$

Obtém-se então $k_x = n_x 2\pi/L$, $k_y = n_y 2\pi/L$ e $k_z = n_z 2\pi/L$, com os "n" inteiros. Então, os vetores de onda permitidos são aqueles que no espaço dos \mathbf{k} são dados por múltiplos de $2\pi/L$. Cada ponto \mathbf{k} ocupa um volume dado por

$$\Omega_{\mathbf{k}} = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3, \quad (\text{A.27})$$

e o volume total é dado por uma esfera de raio k_F (os elétrons mais energéticos)

$$\Omega_t = \frac{4}{3} \pi k_F^3 \quad (\text{A.28})$$

Com isso, para o número total de elétrons (N), e considerando que cada estado \mathbf{k} possua elétrons com *spin* α e *spin* β , teremos

$$N = 2 \frac{\Omega_t}{\Omega_k} = \frac{k_F^3 V}{3\pi^2}. \quad (\text{A.29})$$

Desse modo, a densidade eletrônica será dada por

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (\text{A.30})$$

No modelo de Thomas-Fermi, obtém-se v e ρ via equação de Poisson:

$$\nabla^2 v(\mathbf{r}) = -4\pi e \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{A.31})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left[\frac{2me}{\hbar^2} \right]^{3/2} [v(\mathbf{r}) - v(\mathbf{R})]^{3/2} \quad (\text{A.32})$$

A expressão acima deve ser usada somente quando $v(\mathbf{r}) \geq v(\mathbf{R})$, caso contrário, $\rho = 0$.

O funcional de Thomas-Fermi-Dirac é dado por

$$E[\rho] = \lambda \int \rho^{5/3} d^3r - e \int \rho v_N d^3r - \frac{1}{2} e \int \rho v_e d^3r + U_{NN} - \frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3r \quad (\text{A.33})$$

Onde $\lambda = (3\hbar^2/10m)(3/8\pi)^{2/3}$ e U_{NN} é a interação núcleo-núcleo.

Impondo que $E[\rho]$ seja estacionário com respeito à variações na densidade eletrônica ρ , surge a equação de Thomas-Fermi-Dirac:

$$\rho = \frac{8\pi}{3h^3} (2me)^{3/2} \left[\frac{(2me^3)^{1/2}}{h} + \left(v(\mathbf{r}) - v(\mathbf{R}) + \frac{(2me^3)}{h} \right)^{1/2} \right]^3 \quad (\text{A.34})$$

A.6 Teoremas da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A teoria da DFT é baseada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn[73]. Consideremos um sistema com N elétrons, sendo $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ o vetor posição do i -ésimo elétron.

Teorema 1: *o potencial externo $v(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$*

Teorema 2: *A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ exata,*

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (\text{A.35})$$

A.7 As equações de Kohn-Sham e aproximações para o funcional $E_{xc}[\rho]$

Seja o funcional universal $F[\rho]$ dado por

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho], \quad (\text{A.36})$$

tal que

$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho]. \quad (\text{A.37})$$

Onde $G[\rho]$ também é um funcional universal. É interessante separar desse funcional a parte coulombiana clássica, devido ao fato de que as interações de Coulomb são de longo alcance. Até o presente ponto, o que foi visto é apenas uma teoria geral. Agora é necessário discutir a respeito do funcional $G[\rho]$. Em 1965, Kohn e Sham foram os primeiros a apresentar uma estratégia para o cálculo de estrutura eletrônica de sistemas envolvendo muitas partículas com o uso de $E[\rho]$ [74]. O funcional $G[\rho]$ pode ser escrito na forma

$$G[\rho] = T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{A.38})$$

onde $T_0[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(r)$ e $E_{xc}[\rho]$ contém a energia de *exchange* e a energia de correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(r)$. A parte que contém a correção da energia cinética desse sistema também está nesse funcional $E_{xc}[\rho]$. Não se conhece uma fórmula funcional exata para $E_{xc}[\rho]$. Considere o funcional de energia

$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + T_0[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d^3r. \quad (\text{A.39})$$

Baseando-se teorema variacional, tomando a variação de $E[\rho]$, com um vínculo tal que a carga eletrônica total seja fixa, com

$$\int \rho(\mathbf{r})d^3r = N \quad (\text{A.40})$$

e, da condição de extremo,

$$\delta \left(E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r})d^3r - N \right] \right) = 0, \quad (\text{A.41})$$

obtem-se

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3r = 0, \quad (\text{A.42})$$

onde v_{xc} é chamado de potencial de *exchange-correlação*, dado por

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}. \quad (\text{A.43})$$

Fazendo $T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r$ e dada a densidade de carga auxiliar

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{A.44})$$

a solução da equação (A.42) pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.45})$$

ou

$$\hat{h}^{KS}\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{A.46})$$

onde $v^{KS}[\rho]$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham dado por

$$v^{KS} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' + v_{xc}(\rho). \quad (\text{A.47})$$

Note que V^{KS} depende de ρ , que dependerá de v^{KS} . Assim, para solucionar a equação (A.46) é necessário um cálculo autoconsistente. A equação (A.46) é conhecida como equação de Kohn-Sham (KS) e \hat{h}^{KS} é chamado de *hamiltoniano de KS*. Para obter $v^{KS}[\rho]$, é necessário escolher antes o funcional de *exchange-correlação* $E_{xc}[\rho]$. Existem várias aproximações para esse termo: Na aproximação LDA (Local Density Approximation) [75], a energia de *exchange-correlação* para um sistema de gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(r)$ no ponto r é assumida igual à energia de *exchange-correlação* de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade. Na LDA, é considerado que $\rho(r)$ varia de maneira suave nas proximidades do ponto r , como nas hipóteses de Slater. Com isso,

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r}))d^3r \quad (\text{A.48})$$

onde $\epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de *energia-correlação* por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(r)$. Dessa maneira,

$$v_{xc}[\rho] = \frac{d}{d\rho(\mathbf{r})} \left(\rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^h[\rho(\mathbf{r})] \right) \quad (\text{A.49})$$

Além disso, na aproximação LDA, independente de parametrização, o *funcional de exchange-correlação* é dado por

$$E_{xc}[\rho] \approx E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})[\epsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))]d^3r \quad (\text{A.50})$$

onde o termo do exchange (ϵ_x) é separado do termo de correlação (ϵ_c), já que esse segundo é complexo e não pode ser obtido de forma exata. Para facilitar os procedimentos computacionais, a densidade eletrônica é escrita em função do raio de Wigner (r_s):

$$\rho(r) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3} \quad (\text{A.51})$$

Se $\rho(r)$ for fortemente não uniforme, a energia de exchange-correlação calculada usando a densidade de gás de elétrons uniforme não é uma boa aproximação. Sistemas reais não possuem densidade homogênea, por isso, há um refinamento a ser feito no método LDA usando o formalismo da DFT, que consiste em expressar o funcional $E_{xc}[\rho]$ em termos do gradiente da densidade de carga total. Essa aproximação é conhecida como "expansão generalizada em termos de gradientes" (*GGA*) [76]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d^3r. \quad (\text{A.52})$$

A.8 O autovalor nas equações de Kohn-Sham

O teorema de Hohenberg-Kohn mostra que a energia é um funcional único da densidade de carga $\rho(r)$ e fornece o estado fundamental do sistema. A teoria fornece de maneira exata, por exemplo, o potencial de ionização de um sistema (diferença entre a energia do estado fundamental do átomo/molécula/sólido e a e-nergia do estado fundamental ionizado do sistema ionizado). Até aqui, nada foi mencionado sobre o significado físico dos autovalores na equação KS. É possível mostrar que *a variação da derivada da energia total com respeito à ocupação orbital é igual ao autovalor da equação de Kohn-Sham*. Tal resultado é essencial para energias de excitações envolvendo o estado fundamental de sistemas com N e $N + 1$ partículas. Sendo o funcional da energia cinética

$$T_0[\rho] = \sum_i^N t_i, \quad (\text{A.53})$$

com

$$t_i = \int \psi_i^* \left(\frac{-1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i dr = \epsilon_i - \int \psi^* (v^{KS}[\rho]) \psi_i dr, \quad (\text{A.54})$$

e definindo também a densidade de carga $\rho(r)$ em termos do número de ocupação n_i de cada orbital ψ_i como

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{A.55})$$

onde, generalizando a energia cinética, tem-se

$$\bar{T} = \sum_i n_i t_i \quad (\text{A.56})$$

resulta que a energia total é

$$\bar{E} = \bar{T} + U[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (\text{A.57})$$

com $U[\rho]$ (energia coulombiana clássica) e $E_{xc}[\rho]$ (energia de exchange-correlação) dependendo do valor de n_i por meio da equação (3.55). A parte destacada no texto acima:

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial n_i} = \epsilon_i \quad (\text{A.58})$$

ou seja, a variação da energia total com respeito à ocupação orbital n_i é igual ao autovalor associado ao orbital ψ_i . Usando uma conexão com o estado fundamental de um sistema de N e de $N + 1$ partículas, associando n ($0 \leq n \leq 1$) ao orbital mais baixo desocupado, e considerando \bar{E} a energia exata se obtém, numa forma integral,

$$E_{N+1} - E_N = \int_0^1 \epsilon_i(n) dn. \quad (\text{A.59})$$

Para realizar esse cálculo, é necessário conhecer $\epsilon(n)$ para uma faixa de valores de n entre 0 e 1. Slater introduziu uma aproximação chamada de *estado de transição*, que

corresponde a um cálculo de $\epsilon(n)$ em primeira ordem de aproximação. Considerando que $\epsilon(n)$ tem uma dependência linear em n , é possível utilizar o ponto médio com $n = 1/2$, ou seja, $\epsilon(1/2)$ para calcular a diferença de energia total. Um resultado interessante obtido por Almladh e von Barth [77] diz que *para qualquer sistema finito de átomos ou moléculas, o último autovalor ocupado do DFT é igual à energia de ionização exata*. Também mostraram, usando a equação de Schroedinger para um sistema de muitas partículas, que a densidade tem um decaimento exponencial com o potencial de ionização, ou seja,

$$\rho(\mathbf{r}) = \exp(-2Kr), r \rightarrow \infty \quad (\text{A.60})$$

onde

$$\frac{K}{2} = E(N-1) - E(N) \quad (\text{A.61})$$

Dessa maneira, se tivermos o funcional da densidade exato, a equação de Kohn-Sham fornece a energia de ionização do sistema exatamente, dada pelo autovalor mais alto ocupado. Com ajuda da equação (A.61), ϵ_i pode ser identificado como

$$\epsilon_i = E(N) - E(N-1). \quad (\text{A.62})$$

A.9 Potenciais Periódicos

Um cristal é um sistema de infinitos pontos, onde cada um desses pontos pode ser composto de um conjunto de vários átomos denominado *base*, com arranjos regulares em todo o espaço, constituindo o que se chama de *rede de Bravais*. Desses pontos da rede, sempre se pode separar um conjunto mínimo de tal maneira que forme um sólido geométrico, denominado *célula unitária*, que se repete periodicamente no espaço. Então, uma rede de Bravais é algo simétrico, onde um ponto é geometricamente equivalente ao outro. Por isso, a energia potencial desse sistema é periódica:

$$V(r + R_n) = V(r), \quad (\text{A.63})$$

onde esse R_n é um vetor de translação que leva de um ponto da rede a outro e n indica o sítio. Sendo a célula unitária definida na rede de Bravais, três vetores primitivos de translação, a_1, a_2, a_3 linearmente independentes podem ser selecionados como base. O vetor \mathbf{R} pode ser escrito em termos da base como

$$\mathbf{R}_n = \sum_{i=1}^3 l_{ni} \mathbf{a}_i \quad (\text{A.64})$$

Por causa da condição de contorno periódica que é imposta pela simetria translacional, o cristal se torna *finito* por meio da célula unitária, e o conjunto das operações de

simetria constitui um grupo finito. Os estados eletrônicos de um cristal são descritos pela equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{A.65})$$

onde \hat{H} é o hamiltoniano do sistema cristalino, e o potencial possui a propriedade dada pela equação (A.63). O hamiltoniano do sistema cristalino comuta com todas as operações de simetria do sistema, ou seja, para uma operação de simetria qualquer \mathcal{O} , tem-se

$$\mathcal{O}\hat{H} = \hat{H}\mathcal{O}. \quad (\text{A.66})$$

As operações de translação, inversão, rotação e reflexão que levam o cristal de uma configuração à outra geometricamente equivalente constituem o *grupo espacial*.

A.10 Rede Recíproca e Zona de Brillouin

Se uma rede recíproca for associada à uma rede cristalina, ela pode ser definida através de um conjunto de vetores $\{G_m\}$ que satisfazem a relação

$$G_m \cdot R_n = 2\pi \times \text{inteiro}, \quad (\text{A.67})$$

para todos os vetores de translação da rede cristalina R_n . Os vetores que formam o conjunto $\{G_m\}$ são os vetores de translação da rede recíproca, sendo assim, são eles que definem os pontos dessa rede. Da mesma forma que os vetores de translação, R_n , da rede cristalina podem ser expressos em termos dos vetores primitivos a_1, a_2, a_3 , os vetores do conjunto $\{G_m\}$ podem também ser expressos em termos de três vetores primitivos linearmente independentes de translação da rede recíproca b_1, b_2, b_3 , tal que:

$$G_m = \sum_{i=1}^3 g_{mi} b_i \quad (\text{A.68})$$

onde $g_{mi} (i = 1, 2, 3, \dots)$ são também todos inteiros. A condição (3.69) é satisfeita desde que \mathbf{a}_i e \mathbf{b}_j satisfaçam a condição

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (\text{A.69})$$

De forma análoga à rede cristalina, pode ser construída uma célula unitária recíproca. A escolha é arbitrária, mas geralmente é adotado que seja uma célula de Wigner-Seitz, centrada num dos pontos escolhidos como sendo a origem da rede recíproca. Esta célula unitária tem todas as propriedades de simetria da rede recíproca e é denominada *primeira zona de Brillouin* [46]. Os pontos \mathbf{k} da superfície da primeira zona de Brillouin devem satisfazer a condição

$$k^2 = (\mathbf{k} + \mathbf{G}_m)^2 \quad (\text{A.70})$$

para alguns \mathbf{G}_m próximos da origem. Dessa forma, se \mathbf{G} é um vetor de translação qualquer da rede recíproca, os vetores \mathbf{k}' e \mathbf{k} são ditos *equivalentes* se:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G} \quad (\text{A.71})$$

Neste caso, segue a igualdade

$$e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_n} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \quad (\text{A.72})$$

para todo vetor \mathbf{R}_n da rede, porque

$$e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_n} = 1 \quad (\text{A.73})$$

devido à equação (A.67). Como consequência disso, as funções de onda $\psi_{\mathbf{k}'}$ e $\psi_{\mathbf{k}}$ satisfazem as mesmas condições de contorno, têm os mesmos caracteres de representação irredutível e podem descrever o mesmo estado monoelétrônico.

Particularmente, \mathbf{k} e $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ são equivalentes e produzem os mesmos caracteres da representação irredutível. Assim, o autovalor da energia, $E_{\mathbf{k}}$, pode ser considerado uma função multivalente de \mathbf{k} , cujo domínio é a primeira zona de Brillouin, incluindo os pontos da sua superfície. Assim, dentre os pontos $\{\mathbf{k} + \mathbf{G}\}$ do espaço recíproco, escolhem-se aqueles que estiverem mais próximos da origem, isto é, aqueles que satisfazem a condição

$$k \leq |\mathbf{k} + \mathbf{G}|. \quad (\text{A.74})$$

Este procedimento de escolha dos vetores é chamado de *esquema de redução à primeira zona de Brillouin*.

A.11 Bandas de Energia

É correto afirmar que todo sólido contém elétrons e que eles são a parte principal na questão da condutividade elétrica de um material. A pergunta é: como esses elétrons vão reagir a um campo elétrico aplicado? Os elétrons nos cristais são arranjados em **bandas de energia**, separadas por regiões proibidas que representam energias que os elétrons não podem assumir. Essas regiões proibidas são o que chamamos de **gap de energia** ou **gap de bandas**, e resultam da interação das ondas associadas aos elétrons de condução com os núcleos de íons do cristal. Para entender a diferença entre um condutor e um isolante, precisamos estender o *modelo do elétron livre* para levar em conta a periodicidade da rede do sólido. A possibilidade de um gap de banda é a nova propriedade mais importante que aparecerá.

A.11.1 Modelo do elétron quase livre

No modelo do elétron livre os valores de energia permitidos são distribuídos essencialmente de maneira contínua, de 0 à ∞ . Tem-se que

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (\text{A.75})$$

onde, para condições de contorno periódicas sobre um cubo de lado L ,

$$k_x^2, k_y^2, k_z^2 = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots \quad (\text{A.76})$$

A função de onda dos elétrons livres possui a forma

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}); \quad (\text{A.77})$$

elas representam ondas que carregam momento $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$.

A estrutura de bandas de um cristal frequentemente pode ser explicada pelo modelo do elétron quase livre para os quais os elétrons de banda são tratados como perturbados somente pelo potencial periódico dos núcleos de íon de maneira fraca. Esse modelo responde quase todas as questões qualitativas sobre o comportamento de elétrons em metais.

A reflexão de Bragg é uma característica da propagação de ondas em cristais. A reflexão de Bragg de uma onda de elétrons é a causa dos gaps de energia. Tais gaps são de extrema importância para determinar se um sólido é um condutor ou um isolante.

Será explicado fisicamente a origem de um gap de energia num problema de um sólido linear de parâmetro de rede a . As porções de baixa energia da estrutura de bandas são mostradas qualitativamente na figura 33¹, em (a) para elétrons inteiramente livres e em (b) para elétrons quase livres, mas com um gap em $k = \pm\pi/a$.

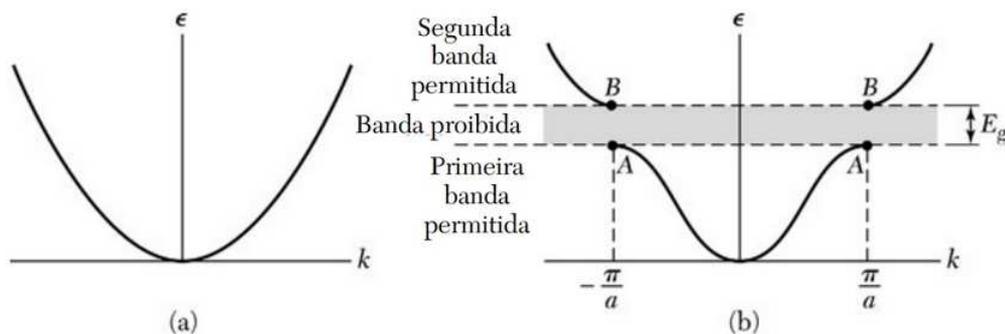


Figura 33 – (a) Energia ϵ vs vetor de onda k para um elétron livre. (b) Aqui tem-se o caso de um elétron numa rede monoatômica linear de constante a . O gap de energia E_g mostrado está associado com a primeira reflexão de Bragg em $k = \pm\pi/a$. **fonte:** Imagem retirada do livro Introduction to Solid State Physics - Kittel, página 164, figura 2.

A condição de Bragg $(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = k^2$ para difração de uma onda com vetor de onda \mathbf{k} se torna, em uma dimensão,

$$k = \pm \frac{1}{2}G = \pm n\pi/a, \quad (\text{A.78})$$

¹ Imagem retirada do livro Introduction to Solid State Physics - Kittel, página 164, figura 2.

onde $G = 2\pi n/a$ é um vetor de rede recíproca e n é um inteiro. As primeiras reflexões e o primeiro gap de energia ocorrem em $k = \pm\pi/a$. A região no espaço- \mathbf{k} entre $-\pi/a$ e π/a é a **primeira zona de Brillouin** dessa rede.

As funções de onda em $k = \pm\pi/a$ não são as funções de onda viajantes $\exp(i\pi x/a)$ ou $\exp(-i\pi x/a)$ dos elétrons livres. Nesses valores especiais de k elas são feitas de partes iguais de ondas indo para a direita e para a esquerda. Quando a condição $k = \pm\pi/a$ da reflexão de Bragg é satisfeita por um vetor de onda, uma onda viajando para a direita é refletida e passa a viajar para a esquerda, e vice-versa. Cada reflexão de Bragg subsequente vai reverter a direção em que a onda se propaga. Uma onda que não viaje nem para a esquerda e nem para a direita é uma onda estacionária: ela não vai a lugar nenhum.

O estado independente do tempo é representado por ondas estacionárias. É possível formar duas ondas estacionárias diferentes usando as duas ondas viajantes dadas por

$$\exp(\pm i\pi x/a) = \cos(\pi x/a) \pm i \operatorname{sen}(\pi x/a), \quad (\text{A.79})$$

tal que as ondas estacionárias serão

$$\psi(+)=\exp(i\pi x/a)+\exp(-i\pi x/a)=2\cos(\pi x/a) \quad (\text{A.80})$$

$$\psi(-)=\exp(i\pi x/a)-\exp(-i\pi x/a)=2i\operatorname{sen}(\pi x/a) \quad (\text{A.81})$$

As ondas foram chamadas de (+) e (-) indicando se elas trocam ou não de sinal quando x é substituído por $-x$.

A.11.2 Origem do Gap de Energia

As duas ondas estacionárias, $\psi(\pm)$, acumulam elétrons em diferentes regiões e, portanto, as duas ondas têm diferentes valores de energia potencial no campo dos íons da rede. Essa é a origem do gap. A densidade de probabilidade ρ de uma partícula é $\psi^*\psi = |\psi|^2$. Para uma onda progressiva e^{ikx} , a densidade é $\rho = e^{-ikx}e^{ikx} = 1$ e, assim, a densidade de carga é constante, o que não se aplica para uma combinação linear de ondas planas. Considerando a onda estacionária $\psi(+)$, tem-se que

$$\rho(+)=|\psi(+)|^2\propto\cos^2(\pi x/a). \quad (\text{A.82})$$

Essa função acumula elétrons (que possuem carga negativa) nos íons positivos centrados em $x = 0, a, 2a, \dots$ que pode ser visto na figura 34², onde a energia potencial é a mais baixa possível.

Para a onda estacionária $\psi(-)$ a densidade de probabilidade é

$$\rho(-)=|\psi(-)|^2\propto\operatorname{sen}^2(\pi x/a), \quad (\text{A.83})$$

² Imagem retirada do livro Introduction to Solid State Physics - Kittel, página 166, figura 3(b).

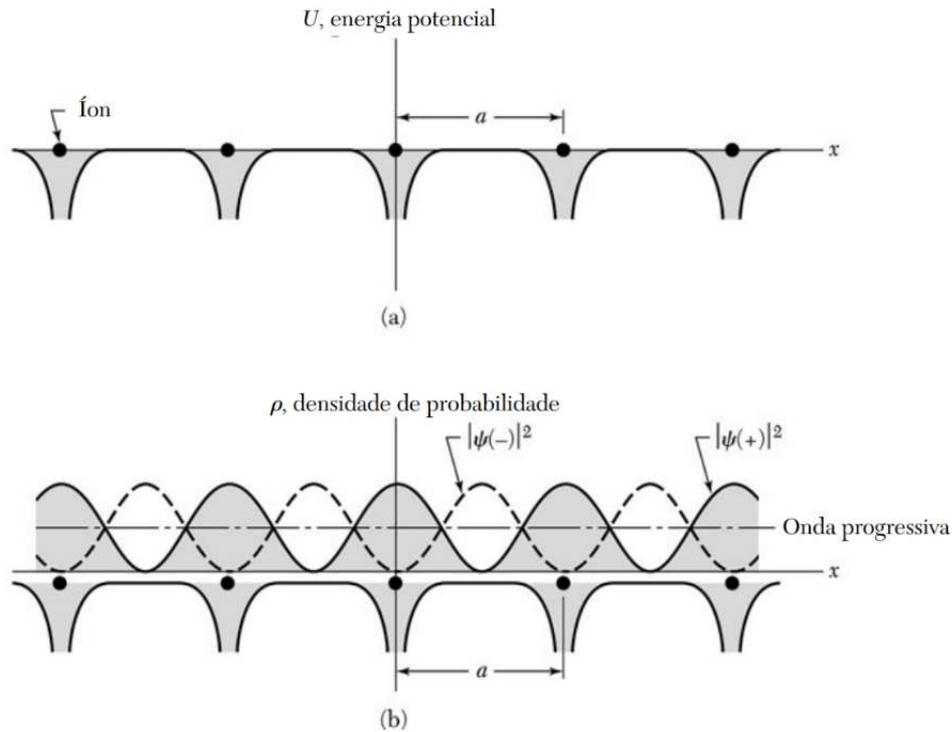


Figura 34 – Distribuição da densidade de probabilidade ρ na rede para $|\psi(+)|^2 \propto \cos^2(\pi x/a)$ e $|\psi(-)|^2 \propto \sin^2(\pi x/a)$. A função $\psi(+)$ acumula carga eletrônica nos núcleos dos íons positivos, conseqüentemente diminuindo a energia potencial em comparação com a energia potencial média vista na onda viajante. A função $\psi(-)$ acumula carga na região entre os íons, assim aumentando a energia potencial em comparação com a vista na onda viajante. Então, essa figura é a chave para entender a origem dos gaps de energia. **fonte:** Imagem retirada do livro Introduction to Solid State Physics - Kittel, página 166, figura 3(b).

que concentra os elétrons longe dos núcleos de íon. Na figura 34 é mostrada a concentração eletrônica para as ondas estacionárias, $\psi(\pm)$, e para a onda viajante.

Quando se calcula a média ou o valor esperado da energia potencial sobre essas três distribuições de carga, descobre-se que a energia potencial de $\rho(+)$ é *menor* que a da onda viajante, enquanto que a energia potencial de $\rho(-)$ é maior que a da onda viajante. Assim, surge um gap de energia de tamanho E_g se $\rho(+)$ e $\rho(-)$ diferem de uma quantidade E_g .

Para calcular o valor de E_g , supõe-se que a energia potencial de um elétron em um cristal num ponto x é

$$U(x) = U \cos(2\pi x/a). \quad (\text{A.84})$$

Com isso, a diferença de energia é

$$E_g = \int_0^1 U(x) [|\psi(+)|^2 - |\psi(-)|^2] dx = 2 \int U \cos(2\pi x/a) (\cos^2(\pi x/a) - \sin^2(\pi x/a)) dx = U \quad (\text{A.85})$$

Assim, verifica-se que o gap é igual à componente de Fourier do potencial cristalino.

A.11.3 Funções de Bloch

Bloch mostrou com seu teorema que as soluções da equação de Schrödinger para um potencial periódico devem ser do tipo

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (\text{A.86})$$

onde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ tem a periodicidade da rede, ou seja, $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Uma função de onda com a forma acima é chamada de *função de Bloch* e pode ser decomposta como uma soma de ondas viajantes. Funções de Bloch podem ser montadas em pacotes de onda para representar elétrons que se propagam livremente através do campo de potencial dos núcleos de íons.

A.12 Pseudopotenciais

O método dos *pseudopotenciais* [34] vem sendo utilizado desde a década de 40. O intuito original dos pseudopotenciais era o de simplificar os cálculos de estrutura eletrônica, onde substituía os elétrons de caroço e o forte potencial iônico por um pseudopotencial atuando em pseudofunções de onda de valência. Para isso, os orbitais de Kohn-Sham, ϕ_i^{KS} , devem ser expandidos em uma base de funções. Historicamente, as primeiras bases utilizadas foram as bases de ondas planas, pois são bases naturais para o teorema de Bloch explicado anteriormente. Sabe-se que as funções de onda dos elétrons de valência devem oscilar fortemente na região do caroço, para manter a ortogonalidade com as funções de onda dos elétrons dessa região. Dessa maneira, torna-se impraticável uma representação por ondas planas na região do caroço, pois seria necessário um número muito grande delas para obter uma representação adequada das funções de onda nessa região. O uso de ondas planas só se tornou possível, na prática, com a teoria dos pseudopotenciais. Toda essa argumentação justifica a remoção dos elétrons de caroço e a substituição do forte potencial coulombiano por um potencial mais suave, o pseudopotencial.

Na literatura existem vários métodos para construir o pseudopotencial. Podemos dividi-los em dois grandes grupos: (i) Pseudopotenciais empíricos e (ii) Pseudopotenciais *ab initio*.

O grupo (i) envolve sempre um conjunto de parâmetros ajustáveis, os quais são capazes de reproduzir algum conjunto de dados experimentais. O grupo (ii) é construído de maneira que se obtenha a solução da equação de Schrödinger ou do tipo-Dirac para o caso atômico. Atualmente, o segundo grupo é mais utilizado, particularmente nos desenvolvimentos de Bachelet, Hamann e Schluter (BHS) e de Troullier-Martins (TM). Estes são chamados de *potenciais de norma conservada*.

APÊNDICE B – SIESTA

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) é o programa utilizado para a realização dos cálculos mostrados nesse trabalho. É um programa gratuito, desenvolvido por uma equipe de pesquisadores, em maioria espanhóis e ingleses. O objetivo deste Apêndice é explicar o programa de forma um pouco mais detalhada, e todas as informações aqui foram retiradas de [34] e do site oficial do software (<https://departments.icmab.es/leem/siesta/>).

O SIESTA é um programa que tem como finalidade realizar cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de sólidos e moléculas. Como características, podemos mencionar:

- Utiliza o formalismo da DFT, ou seja, resolve equações de Kohn-Sham de forma auto-consistente com as aproximações LDA e GGA para o potencial de correlção e troca;
- Usa pseudo-potenciais com conservação de norma;
- Possibilita o uso de funções de base atômicas numéricas ou gaussianas estritamente localizadas;
- Projeta as funções de onda e a densidade eletrônica de carga dos elétrons em uma grade no espaço real para calcular a energia de Hartree, potencial de correlação e troca e seus elementos de matriz;
- Permite simulações com centenas de átomos;
- É um programa de código aberto, escrito em Fortran90;
- Permite as implementações serial e paralela;

B.1 Pseudopotenciais

Embora o uso de pseudopotenciais não seja realmente necessário com um conjunto de bases atômicas, ele se torna conveniente por permitir que nos livremos dos elétrons de núcleo e permitir a expansão de uma (pseudo)densidade de carga suave numa grade espacial uniforme. O SIESTA os lê de forma semilocal (um potencial V_l diferente para cada momento angular l) de um arquivo de dados que o usuário preferir (os pseudopotenciais usados foram obtidos diretamente do site do SIESTA), onde geralmente o programa usa a parametrização de Troullier-Martins.

B.2 Funções de base

Métodos de Ordem-N se apoiam muito na escassez do Hamiltoniano e das matrizes de *overlap*. Essa escassez requer a escolha de uma das seguintes opções:

1. Negligenciar os elementos de matriz que são muito pequenos;
2. Usar orbitais de base rigorosamente confinados, ou seja, orbitais que são nulos além de um certo raio;

Aqui, a opção 2 foi escolhida por manter a energia estritamente variacional, facilitando o teste de convergência com respeito ao raio de confinamento. No interior desse raio, os orbitais atômicos de base são produtos de uma função radial numérica e um harmônico esférico. Para um átomo I localizado em R_I , tem-se

$$\phi_{Iln}(r) = \phi_{In}(r_I)Y_{lm}(\hat{r}_I), \quad (\text{B.1})$$

onde $r_I = r - R_I$. O momento angular (descrito por l, m) pode ser arbitrariamente grande e, num geral, existirão vários orbitais (descritos pelo índice n) com a mesma dependência angular mas dependência radial diferente, o que é chamado convencionalmente de base "múltiplo- ζ ". Cada função radial pode ter um raio de *cutoff* diferente em, até esse raio, seu formato é completamente livre e pode ser introduzido pelo usuário em um arquivo de *input*.

Na prática, é conveniente ter um procedimento automático para gerar sets de base suficientemente bons. No SIESTA existem tais procedimentos e um deles será descrito aqui.

No caso do set de base mínimo (single- ζ ou SZ), seus orbitais de base são autofunções do (pseudo-)átomo dentro de uma caixa esférica. Em outras palavras, eles são as autofunções numéricas (dependentes do momento angular) $\phi_l(r)$ do pseudopotencial atômico $V_l(r)$, para uma energia $\epsilon_l + \delta\epsilon_l$ escolhida tal que o primeiro nó aconteça no raio de *cutoff* desejado r_l^c :

$$\left(-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right) \phi_l(r) = (\epsilon_l + \delta\epsilon_l) \phi_l(r) \quad (\text{B.2})$$

com $\phi_l(r_l^c) = 0$ (os índices l e n foram omitidos por simplicidade). Para obter uma base bem balanceada, no qual o efeito do confinamento é parecido para todos os orbitais, é usualmente melhor fixar um "*energy shift*" $\delta\epsilon$ comum ao invés de um raio r^c comum para todos os átomos e momentos angulares. Isso significa que os raios orbitais dependem da espécie atômica e do momento angular.

Para bases de múltiplo- ζ , o método implementado no SIESTA consiste em fazer os orbitais de base de primeiros- ζ são combinações lineares fixas de Gaussianas, determinadas variacionalmente ou ajustando autofunções atômicas. O orbital de segundo- ζ é portanto uma das Gaussianas (geralmente a que cai mais lentamente), que é "liberada" ou "separada" da combinação linear. Orbitais de maiores- ζ são gerados de maneira similar conforme mais Gaussianas são liberadas.

Para alcançar resultados bem convergidos, em adição aos orbitais atômicos de valência, costuma ser necessário adicionar orbitais de polarização, para levar em conta a deformação causada pela formação de ligações. Orbitais pseudoatômicos de momento angular maior são insatisfatórios, então, é considerado um orbital pseudoatômico de valência $\phi_{lm}(r) = \phi_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$ tal que não existam orbitais de valência com momento angular $l + 1$. Para polarizar isso, um pequeno campo elétrico ε é aplicado na direção-z. Usando teoria de perturbação de primeira-ordem,

$$(H - E)\delta\phi = -(\delta H - \delta E)\phi, \quad (\text{B.3})$$

onde $\delta H = \varepsilon z$ e $\delta E = \langle \phi | \delta H | \phi \rangle = 0$ pois δH é ímpar. Regras de seleção implicam que o orbital perturbado resultante somente terá componentes com $l' = l \pm 1$, $m' = m$:

$$\delta H \phi_{lm}(r) = (\varepsilon r \cos\theta)(\phi_l(r)Y_{lm}(\hat{r})) = \varepsilon r \phi_l(r)(c_{l-1}Y_{l-1,m} + c_{l+1}Y_{l+1,m}) \quad (\text{B.4})$$

and

$$\delta\phi_{lm}(r) = \varphi_{l-1}(r)Y_{l-1,m}(\hat{r}) + \varphi_{l+1}(r)Y_{l+1,m}(\hat{r}). \quad (\text{B.5})$$

Já que em geral já haverão orbitais com momento angular $l - 1$ nesse set de base, são selecionados os componentes $l + 1$ substituindo (B.4) e (B.5) em (B.3), multiplicando por $Y_{l+1,m}^*(\hat{r})$ e integrando sobre as variáveis angulares, obtendo-se a seguinte equação:

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{(l+1)(l+2)}{2r^2} + V_l(r) - E_l \right] \varphi_{l+1}(r) = -r\phi_l(r) \quad (\text{B.6})$$

onde os fatores ε e c_{l+1} , que só afetariam a normalização de φ_{l+1} foram eliminados. Os orbitais de polarização foram, então, adicionados ao set de base: $\phi_{l+1,m}(r) = N\varphi_{l+1}(r)Y_{l+1,m}(\hat{r})$, onde N é a constante de normalização.

Através dos procedimentos descritos acima, é possível gerar um set mínimo de base SZ razoável, que é apropriado para simulações semiquantitativas, e sets de base double- ζ polarizados (DZP), que fornecem resultados de alta qualidade para a maior parte dos sistemas estudados. O set DZP é o "padrão" do SIESTA, já que possui um bom balanço entre precisão dos resultados e custo computacional. Recentemente o SIESTA recebeu sets extremamente eficientes otimizados variacionalmente para moléculas e sólidos. A

base SZ são comparáveis à *cutoffs* de ondas planas tipicamente usados em simulações de dinâmica molecular Car-Parrinello, enquanto que a DZP é comparável à *cutoffs* usados em relaxação de geometrias e comparação de energia. Mesmo sem usar o funcional de Ordem-N, o SIESTA é consideravelmente mais rápido que um cálculo de ondas-planas de qualidade similar.

B.3 Hamiltoniano Eletrônico

Dentro da aproximação de pseudopotencial não-local o Hamiltoniano Kohn-Sham *one-electron* padrão é escrito como

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(r) + \sum_I V_I^{\hat{K}B} + V^H(r) + V^{xc}(r), \quad (\text{B.7})$$

onde $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$ é o operador energia-cinética, I é o índice do átomo, $V^H(r)$ e $V^{xc}(r)$ são o potencial total de Hartree e o potencial XC de troca-correlação, respectivamente, e $V_I^{local}(r)$ e $V_I^{\hat{K}B}$ são as partes local e não-local do pseudopotencial do átomo I . O longo alcance de V^{local} é eliminado com a ajuda do potencial V_I^{atom} , que é criado por uma densidade eletrônica ρ_I^{atom} . É importante notar que, já que os orbitais atômicos de base são nulos além de um raio de *cutoff* r_I^c , o potencial do "átomo neutro"(NA) selecionado $V_I^{NA} \equiv V_I^{local} + V_I^{atom}$ é nulo além desse raio. Agora, seja $\delta\rho(r)$ a diferença entre a densidade eletrônica autoconsistente $\rho(r)$ e a soma das densidades atômicas $\rho^{atom} = \sum_I \rho_I^{atom}$, e seja $\delta V^H(r)$ o potencial eletrostático gerado por $\delta\rho(r)$, tal que se integra à zero e é usualmente muito menor que $\rho(r)$. Então, o Hamiltoniano total pode ser reescrito como

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{\hat{K}B} + \sum_I V_I^{NA}(r) + \delta V^H(r) + V^{xc}(r). \quad (\text{B.8})$$

Os elementos de matriz dos primeiros dois termos envolvem somente integrais de dois centros, que são calculadas no espaço recíproco e tabuladas como uma função da distância interatômica. Os termos restantes envolvem potenciais que são calculados numa grade tridimensional do espaço real.

B.4 Um Input do SIESTA

O input para o Grafeno que foi usado durante o trabalho será apresentado nas imagens abaixo.

```

#=====#

SystemName      graphene
SystemLabel     graphene

#===== Atomic informations =====

NumberOfAtoms   2
NumberOfSpecies 1

%block ChemicalSpeciesLabel
  1 6 C
%endblock ChemicalSpeciesLabel

#===== lattice, cell and coordinates =====

#= lattice constant =

LatticeConstant 2.445416 Ang

#== Lattice Vectors - Simulation box ==
|
%block GeometryConstraints
#cellside c
stress 3 4 5
%endblock GeometryConstraints
%block LatticeVectors
  0.866025403784    0.50000    0.000000
  0.866025403784   -0.50000    0.000000
  0.000            0.000000    6.12548421953
%endblock LatticeVectors

#=== Coordinates and formats (input and output) ===

AtomicCoordinatesFormat Ang
AtomCoorFormatOut      Ang

```

Figura 35 – Input para a célula unitária do Grafeno - Parte 1

```

%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies -----
  0.00044831  -0.00003476   3.01713714   1       1  C
  1.41142530   0.00001923   3.01692310   1       2  C
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies

#==== hold some atoms in the relaxation CG ====

#%block GeometryConstraints
#position from 1 to 36
#%endblock GeometryConstraints

#===== kspace Grid and cutoff =====

%block kgrid_Monkhorst_Pack
  60  0  0  0.0
  0  60  0  0.0
  0  0  1  0.0
%endblock kgrid_Monkhorst_Pack

MeshCutoff          250.0 Ry

#===== General variables =====

#= Basis =

PAO.BasisSize      DZP
#PAO.SplitTailNorm true

#== Functional ==

XC.functional      GGA
XC.authors         PBE

```

Figura 36 – Input para a célula unitária do Grafeno - Parte 2

```

-----
#=== Smearing of FD function ===

ElectronicTemperature      0 K
PAO.EnergyShift           0.03 Ry

#===== MD variables =====
# Single point calculation MD.NumCGsteps      0
# Structure relaxation      MD.NumCGsteps      600
#=====

MD.TypeOfRun              CG
MD.NumCGsteps             0
MD.MaxForceTol            0.01 eV/Ang
MD.FinalTimeStep          1

#===== SCF variables =====
# SCF max number of iterations - single point calculation.
# Mixing - 0.1 means 10 percent of the previous density.
# Pulay - how many densities will be considered.
# Tolerance - criteria to stop
# =====

MaxSCFIterations          300
DM.MixingWeight           0.3
DM.NumberPulay            4
DM.Tolerance              1.d-5

#===== Diagon method =====
# diagon or order-N (for transport transiesta)
#-----
# If the system is periodic and has many kpt
# ParallelOverK           .true.
#=====

SolutionMethod            diagon
ParallelOverK             .true.

```

Figura 37 – Input para a célula unitária do Grafeno - Parte 3

```

#===== Write =====

WriteMullikenPop          1
WriteBands                T
#SaveRho                  T
#SaveDeltaRho             T
#SaveHS                   .false.
#SaveElectrostaticPotential .false.
#SaveTotalPotential       no
WriteCoorXmol             .true.
WriteMDXmol               .true.
WriteMDhistory            .false.
WriteEigenvalues          yes

#===== bands, dos and pdos =====

%block ProjectedDensityOfStates
-10.00 10.00 0.1 8000 eV      # menor energia / maior energia / pico da gaussian
%endblock ProjectedDensityOfStates

%block PDOS.kgrid_Monkhorst_Pack
  128  0  0  0.0
  0  128  0  0.0
  0  0  1  0.0
%endblock PDOS.kgrid_Monkhorst_Pack

#BandLinesScale ReciprocalLatticeVectors
BandLinesScale pi/a

%block BandLines
1      0.000  0.000  0.000  \Gamma # Begin at gamma
75     1.155  0.000  0.000  M
75     1.155  0.667  0.000  K      # 75 point from gamma to X
75     0.000  0.000  0.000  \Gamma # Begin at gamma
%endblock BandLines

```

Figura 38 – Input para a célula unitária do Grafeno - Parte 4

```

#===== Restart the calculation =====
# XV - coordinates
# DM - density matrix
# CG - last conjugated gradiend step
#=====

UseSaveData              .true.
MD.UseSaveXV             .true.
DM.UseSaveDM             .true.
MD.UseSaveCG             .true.

#===== Automatic Cell relaxation =====

MD.VariableCell T

```

Figura 39 – Input para a célula unitária do Grafeno - Parte 5

APÊNDICE C – ATOM - Gerando os Pseudopotenciais

C.1 Prefácio

ATOM é o nome de um programa escrito originalmente (por volta de 1982) por Sverre Froyen na Universidade da Califórnia em Berkeley que começou a ser modificado, em 1990, por Norman Troullier e Jose Luis Martins na Universidade de Minnesota, e atualmente é gerenciado por Alberto Garcia, que adicionou novos recursos e fez mudanças estruturais substanciais na versão de Minnesota de Abril de 1990 (5.0).

As capacidades básicas do programa são:

- Cálculos atômicos de DFT All-electron para configurações eletrônicas arbitrárias.
- Criação de pseudopotenciais ab-initio.
- Cálculos atômicos no qual o efeito do núcleo é representado por um pseudopotencial previamente gerado. Esses cálculos são úteis para garantir que o pseudopotencial reproduz corretamente os resultados all-electron para o complexo de valência.

C.2 Introdução

O objetivo dessa seção é ser um guia/tutorial de criação de pseudopotenciais usando o programa ATOM. Todas as informações aqui presentes foram retiradas e traduzidas do manual do programa, disponível em [78]. As primeiras seções deste Apêndice são uma explicação geral sobre os tipos de cálculos abordados neste manual. Começando com os cálculos All-electron, indo para a criação do pseudopotencial em si e finalizando com o teste do pseudopotencial gerado. Essas seções explicam o que são esses cálculos e o que são os arquivos de saída gerados. A última seção consiste em um exemplo da geração de um pseudopotencial do silício (Si) para servir como guia, onde são mostradas imagens com os comandos e com as saídas.

C.3 Compilando o programa

(Primeiramente deve-se alertar que o ATOM agora depende da biblioteca SiestaXC para sua compilação. Atualmente não é possível obter uma versão "solo" independente do resto do pacote do Siesta.)

O compilador Fortran e as configurações de arquivos auxiliares são especificados no arquivo **arch.make** no diretório de compilação do Siesta.

Se você está usando o diretório de compilação padrão do Siesta, ou seja, o diretório **Obj**, então basta digitar "make" no diretório principal do ATOM (*Pseudo/atom*). Se não estiver usando, especifique o nome do diretório de compilação. Por exemplo: *make*

OBJDIR=Gfortran. Logo após a conclusão do make, você deve ter o executável, chamado **atm**, no diretório *Pseudo/atom*.

O diretório **Tutorial** contém vários scripts para automatização do processo de rodar o ATOM e analisar os resultados. Os detalhes de manipulação de arquivos envolvidos em cada uma das funções básicas dos cálculos all-electron, da geração de pseudopotenciais e do teste de pseudopotenciais estão sob os cuidados dos scripts **ae.sh**, **pg.sh** e **pt.sh**, respectivamente. Todos esses scripts estão no diretório *Tutorial/Utils*.

C.4 Usando o programa ATOM

C.4.1 Cálculos All-electrons

Finalmente vamos começar a usar o programa para ver como ele funciona. Suponha que queremos encontrar os autovalores orbitais, energia total e/ou a densidade de carga do Si no estado fundamental (vá agora para o diretório *Tutorial/All_electron*). Vejamos o arquivo **si.ae.inp**:

```
ae Si ground state all-electron
Si ca
  0.0
3  2
3  0  2.00  0.00
3  1  2.00  0.00
1234567890123456789012345678901234567890 Ruler
```

Para rodar o cálculo, basta usar o script **ae.sh**, digitando **sh ../ae.sh si.ae.inp** (ou seja qual for a localização do executável **ae.sh**).

Após os cálculos, alguns arquivos de saída são criados. São eles:

- INP: uma cópia do arquivo de input
- OUT: Contém informação detalhada sobre o cálculo
- AECHARGE: Contém 4 colunas para os valores de r , das partes "up" e "down" da densidade de carga total e a densidade de carga total do núcleo (as cargas são multiplicadas por $4\pi r^2$). **CHARGE** é um arquivo idêntico, gerado apenas para retrocompatibilidade.
- RHO: Exatamente como **CHARGE**, mas sem o fator de $4\pi r^2$.

- AEWFN0...AEWFNR3: Funções de onda de valência All-electron como função do raio, para os orbitais de valência s,p,d e f (respectivamente 0,1,2,3). Eles incluem um fator de r , e os orbitais s também vão para zero na origem.

Os arquivos para plotagem vêm nas extensões *.gnuplot* (use *gnuplot -persist* para plotar) e *.gps*. Para cálculos all-electron, eles são:

- charge: Densidade de Carga
- vcharge: Densidade de Carga de valência
- ae: Funções de onda de valência orbitais

C.4.2 Geração de Pseudopotenciais

Agora partimos para a geração do pseudopotencial.

Vamos ao arquivo de entrada. Um arquivo de entrada para essa parte se parece com

```
pg Silicon
tm2 3.0 #PS flavor, lodger R
n=Si c=car # Symbol, XC flavor( ,r,s)
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3 4 # norbs_core, norbs_valence
3 0 2.00 0.00 # 3s2
3 1 2.00 0.00 # 3p2
3 2 0.00 0.00 # 3d0
4 3 0.00 0.00 # 4f0
1.90 1.90 1.90 1.90 0.00 0.00
#2345678901234567890123456789012345678901234567890
```

Agora, analisaremos o arquivo. Logo na primeira linha, o símbolo "pg" vem de "geração de pseudopotencial". Já "Silicon" é o nome da espécie atômica. O símbolo "tm2" vem de Troullier-Martins, o esquema de geração de pseudopotencial que estamos fazendo. O símbolo "n" é o símbolo da espécie na tabela periódica enquanto que o valor "car", que é o funcional (troca-correlação) significa "Ceperley-Alder" e a letra r indica que o cálculo é relativístico (como indica o conteúdo entre parênteses, podemos não colocar nada ' ', colocar 'r' ou colocar 's' depois do ca).

Na linha final, temos que o raio do núcleo do pseudopotencial para todos os canais é de 1.90 *bohrs*. Valores para essa linha são encontrados no artigo *P.Rivero et al./Computational Materials Science 98 (2015) 372-389*. Abaixo, temos a imagem da tabela extraída desse artigo que pode ser usada para a construção dos pseudopotenciais. Também, apesar de serem nominalmente vazios no estado fundamental, colocamos os estados *3d* e *3f*.

Element	Configuration	PP (rcut s, p, d, f; cfac, rfcac)
<i>LDA</i>		
C (6)	2s ² 2p ²	1.64(2s), 1.51(2p), 1.62(3d), 1.47(4f), -, - (pg)
Al (13)	3s ² 2p ¹	2.30(3s), 2.19(3p), 2.06(3d), 2.17(4f), -, - (pg)
Si (14)	3s ² 3p ²	2.40(3s), 2.41(3p), 1.95(3d), 2.45(4f), -, - (pg)
V (23)	4s ² 3d ³	3.22(4s), 2.86(4p), 2.31(3d), 2.93(4f), 0.010, 0.000
Cr (24)	4s ¹ 3d ⁵	2.32(4s), 2.22(4p), 2.27(3d), 2.25(4f), -, - (pg)
Fe (26)	4s ¹ 3d ⁷	2.07(4s), 2.08(4p), 2.02(3d), 2.28(4f), 0.000, 0.684
Ni (28)	4s ² 3d ⁸	2.92(4s), 2.52(4p), 2.25(3d), 2.32(4f), 1.311, 0.000
Cu (29)	4s ¹ 3d ¹⁰	2.45(4s), 2.48(4p), 2.13(3d), 2.24(4f), -, - (pg)
Ge (32)	3s ² 2p ¹	2.87(4s), 2.84(4p), 2.62(4d), 2.88(4f), -, - (pg)
Se (34)	4s ² 4p ⁴	3.23(4s), 2.40(4p), 2.46(4d), 2.16(4f), -, - (pg)
Nb (41)	5s ¹ 4d ⁴	2.93(5s), 2.91(5p), 2.59(4d), 2.12(4f), -, - (pg)
Pd (46)	5s ¹ 4d ⁹	2.01(5s), 2.45(5p), 2.01(4d), 2.25(4f), 0.016, 0.000
Ag (47)	5s ¹ 4d ¹⁰	2.70(5s), 2.71(5p), 2.22(4d), 2.58(4f), 0.007, 0.000
Sn (50)	5s ² 5p ²	3.30(5s), 3.42(5p), 3.36(5d), 2.84(4f), -, - (pg)
Te (52)	5s ² 5p ⁴	3.48(5s), 3.19(5p), 3.00(5d), 3.17(5f), 0.012, 0.000
Ta (73)	6s ² 5d ³	3.39(6s), 3.68(6p), 2.53(5d), 2.43(5f), -, - (pg)
W (74)	6s ² 5d ⁴	2.83(6s), 2.95(6p), 2.41(5d), 2.29(5f), 1.000, 0.000
Pt (78)	5d ⁹ 6s ¹	2.70(6s), 2.70(6p), 1.98(5d), 2.54(5f), 0.013, 0.000
Au (79)	6s ¹ 5d ¹⁰	2.63(6s), 2.77(6p), 3.06(5d), 2.80(5f), 0.009, 0.000
Bi (83)	6s ² 6p ³	3.10(6s), 2.00(6p), 3.55(6d), 2.75(5f), 0.000, 1.078
<i>GGA</i>		
C (6)	2s ² 2p ²	1.84(2s), 1.64(2p), 1.66(3d), 1.66(4f), -, - (pg)
Al (13)	3s ² 2p ¹	3.08(3s), 2.20(3p), 2.38(3d), 2.69(4f), -, - (pg)
Si (14)	3s ² 3p ²	2.93(3s), 2.38(3p), 2.36(3d), 2.35(4f), -, - (pg)
V (23)	4s ² 3d ³	2.73(4s), 2.74(4p), 2.08(3d), 2.20(4f), 0.012, 0.000
Cr (24)	4s ¹ 3d ⁵	2.45(4s), 2.03(4p), 2.12(3d), 2.23(4f), 0.010, 0.000
Fe (26)	4s ¹ 3d ⁷	2.02(4s), 2.02(4p), 2.01(3d), 2.01(4f), 0.000, 0.645
Ni (28)	4s ² 3d ⁸	2.35(4s), 2.46(4p), 2.51(4d), 2.06(4f), 1.424, 0.000
Cu (29)	4s ¹ 3d ¹⁰	2.27(4s), 2.13(4p), 2.29(3d), 2.29(4f), -, - (pg)
Ge (32)	4s ² 4p ²	2.82(4s), 2.12(4p), 2.72(4d), 2.46(4f), -, - (pg)
Se (34)	4s ² 4p ⁴	2.11(4s), 3.80(4p), 2.16(4d), 2.59(4f), -, - (pg)
Nb (41)	5s ¹ 4d ⁴	2.72(5s), 2.48(5p), 2.68(4d), 2.56(4f), -, - (pg)
Pd (46)	5s ¹ 4d ⁹	2.48(5s), 2.48(5p), 2.16(4d), 2.48(4f), 0.014, 0.000
Ag (47)	5s ¹ 4d ¹⁰	2.19(5s), 2.83(5p), 2.40(4d), 2.82(4f), 0.010, 0.000
Sn (50)	5s ² 5p ²	2.59(5s), 2.15(5p), 3.75(5d), 2.69(4f), 0.008, 0.000
Te (52)	5s ² 5p ⁴	2.99(5s), 2.77(5p), 3.67(5d), 3.12(5f), 0.014, 0.000
Ta (73)	6s ² 5d ³	3.96(6s), 3.60(6p), 2.56(5d), 2.62(5f), -, - (pg)
W (74)	6s ² 5d ⁴	2.82(6s), 2.90(6p), 2.37(5d), 2.35(5f), 1.000, 0.000
Pt (78)	6s ¹ 5d ⁹	2.91(6s), 2.81(6p), 2.18(5d), 2.79(5f), 0.010, 0.000
Au (79)	6s ¹ 5d ¹⁰	2.50(6s), 3.42(6p), 2.98(5d), 3.42(5f), 0.012, 0.000
Bi (83)	6s ² 6p ³	3.10(6s), 2.00(6p), 3.55(6d), 2.75(5f), 0.000, 1.078

Figura 40 – Tabela com valores para o arquivo de geração de pseudopotencial

Podemos então rodar o cálculo com **pg.sh** digitando **sh ../pg.sh Si.tm2.inp**. Ao final do cálculo, verifique a existência de um arquivo com a extensão ".psf", que é o pseudopotencial. Mas, o que esse cálculo gera como saída?

- PSCHARGE: contém quatro colunas com os valores de *r*, as partes "up" e "down" da densidade de carga de valência do pseudopotencial, e a densidade de carga do núcleo do pseudopotencial.

- PSWFNR0...PSWFNR3: pseudofunções de onda de valência como funções do raio, para os orbitais s,p,d e f. Eles incluem um fator de r , e os orbitais s vão pra zero na origem.
- PSPOTR0...PSPOTR3: pseudopotenciais iônicos como funções de r , para os canais s,p,d e f. A última coluna é $-2Z_{ps}/r$, ou seja, o potencial Coulombiano do pseudo átomo.
- PSPOTQ0...PSPOTQ3: transformada de Fourier $V(q)$ (vezes q^2/Z_{ps} dos pseudopotenciais iônicos como função de q (em $bohr^{-1}$), para os canais s,p,d e f.
- PSWFNQ0...PSWFNQ3: transformada de Fourier $\psi(q)$ das pseudofunções de onda como funções q para os canais s, p, d e f.
- VPSOUT, VPSFMT: arquivos (formatado e não-formatado) contendo informação do pseudopotencial. Eles são usados por códigos *ab-initio* como SIESTA e PW.

É interessante comparar os resultados da seção AE com a seção PS. Para isso, basta digitar **grep 'v' OUT**. Os scripts de plotagem relevantes são:

- charge: compara as densidades de carga AE e PS.
- pseudo: um plot multi-página que mostra:
 - As funções de onda AE e PS
 - As derivadas logarítmicas de AE e PS
 - O pseudopotencial do espaço-real
 - A transformada de Fourier do pseudopotencial (vezes q^2/Z_{ps})
- pots: todos os pseudopotenciais do espaço-real.

C.4.3 Teste do Pseudopotencial

Para verificar a qualidade do pseudopotencial gerado faz-se o chamado *teste de transferabilidade*. Um pseudopotencial com boa transferabilidade vai reproduzir os resultados all-electron (níveis de energia e funções de onda) em ambientes arbitrários (i.e., na presença de ligações, que sempre aparecem quando se formam moléculas e sólidos). Na pasta *Tutorial/Si* existe um arquivo chamado **Si.test.inp**, que é a junção de dez "trabalhos". Os cinco primeiros são cálculos all-electron, enquanto que os cinco restantes são testes do pseudopotencial. O arquivo tem a forma:

```
#
# All-electron calculations for a series of Si configurations
ae  Si Test -- GS 3s2 3p2
Si  ca
    0.0
    3  2
    3  0  2.00
    3  1  2.00
ae  Si Test -- 3s2 3p1 3d1
Si  ca
    0.0
    3  3
    3  0  2.00
    3  1  1.00
    3  2  1.00
ae  Si Test -- 3s1 3p3
Si  ca
    0.0
    3  2
    3  0  1.00
    3  1  3.00
ae  Si Test -- 3s1 3p2 3d1
Si  ca
    0.0
    3  3
    3  0  1.00
    3  1  2.00
    3  2  1.00
ae  Si Test -- 3s0 3p3 3d1
Si  ca
```

```
0.0
3 3
3 0 0.00
3 1 3.00
3 2 1.00
#
# Pseudopotential test calculations
pt Si Test -- GS 3s2 3p2
Si ca
0.0
3 2
3 0 2.00
3 1 2.00
pt Si Test -- 3s2 3p1 3d1
Si ca
0.0
3 3
3 0 2.00
3 1 1.00
3 2 1.00
pt Si Test -- 3s1 3p3
Si ca
0.0
3 2
3 0 1.00
3 1 3.00
```

```
pt Si Test -- 3s1 3p2 3d1
```

```
Si ca
```

```
0.0
```

```
3 3
```

```
3 0 1.00
```

```
3 1 2.00
```

```
3 2 1.00
```

```
pt Si Test -- 3s0 3p3 3d1
```

```
Si ca
```

```
0.0
```

```
3 3
```

```
3 0 0.00
```

```
3 1 3.00
```

```
3 2 1.00
```

As configurações diferem na promoção de elétrons de um nível para outro (também é possível transferir frações de um elétron).

Para rodar o teste, usamos o script **pt.sh**. Precisamos dar para esse script dois argumentos: o arquivo de input do cálculo e o pseudopotencial que queremos testar. Para rodar, basta digitar **sh ../../Utils/pt.sh Si.test.inp Si.tm2.vps**.

O arquivo de saída possui duas seções: uma para os cálculos AE e outra para os testes do pseudopotencial PT. Um jeito de comparar as energias AE e PT é digitando **grep 'd' OUT**. As tabelas (AE no topo e PT no final) dão as excitações-cruzadas entre todas as configurações. Tipicamente, as coisas estão OK se a diferença entre os resultados AE-PT não forem maiores que $1mRy$. Também pode-se comparar os autovalores entre AE-PT. Para fazer isso, basta digitar **grep 'v' OUT | grep s**. Novamente, a diferença típica deve ser por volta de $1mRy$ para um "bom" pseudopotencial.

C.5 Exemplo guiado para a construção de pseudopotenciais

Primeiramente, aqui estarei usando a versão do ATOM que vem junto com a versão 2.0.2 do SIESTA por ser mais simples de instalar e usar.

1. Após instalar o ATOM, entre no diretório *Pseudo/atom/Tutorial*. Começaremos com o cálculo All-electron. Entre no diretório desejado (aqui, no diretório do Si).

2. Faça uma cópia do arquivo *Si.tm2.inp* com o nome *Si.ae.inp*, que será o input para o cálculo all-electron e faça as devidas alterações para se tornar o input AE correto (baseie-se no exemplo da seção C.4.1). Teremos um input dessa forma (figura 41):

```

ae Si ground state all-electron
Si   car
    0.0
    3   2
    3   0   2.00   0.00   # 3s2
    3   1   2.00   0.00   # 3p2
#234567890123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890

```

Figura 41 – Input para o cálculo All-electron

3. Feito o arquivo de input, basta digitar **sh ../ae.sh Si.ae.inp**. Como resultado, recebemos uma notificação na tela e um diretório com o nome do input-AE é criado (figura 42).

```

root@alessandro:/home/software/siesta-2.0.2-para-usar-o-ATOM/Pseudo/atom/Tutorial/Si# sh ../ae.sh Si.ae.inp
==> Output data in directory Si.ae
root@alessandro:/home/software/siesta-2.0.2-para-usar-o-ATOM/Pseudo/atom/Tutorial/Si# ls
Si.ae Si.ae.inp Si.test.inp Si.tm2.inp
root@alessandro:/home/software/siesta-2.0.2-para-usar-o-ATOM/Pseudo/atom/Tutorial/Si#

```

Figura 42 – Saída do cálculo All-electron

4. Agora é a hora de gerar o pseudopotencial. No caso desse exemplo, já existe o arquivo PG. Do contrário, basta criá-lo de acordo com a seção 4.2. No arquivo existente, trocaremos os raios (todos definidos com o valor 1.90) para os valores dados na tabela da figura 40. O arquivo de input ficará da seguinte forma (figura 43):
5. Para rodar, basta digitar **sh ../pg.sh Si.tm2.inp**. Se tudo correr bem, a saída será a seguinte (figura 44):

```

#
# Pseudopotential generation for Silicon
# pg: simple generation
#
pg      Silicon
      tm2      3.0      # PS flavor, logder R
n=Si c=car      # Symbol, XC flavor,{ |r|s}
      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
      3      4      # norbs_core, norbs_valence
      3      0      2.00      0.00      # 3s2
      3      1      2.00      0.00      # 3p2
      3      2      0.00      0.00      # 3d0
      4      3      0.00      0.00      # 4f0
      2.93      2.38      2.36      2.35      0.00      0.00
#
# Last line (above):
# rc(s) rc(p) rc(d) rc(f) rcore_flag rcore
#
#23456789012345678901234567890123456789012345678901234567890

```

Figura 43 – Input para geração do pseudopotencial

```

root@alessandro:/home/software/siesta-2.0.2-para-usar-o-ATOM/Pseudo/atom/Tutorial/Si# sh ../pg.sh Si.tm2.inp
==> Output data in directory Si.tm2
==> Pseudopotential in Si.tm2.vps and Si.tm2.psf
root@alessandro:/home/software/siesta-2.0.2-para-usar-o-ATOM/Pseudo/atom/Tutorial/Si# ls
Si.ae Si.ae.inp Si.test.inp Si.tm2 Si.tm2.inp Si.tm2.psf Si.tm2.vps
root@alessandro:/home/software/siesta-2.0.2-para-usar-o-ATOM/Pseudo/atom/Tutorial/Si#

```

Figura 44 – Saída da geração do pseudopotencial

Na saída temos como resultado a criação de um diretório com o nome do input, um arquivo *.psf* (o pseudopotencial) e um arquivo *.vps*.

6. Agora partiremos para o teste do pseudopotencial gerado. O teste consiste basicamente em montar um input com uma "brincadeira" de promoção de elétrons. No caso do Si, o arquivo para o teste já está preparado porém, caso não esteja, basta criar um arquivos nos moldes do exemplo da seção C.4.3. O arquivo de input é mostrado abaixo em 2 partes (por ser um arquivo um pouco maior, foi dividido em mais de uma imagem).

```

#
# All-electron calculations for a series of Si configurations
#
ae Si Test -- GS 3s2 3p2
Si ca
Si 0.0
3 2
3 0 2.00
3 1 2.00
ae Si Test -- 3s2 3p1 3d1
Si ca
Si 0.0
3 3
3 0 2.00
3 1 1.00
3 2 1.00
ae Si Test -- 3s1 3p3
Si ca
Si 0.0
3 2
3 0 1.00
3 1 3.00
ae Si Test -- 3s1 3p2 3d1
Si ca
Si 0.0
3 3
3 0 1.00
3 1 2.00
3 2 1.00
ae Si Test -- 3s0 3p3 3d1
Si ca
Si 0.0
3 3
3 0 0.00
3 1 3.00
3 2 1.00

```

Figura 45 – Primeira parte do arquivo de input para o teste do pseudopotencial

```

#
# Pseudopotential test calculations
#
pt Si Test -- GS 3s2 3p2
Si ca
Si 0.0
3 2
3 0 2.00
3 1 2.00
pt Si Test -- 3s2 3p1 3d1
Si ca
Si 0.0
3 3
3 0 2.00
3 1 1.00
3 2 1.00
pt Si Test -- 3s1 3p3
Si ca
Si 0.0
3 2
3 0 1.00
3 1 3.00
pt Si Test -- 3s1 3p2 3d1
Si ca
Si 0.0
3 3
3 0 1.00
3 1 2.00
3 2 1.00
pt Si Test -- 3s0 3p3 3d1
Si ca
Si 0.0
3 3
3 0 0.00
3 1 3.00
3 2 1.00

```

12345678901234567890123456789012345678901234567890 Ruler

Figura 46 – Segunda parte do arquivo de input para o teste do pseudopotencial

Para rodar o teste basta digitar `sh ../pt.sh Si.test.inp Si.tm2.vps`. A saída é algo parecido com

7. Agora, entramos no diretório com o nome *Si.test-Si.tm2*, que contém o arquivo OUT, e digitamos `grep 'd' OUT`. Aparecerão muitas informações na tela, mas o que mais interessa é essa parte:

```

root@alessandro:/home/software/siesta-2.0.2-para-usar-o-ATOM/Pseudo/atom/Tutorial/Si# sh ../pt.sh Si.test.inp Si.tm2.vps
Note: The following floating-point exceptions are signalling: IEEE_UNDERFLOW_FLAG IEEE_DENORMAL
==> Output data in directory Si.test-Si.tm2
root@alessandro:/home/software/siesta-2.0.2-para-usar-o-ATOM/Pseudo/atom/Tutorial/Si# ls
Si.ae Si.ae.inp Si.test.inp Si.test-Si.tm2 Si.tm2 Si.tm2.inp Si.tm2.psf Si.tm2.vps
root@alessandro:/home/software/siesta-2.0.2-para-usar-o-ATOM/Pseudo/atom/Tutorial/Si# █

```

Figura 47 – Saída do teste do pseudopotencial

δd	total	energy	differences	in series		
δd	1	2	3	4	5	
δd 1	0.0000					
δd 2	0.4292	0.0000				
δd 3	0.5007	0.0714	0.0000			
δd 4	0.9660	0.5367	0.4653	0.0000		
δd 5	1.5128	1.0836	1.0122	0.5468	0.0000	

Figura 48 – Saída do teste do pseudopotencial

8. Também é possível comparar os valores AE-PT usando o comando **grep 'v' OUT | grep s**. A saída fornecerá várias informações, algo parecido com isso:

```

ATM 3.2.2 29-MAY-19 Si Test -- 3s0 3p3 3d1 &v&d
number of valence orbitals = 3
n\l s occ eigenvalue kinetic energy pot energy
3s 0.0 0.0000 -1.14358268 3.71462770 -18.79448683 &v
sum of eigenvalues = -330.66816859
virial theorem(nonrelativistic)
virial sum = -0.00017021
*----- End of series ----* spdfg &d&v
ATM 3.2.2 29-MAY-19 Si Test -- 6S 3s2 3p2 &v&d
number of valence orbitals = 2
n\l s occ eigenvalue kinetic energy pot energy
1s 0.0 2.0000 -0.79938750 0.43598576 -3.70288163 &v
sum of eigenvalues = -2.21171799
ATM 3.2.2 29-MAY-19 Si Test -- 3s2 3p1 3d1 &v&d
number of valence orbitals = 3
n\l s occ eigenvalue kinetic energy pot energy
1s 0.0 2.0000 -1.08376919 0.47647366 -3.78190225 &v
sum of eigenvalues = -2.76895535
ATM 3.2.2 29-MAY-19 Si Test -- 3s1 3p3 &v&d
number of valence orbitals = 2
n\l s occ eigenvalue kinetic energy pot energy
1s 0.0 1.0000 -0.85718452 0.45175417 -3.73595335 &v
sum of eigenvalues = -1.90465882
ATM 3.2.2 29-MAY-19 Si Test -- 3s1 3p2 3d1 &v&d
number of valence orbitals = 3
n\l s occ eigenvalue kinetic energy pot energy
1s 0.0 1.0000 -1.12177032 0.48903750 -3.80540833 &v
sum of eigenvalues = -2.32856288
ATM 3.2.2 29-MAY-19 Si Test -- 3s0 3p3 3d1 &v&d
number of valence orbitals = 3
n\l s occ eigenvalue kinetic energy pot energy
1s 0.0 0.0000 -1.15416644 0.49985366 -3.82378799 &v
sum of eigenvalues = -1.85852936
*----- End of series ----* spdfg &d&v
root@alessandro:/home/software/siesta-2.0.2-para-usar-o-ATOM/Pseudo/atom/Tutorial/Si/Si.test-Si.tm2# █

```

Figura 49 – Saída do teste do pseudopotencial

9. Após a geração e teste do pseudopotencial, o que resta a fazer é analisar os valores resultantes do teste e avaliar a qualidade do pseudopotencial gerado.

APÊNDICE D – Validação dos resultados

No decorrer da dissertação foram apresentados os resultados para as estruturas e foi falado que esses resultados foram condizentes com artigos e informações que constam na literatura. O objetivo deste Apêndice é mostrar essas comparações e validações.

D.1 Grafeno - Célula Unitária

Primeiramente, a tabela D.1 será útil para comparar a distância entre os átomos de carbono nas simulações do SIESTA, do Quantum Espresso e com valor da literatura. Para referência da distância entre os átomos, [56] e [79] podem ser usados para comparação.

	Distância (Å)
SIESTA	1.4219
Quantum Espresso	1.4245
Artigo	1.42

Tabela 7 – Tabela comparando as distâncias obtidas com os programas SIESTA e Quantum Espresso com a distância presente na literatura.

Falando a respeito de estrutura eletrônica, serão mostrados os resultados com o Quantum Espresso e da literatura, para que possam ser comparados com os do SIESTA mostrados no texto da dissertação. Abaixo seguem, portanto, a estrutura de bandas do grafeno obtida usando o Quantum Espresso e também o que é encontrado na literatura, utilizando como referência [80]:

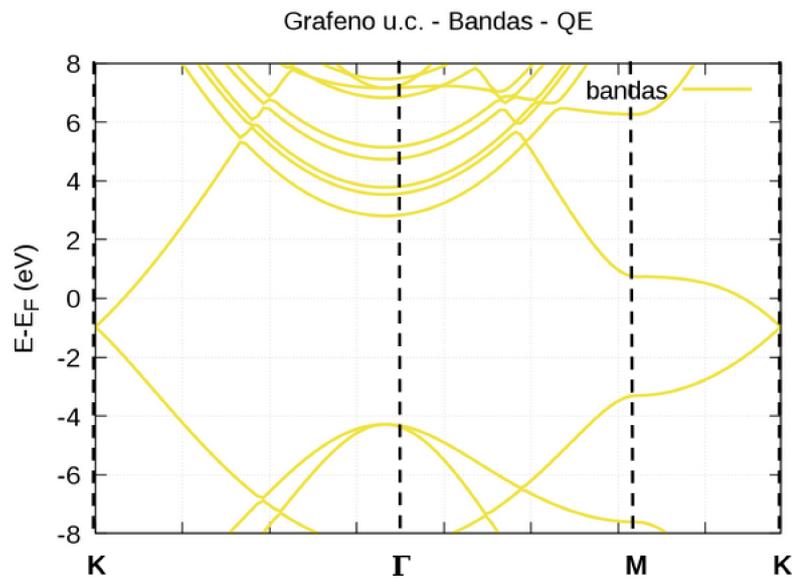


Figura 50 – Estrutura de bandas do Grafeno obtida através do Quantum Espresso.

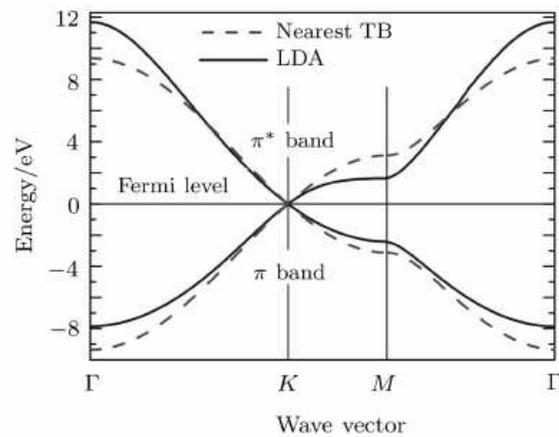


Figura 51 – Estrutura de bandas do Grafeno retirada da referência [80]

D.2 h-BP - Célula Unitária

Agora faremos a validação para o h-BP. Começamos com a distância entre os átomos de fósforo e boro. Para isso, a referência [81] foi usada para os valores mostrados da literatura:

	Distância (Å)
SIESTA	1.8539
Quantum Espresso	1.7321
Artigo	1.85

Agora, será mostrada a estrutura de bandas obtida com o Quantum Espresso e também o resultado da literatura retirado de [81]:

D.3 Grafeno + Moléculas

Agora validaremos, utilizando artigos como ponto de apoio, os resultados para o grafeno adsorvendo as moléculas. As validações para cada variação de sistema serão organizadas em subseções.

D.3.1 Grafeno + DMBI

Para validar este resultado, foi utilizado como ponto de referência o trabalho de Denis [31]. Abaixo é mostrado o resultado do artigo, onde nota-se o ponto de Dirac abaixo do nível de Fermi. No entanto, o resultado deste artigo mostra que o ponto de Dirac está localizado aproximadamente em $E = -0.5 \text{ eV}$, e isso difere um pouco do resultado mostrado na subseção 4.4.1 onde o mínimo da DOS se localiza aproximadamente em $E = -0.1 \text{ eV}$ pois Denis usou van der Waals, enquanto que o resultado aqui apresentado

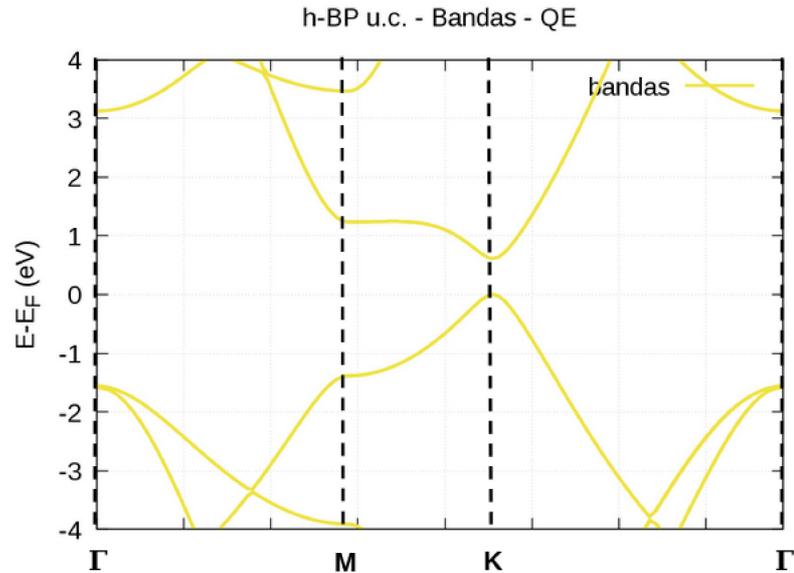


Figura 52 – Estrutura de bandas do h-BP obtida através do Quantum Espresso.

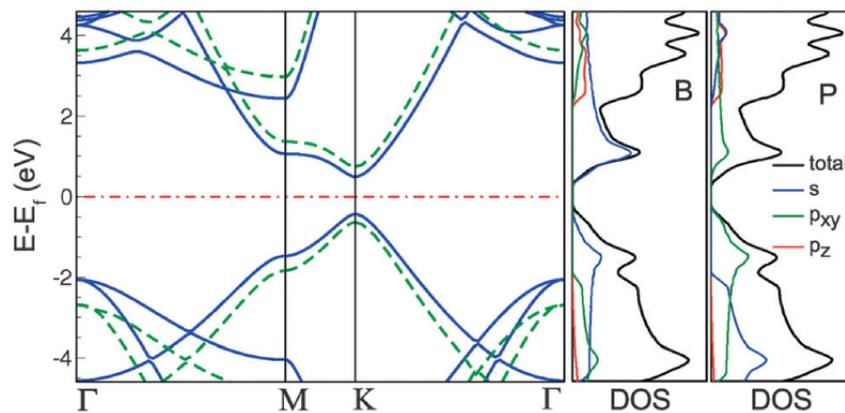


Figura 53 – Estrutura de bandas do h-BP retirada da referência [81]

utilizou GGA. Apesar dessa pequena diferença, o comportamento do sistema é bastante semelhante.

D.3.2 Grafeno + F4TCNQ

Com o intuito de validar este resultado, a referência na literatura utilizada foi o trabalho de Pinto et al.[30]. O resultado do artigo é exibido abaixo. Novamente, pequenas divergências entre a estrutura de bandas apresentada no artigo e a apresentada na dissertação podem ser provenientes do fato de que os autores, aqui, utilizaram a aproximação LDA enquanto que os resultados dessa dissertação utilizaram GGA. No entanto, o comportamento do sistema se mostrou concordante com o resultado do artigo utilizado como referência.

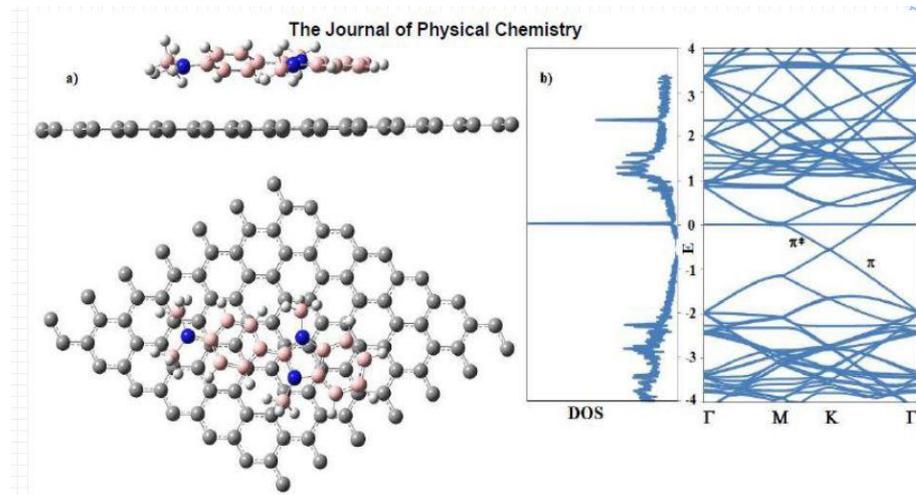


Figura 54 – Estrutura de bandas do Grafeno com a DMBI retirada da referência [31]

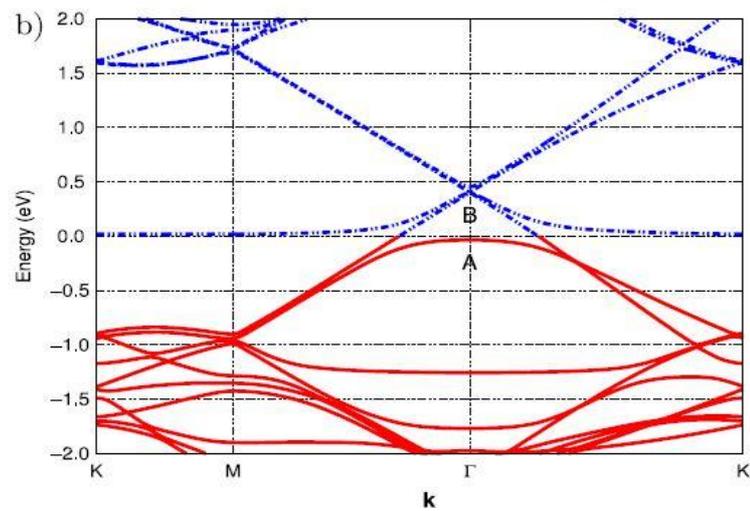


Figura 55 – Estrutura de bandas do Grafeno com a F4TCNQ retirada da referência [30]

Bibliografia

- [1] *Nanotechnology*. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Nanotechnology#Origins>. (accessed: 14.01.2020).
- [2] Altair Santos. *Grafeno amplia resistência e durabilidade do concreto*. URL: <https://www.cimentoitambe.com.br/grafeno-amplia-resistencia-e-durabilidade-do-concreto/>. (accessed: 23.12.2019).
- [3] *O futuro da construção em uma pitada*. URL: <https://ufmg.br/comunicacao/publicacoes/boletim/edicao/2050/o-futuro-da-construcao-em-uma-pitada>. (accessed: 29.02.2020).
- [4] Victória De Santi Serafim. *Uso da nanotecnologia na produção de medicamentos biológicos*. URL: <http://www.usp.br/aun/antigo/exibir?id=7690&ed=1338&f=30>. (accessed: 23.12.2019).
- [5] Shintaro Sato. “Graphene for nanoelectronics”. Em: *Japanese Journal of Applied Physics* 54 (2015). DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.040102>.
- [6] F. A. L. et al. De Souza. “Nano-structured interface of graphene and h-BN for sensing applications”. Em: *Nanotechnology* 27.36 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/36/365503>.
- [7] Ossila. *2D Materials: An Introduction to Two-Dimensional Materials*. URL: <https://www.ossila.com/pages/introduction-2d-materials>. (accessed: 23.12.2019).
- [8] Novoselov et al. “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”. Em: *Science* 306 (2004). DOI: 10.1126/science.1102896.
- [9] Ganesh R. Bhimanapati et al. “Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene”. Em: *ACS Nano* 9 (2015), pp. 11509–11539. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05556>.
- [10] Rutgers University Todd B. Bates. *Graphene-based sensor could improve evaluation, diagnosis and treatment of asthma*. URL: <https://phys.org/news/2017-05-graphene-based-sensor-diagnosis-treatment-asthma.html>. (accessed: 23.12.2019).
- [11] Ecole Polytechnique Federale de Lausanne. *Using graphene to create quantum bits*. URL: <https://phys.org/news/2017-05-graphene-quantum-bits.html>. (accessed: 23.12.2019).
- [12] Li Tao et al. “Silicene field-effect transistors operating at room temperature”. Em: *Nature Nanotechnology* 10 (2015), pp. 227–231. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.325>.
- [13] Michael Berger. *Graphene and other 2D materials for advanced solar cells*. URL: <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=51821.php>. (accessed: 23.12.2019).

- [14] ICFO. *2D materials applications*. URL: <http://graphene.icfo.eu/2d-materials-applications/>. (accessed: 23.12.2019).
- [15] EHT. *Astronomers Capture First Image of a Black Hole*. URL: <https://eventhorizontelescope.org/press-release-april-10-2019-astronomers-capture-first-image-black-hole>. (accessed: 23.12.2019).
- [16] D.E. et al. Gates. “Quantitative host resistance drives the evolution of increased virulence in an emerging pathogen”. Em: *Journal of Evolutionary Biology* 31 (2015), pp. 1704–1714. DOI: 10.1111/jeb.13366.
- [17] D. et al. Tang. “Molecular Dynamics Simulation of the Effect of Angle Variation on Water Permeability through Hourglass-Shaped Nanopores”. Em: *Materials* 8(11) (2015), pp. 7257–7268. DOI: 10.3390/ma8115380.
- [18] Katharina Kaiser et al. “An sp-hybridized molecular carbon allotrope, cyclo[18]carbon”. Em: *Science* 365(6459) (2019), pp. 1299–1301. DOI: 10.1126/science.aay1914.
- [19] News Staff / Source. *Cyclocarbon: New Form of Carbon Synthesized*. URL: <http://www.sci-news.com/physics/cyclocarbon-07503.html>. (accessed: 23.12.2019).
- [20] Bowen Zeng et al. “First-Principles Prediction of the Electronic Structure and Carrier Mobility in Hexagonal Boron Phosphide Sheet and Nanoribbons”. Em: *J. Phys. Chem. C* 120 (2016), pp. 25037–25042. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07048>.
- [21] Jiang et al. “Boron phosphide monolayer as a potential anode material for alkali metal-based batteries”. Em: *Journal of Materials Chemistry A* 5 (2013). DOI: 10.1039/C6TA09264K.
- [22] et al. Berk Onat. “Tuning Electronic Properties of Monolayer Hexagonal Boron Phosphide with Group III–IV–V Dopants”. Em: *J. Phys. Chem. C* 121 (2017). DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10334>.
- [23] H. Şahin et al. “Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations”. Em: *Phys. Rev. B* 80 (15 out. de 2009), p. 155453. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.155453. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.155453>.
- [24] Deniz Çakır et al. “Realization of a p–n junction in a single layer boron-phosphide”. Em: *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015), pp. 13013–13020. DOI: 10.1039/C5CP00414D.
- [25] PubChem. *3-[4-(Dimethylamino)benzylidene]-1,3-dihydro-2H-indol-2-one*. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5353593>. (accessed: 23.12.2019).
- [26] Ossila. *F4TCNQ*. URL: <https://www.ossila.com/products/f4tcnq?variant=8706270560373>. (accessed: 23.12.2019).

- [27] Romaner Rangger Hofmann. “F4TCNQ on Cu, Ag, and Au as prototypical example for a strong organic acceptor on coinage metals”. Em: *Phys. Rev. B* 79 (2009), pp. 165306–. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.165306>.
- [28] Wang Tian Xu. “Band Gap Opening of Bilayer Graphene by F4-TCNQ Molecular Doping and Externally Applied Electric Field”. Em: *J. Phys. Chem. B* 114 (2010), pp. 11377–11381. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp102800v>.
- [29] Wang et. al. “Tuning the threshold voltage of carbon nanotube transistors by n-type molecular doping for robust and flexible complementary circuits”. Em: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111 (2014), pp. 4776–4781. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1320045111>.
- [30] J.P.Goss H.Pinto R.Jones. “p-type doping of graphene with F4-TCNQ”. Em: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2014). DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/40/402001>.
- [31] Pablo A. Denis e Federico Iribarne. “Strong N-doped Graphene: The Case of 4-(1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzimidazol-2-yl)phenyl)dimethylamine (N-DMBI)”. Em: *J. Phys. Chem. C* 119 (2015), pp. 15103–15111. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01683>.
- [32] Dongchen Qi et al. “Surface Transfer Doping of Diamond (100) by Tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 129.26 (2007), pp. 8084–8085. DOI: 10.1021/ja072133r.
- [33] Y Nosho et al. “The effects of chemical doping with F4TCNQ in carbon nanotube field-effect transistors studied by the transmission-line-model technique”. Em: *Nanotechnology* 18.41 (set. de 2007), p. 415202. DOI: 10.1088/0957-4484/18/41/415202. URL: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/41/415202>.
- [34] José M Soler et al. “The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation”. Em: *Journal of Physics: Condensed Matter* 14(2745) (2002). DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>.
- [35] P. Giannozzi et al. “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials”. Em: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009). DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [36] *Carbono*. URL: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Carbono>. (accessed: 24.12.2019).
- [37] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics 8th edition*. Wiley, 2005. ISBN: 0-471-41526-X.
- [38] *Boro*. URL: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Boro#Caracter%C3%ADsticas>. (accessed: 24.12.2019).
- [39] *Boro*. URL: <https://www.infoescola.com/elementos-quimicos/boro/>. (accessed: 24.12.2019).

- [40] *Espalação*. URL: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Espala%C3%A7%C3%A3o>. (accessed: 14.01.2020).
- [41] A.J. et al. Mannix. “Borophene as a prototype for synthetic 2D materials development”. Em: *Nature Nanotech* 13 (2018), pp. 444–450. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0157-4>.
- [42] *Fósforo*. URL: <https://pt.wikipedia.org/wiki/F%C3%B3sforo>. (accessed: 24.12.2019).
- [43] *Fósforo*. URL: <https://www.infoescola.com/elementos-quimicos/fosforo/>. (accessed: 24.12.2019).
- [44] Liangzhi Kou et al. “Phosphorene: Fabrication, Properties and Applications”. Em: *arXiv* (2015).
- [45] *How to calculate grid size in Siesta for a given MeshCutoff: the case for an fcc lattice*. URL: <https://agendafisica.wordpress.com/2010/12/29/mesh-grid-size-in-siesta-for-an-fcc-lattice/>. (accessed: 06.03.2020).
- [46] H. J. Pack J.D. Monkhorst. “Special points for Brillouin-zone integrations”. Em: *Phys. Rev. B* 13 (1976). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [47] et al.(SIESTA TEAM) E.Artacho. *User’s Guide - SIESTA 4.0*. URL: <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiRo8DMhc3mAhXCILkGHw6UCPMQFjAAegQIAhAC&url=https%5C%3A%5C%2Fsiesta-project.github.io%5C%2Fbsc2017%5C%2Fsiesta-4.1.pdf&usg=AOvVaw3JBIwJHhZNRUZPAEOcuCi4>. (accessed: 23.12.2019).
- [48] Kieron Burke John P. Perdew e Matthias Ernzerhof. “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. Em: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [49] K.S.Novoselov. “Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland”. Em: *REVIEWS OF MODERN PHYSICS* 83 (2011). DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.837>.
- [50] Castro Neto et al. “The electronic properties of graphene”. Em: *REVIEWS OF MODERN PHYSICS* 81 (2009). DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [51] et al. C. Lee. “Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene”. Em: *Science* 321(5887) (2008), pp. 385–388. DOI: [doi:10.1126/science.1157996](https://doi.org/10.1126/science.1157996).
- [52] K.S.Novoselov et al. “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene”. Em: *Nature (London)* 438 (2005), pp. 197–200. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature04233>.

- [53] Meric et al. “Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors”. Em: *Nature Nanotechnology* 3 (2008), pp. 654–659. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.268>.
- [54] Balandin et al. “Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene”. Em: *Nano Lett* 8 (2008), pp. 902–907. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl0731872>.
- [55] Bunch et al. “Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets”. Em: *Nano Lett* 8 (2008), pp. 2458–2462. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl801457b>.
- [56] Dodd Gray et al. “Crystal Structure of Graphite, Graphene and Silicon”. Em: *academia.edu* (2009). URL: <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjUiYXU9PnnAhXbCrkGHTASAEQQFjADegQIBR.url=http%3A%2F%2Fcommunity.wvu.edu%2F~miholcomb%2Fgraphene.pdf&usg=AOvVawOAApXDMQoqJF40nmpDtdFi>.
- [57] K. S. Geim A. K.; Novoselov. “The rise of graphene”. Em: *Nature Mater* 6 (2007), pp. 183–191. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [58] M et al. Long. “Electronic Structure and Carrier Mobility in Graphdiyne Sheet and Nanoribbons: Theoretical Predictions”. Em: *Acs Nano* 5 (2011), pp. 2593–2600. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn102472s>.
- [59] H.Liu et al. “Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility”. Em: *Acs Nano* 8 (2014), pp. 4033–4041. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn501226z>.
- [60] A. Jose D.; Datta. “Structures and electronic properties of silicene clusters: a promising material for FET and hydrogen storage.” Em: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011), pp. 7304–7311. DOI: 10.1039/C0CP02580A.
- [61] R. G. Zhuang H. L.; Hennig. “Electronic structures of single-layer boron pnictides”. Em: *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4758465>.
- [62] L.B.Liang et al. “Electronic Bandgap and Edge Reconstruction in Phosphorene Materials”. Em: *Nano Lett* 14 (2014), pp. 6400–6406. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl1502892t>.
- [63] Kin Fai Mak et al. “Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor”. Em: *Phys. Rev. Lett.* 105 (13 set. de 2010), p. 136805. DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.136805. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.
- [64] Sylvio Canuto, Hélio Duarte e Alejandro López-Castillo. “Prediction of boron–phosphorous nanographene-like material”. Em: *International Journal of Quantum Chemistry* 112 (out. de 2012). DOI: 10.1002/qua.24096.

- [65] Shao-feng Wang e Xiaojun Wu. “First-Principles Study on Electronic and Optical Properties of Graphene-Like Boron Phosphide Sheets”. Em: *Chinese Journal of Chemical Physics* 28 (out. de 2015), pp. 588–594. DOI: 10.1063/1674-0068/28/cjcp1505100.
- [66] Hasan Şahin et al. “Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations”. Em: *Physical Review B* 80 (out. de 2009), p. 155453. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.155453.
- [67] *Semiconductor*. URL: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Semiconductor>. (accessed: 17.01.2020).
- [68] Shuiquan Deng, Arndt Simon e Jürgen Köhler. “The origin of a flat band”. Em: *Journal of Solid State Chemistry* 176.2 (2003). Special issue on The Impact of Theoretical Methods on Solid-State Chemistry, pp. 412–416. ISSN: 0022-4596. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00239-1](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00239-1). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459603002391>.
- [69] Zheng Liu et al. “Exotic electronic states in the world of flat bands: from theory to material”. Em: *arXiv* (2014). URL: <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=15&ved=2ahUKEwj2540j6oboAhXiCrkGHXvSBVoQFjA0egQICBAB&url=https%3A%2F%2Farxiv.org%2Fpdf%2F1404.1131&usg=A0vVaw3MR5WmsC3HalfeZp35Eycb>
- [70] Sylvio Canuto José D.M.Vianna Adalberto Fazzio. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Livraria da Física, 2004. ISBN: 9788588325166.
- [71] Janice A. Steckel David S. Sholl. *Density Functional Theory - A Practical Introduction*. Wiley-Interscience, 2009. ISBN: 9780470373170.
- [72] M. Born und R. Oppenheimer. “Zur Quantentheorie der Molekeln”. Em: *Annalen der Physik* 20 (1927). DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [73] P. Hohenberg e W. Kohn. “Inhomogeneous Electron Gas”. Em: *Phys. Rev.* 136 (3B nov. de 1964), B864–B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [74] W. Kohn e L. J. Sham. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. Em: *Phys. Rev.* 140 (4A nov. de 1965), A1133–A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [75] J. P. Perdew e Alex Zunger. “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”. Em: *Phys. Rev. B* 23 (10 maio de 1981), pp. 5048–5079. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5048. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5048>.

- [76] John P. Perdew, Kieron Burke e Matthias Ernzerhof. “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. Em: *Phys. Rev. Lett.* 77 (18 out. de 1996), pp. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [77] C.-O. Almbladh e U. von Barth. “Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues”. Em: *Phys. Rev. B* 31 (6 mar. de 1985), pp. 3231–3244. DOI: 10.1103/PhysRevB.31.3231. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.3231>.
- [78] *Atom User Manual*. URL: https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=2ahUKEwjcm-r1wY7nAhXwLLkGHShLBqYQFjAAegQIBBAB&url=https%3A%2F%2Fweb.pa.msu.edu%2Fpeople%2Ftomanek%2FFHY919%2Fcodes%2FATOM%2FATOM-manual.pdf&usg=A0vVaw0viQ6tGb80QN-5s_eouL2h. (accessed: 18.01.2020).
- [79] Zhen Zhen e Hongwei Zhu. “Structure and Properties of Graphene”. Em: (2018). Ed. por Hongwei Zhu et al., pp. 1–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812651-6.00001-X>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012812651600001X>.
- [80] You Jing-Han et al. “Fifth-Nearest-Neighbor Tight-Binding Description of Electronic Structure of Graphene”. Em: *Communications in Theoretical Physics* 53 (jun. de 2010), p. 1172. DOI: 10.1088/0253-6102/53/6/36.
- [81] Deniz Çakır et al. “Realization of a p–n junction in a single layer boron-phosphide”. Em: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (19 2015), pp. 13013–13020. DOI: 10.1039/C5CP00414D. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP00414D>.