

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA, INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ARTHUR BARRETO MORAIS**

**ESTUDO ESTRUTURAL E ELETRÔNICO DE GRAFINOS EM  
DIFERENTES CONFIGURAÇÕES VIA SIMULAÇÕES ATOMÍSTICAS**

Juiz de Fora

2024

**ARTHUR BARRETO MORAIS**

**ESTUDO ESTRUTURAL E ELETRÔNICO DE GRAFINOS EM  
DIFERENTES CONFIGURAÇÕES VIA SIMULAÇÕES ATOMÍSTICAS**

Trabalho de Conclusão de curso apresentado ao Programa de Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Sato

Juiz de Fora

2024

Ficha catalográfica elaborada através do Modelo Latex do CDC da UFJF  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

MORAIS, ARTHUR BARRETO.

ESTUDO ESTRUTURAL E ELETRÔNICO DE GRAFINOS EM DIFERENTES CONFIGURAÇÕES VIA SIMULAÇÕES ATOMÍSTICAS / ARTHUR BARRETO MORAIS. – 2024.

111 f. : il.

Orientador: Fernando Sato

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Juiz de Fora, Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Graduação em Física, 2024.

Grafino 1. Energia de Formação. 2. GAP molecular. 3. Módulo de Young . 4. Empilhamento . I. Sato, Fernando, Prof. Dr.

ARTHUR BARRETO MORAIS

**ESTUDO ESTRUTURAL E ELETRÔNICO DE GRAFINOS EM  
DIFERENTES CONFIGURAÇÕES VIA SIMULAÇÕES ATOMÍSTICAS**

Trabalho de Conclusão de curso apresentado ao Programa de Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Física.

Aprovada em (dia) de (mês) de (ano)

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Socrates de Oliveira Dantas  
Universidade Federal de Juiz de Fora

---

Prof. Dr. Virgilio de Carvalho dos Anjos  
Universidade Federal de Juiz de Fora



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
REITORIA - ICE - Coordenação do Curso de Física Diurno

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

A Coordenação do Curso de Bacharelado e Licenciatura em Física Diurno declara que, no dia 26/08/2024, o aluno Arthur Barreto Moraes, matrícula 201965667E, apresentou seu trabalho de conclusão de curso, intitulado “Estudo Estrutural e Eletrônico de Grafinos em Diferentes Configurações Via Simulações Atomísticas”, tendo sido aprovada pela banca examinadora com nota 95.

Juiz de Fora, 26 de Agosto de 2024

Banca examinadora:

Profa. Dr. Fernando Sato - Orientador  
Departamento de Física - ICE - UFJF  
Prof. Dr. Sócrates de Oliveira Dantas  
Departamento de Física - ICE - UFJF  
Prof. Dr. Virgílio Carvalho dos Anjos  
Departamento de Física - ICE - UFJF



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Sato, Professor(a)**, em 26/08/2024, às 17:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Virgilio de Carvalho dos Anjos, Professor(a)**, em 27/08/2024, às 16:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Socrates de Oliveira Dantas, Professor(a)**, em 27/08/2024, às 16:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf ([www2.ufjf.br/SEI](http://www2.ufjf.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1851219** e o código CRC **972A1E61**.

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Automar Dutra de Moraes e Deomara de Novaes Barreto Moraes, em reconhecimento por todo o esforço e apoio incondicional.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, pelo carinho e esforço durante toda a minha vida. Em especial, agradeço a minha mãe Deomara de Novaes Barreto Moraes por sempre ser a minha zona de conforto e por ser uma incrível referência de pessoa forte, amorosa e alegre. Também, agradeço o meu pai Automar Dutra de Moraes, por trabalhar durante 34 anos com bar, aguentando diversas situações desconfortáveis e complicadas para me proporcionar o melhor possível da vida, além de demonstrar o seu amor da sua própria forma.

Agradeço ao Prof. Dr. Fernando Sato, pelos quase quatro anos de orientação e pela enorme paciência para explicar e ouvir alguém tão cabeça dura como eu. Agradeço também pela compreensão em questão de prazos por saber que eu estava em uma situação de tempo escasso devido ao auxílio no bar e afins.

Agradeço também a todos os meus amigos de faculdade, tive bastante sorte de conhecer tanta gente boa durante o meu percurso pelo mar da graduação. Em especial, agradeço ao meu amigo e fiel escudeiro Lorrán, por ser a pessoa que me deu a luz para qual área de pesquisa seguir, ser a pessoa que sempre aguentou me explicar e conversar sobre quaisquer assuntos, eu particularmente considero você como o irmão que eu nunca tive.

Por fim, agradeço a UFJF e ao departamento de Física por todo o aprendizado que tive durante esses anos. Também agradeço ao laboratório de Simulação Computacional por toda infraestrutura e liberdade, assim como os órgãos de fomento CAPES, FAPEMIG, FINEP e CNPq, por todo financiamento durante todos esses anos de iniciação científica.

## RESUMO

O estudo baseado na caracterização e aplicação de nanomateriais nas grandes áreas de conhecimento humano cresce e se desenvolve exponencialmente com o passar do tempo. Recentemente, as pesquisas com enfoque nos nanomateriais bidimensionais receberam um grande holofote no meio científico e tecnológico, visto que a baixa necessidade espacial das nanoestruturas bidimensionais possibilita um aumento na eficiência de equipamentos tecnológicos, sem a necessidade de aumentar o volume do mesmo. Em especial, vale a pena destacarmos o grafeno, rede cristalina formada inteiramente por carbonos com hibridização do tipo  $sp^2$ , que possui incríveis qualidades mecânicas e eletrônicas, tais como um elevado módulo de Young, da ordem de  $1\ TPa$ , e uma exímia mobilidade eletrônica à temperatura ambiente [1]. Mediante a isso, este projeto tem como alvo de estudo um nanomaterial bidimensional, alótropo de carbono, semelhante ao grafeno, denominado de grafino. Estrutura esta formada por anéis benzênicos conectados por meio de cadeias carbônicas, apresentando tanto carbonos com hibridizações  $sp^2$ , quanto  $sp$  em sua composição. Outro fator importante da sua geometria a ser comentado é a sua nomenclatura, denotada como grafino- $n$ , onde  $n$  indica o número de ligações triplas nas cadeias carbônicas que ligam os anéis benzênicos. Este trabalho possui o intuito de caracterizar estrutural e eletronicamente diferentes conformações de estruturas oriundas do grafino, que nomeamos como **G(1-5)** e estruturas bicamadas de grafino, por meio de simulações atomísticas, tanto para métodos semi-empíricos (**PM3,PM6**), quanto para métodos baseados em primeiros princípios como **DFT (DFTB)**. Outra proposta perseguida neste trabalho é desenvolver e encontrar qual a configuração de empilhamento, semelhante ao grafite, das redes cristalinas oriundas de **G(1-5)**. Por fim, as grandezas calculadas neste trabalho são, no âmbito molecular, análise dos tamanhos de ligação, energia de formação e **GAP** molecular de todas as estruturas moleculares presentes neste trabalho. Já no âmbito periódico, as grandezas obtidas são, o número mínimo de pontos **k**'s, energia de coesão, Estrutura de Bandas e módulo de Young para todas as redes cristalinas presentes neste trabalho.

Palavras-chave: Grafino. Energia de Formação. Módulo de Young. Estrutura de Bandas. GAP molecular. Empilhamento.

## ABSTRACT

The study based on the characterization and application of nanomaterials in major areas of human knowledge is growing and developing exponentially over time. Recently, research focusing on two-dimensional nanomaterials has received significant attention in the scientific and technological communities, as the low spatial requirement of two-dimensional nanostructures allows for increased efficiency of technological devices without the need to increase their volume. In particular, it is worth highlighting graphene, a crystal lattice composed entirely of carbon with  $sp^2$  hybridization, which possesses remarkable mechanical and electronic qualities, such as a high Young's modulus of around 1 TPa and exceptional electronic mobility at room temperature [1]. In light of this, this project aims to study a two-dimensional nanomaterial, a carbon allotrope similar to graphene, known as graphyne. This structure is formed by benzene rings connected by carbon chains, featuring both  $sp^2$  and  $sp$  hybridizations in its composition. Another important aspect of its geometry to be discussed is its nomenclature, denoted as graphyne-n, where n indicates the number of triple bonds in the carbon chains connecting the benzene rings. This work aims to characterize the structural and electronic properties of different conformations of graphyne-derived structures, such as **G(1-5)** and bilayer graphyne structures, through atomistic simulations using both semi-empirical methods (**PM3**, **PM6**) and **DFT**-based methods (**DFTB**). Another goal of this work is to develop and identify the stacking configuration, similar to graphite, of the crystal lattices derived from **G(1-5)**. Finally, the quantities calculated in this work include, in the molecular domain, bond lengths, formation energy, and molecular **GAP** of all molecular structures studied. In the periodic domain, the quantities obtained are the minimum number of **k**-points, cohesive energy, Band Structure, and Young's modulus for all crystal lattices studied in this work.

Keywords: Graphyne. Formation Energy. Young's modulus. Band Structure. molecular GAP. Stacking.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da estrutura da rede de Grafino-1 ( $\gamma$ -graphyne). . . . .	14
Figura 2 – Representação dos tipos de Grafino com diferentes números de ligações triplas. . . . .	15
Figura 3 – Representação do problema de muitos elétrons (azul) conectado com um núcleo (vermelho). . . . .	17
Figura 4 – Representação do problema de muitos elétrons (azul) conectado com núcleos (vermelho). . . . .	20
Figura 5 – Densidade eletrônica referente a alguns orbitais atômicos. Números quânticos no formato $(n,l,m_l)$ . . . . .	23
Figura 6 – Fluxograma que representa o método <b>SCF</b> . . . . .	37
Figura 7 – Exemplos de redes de Bravais bidimensionais. . . . .	41
Figura 8 – Exemplos de células primitivas bidimensionais. . . . .	42
Figura 9 – Construção da Célula de Wigner-Seitz. . . . .	43
Figura 10 – Estrutura cristalina do Cloreto de Sódio. . . . .	44
Figura 11 – Estrutura cristalina (à esquerda) e primeira zona de <i>Brillouin</i> (à direita) da rede cúbica de corpo centrado. . . . .	45
Figura 12 – Fluxograma que representa o método autoconsistente referente ao <b>DFT</b> . . . . .	53
Figura 13 – Estrutura de bandas e densidade de estados do Grafeno. A linha vermelha representa a energia relacionada ao nível de <i>Fermi</i> . . . . .	55
Figura 14 – Fluxograma que representa o método autoconsistente referente ao <b>DFTB</b> . . . . .	61
Figura 15 – Representação operacional de cada tipo de configuração de união artificial na estrutura Grafino-3. As ligações triplas em vermelho serão as substituídas por duplas. . . . .	66
Figura 16 – Células unitárias 2D (à esquerda) e 3D (à direita) das estruturas grafino-1 em <i>bulk</i> . . . . .	67
Figura 17 – Gráficos de todas as estruturas <b>G(1-5)</b> relacionando a energia total com a quantidade de pontos <b>k</b> 's . . . . .	69
Figura 18 – Células unitárias de todas as estruturas monocamadas de grafino. . . . .	70
Figura 19 – Rede cristalina visual da estrutura monocamada G-3 (grafino-3). . . . .	71
Figura 20 – Célula unitária do grafite. . . . .	72
Figura 21 – Triângulo de simetria da rede relacionada ao grafino-1. Imagem em perspectiva. . . . .	72
Figura 22 – Gráfico de um ciclo <b>SCC</b> completo para a estrutura grafino-1 ( <b>3OB</b> ). . . . .	73
Figura 23 – Configuração de empilhamento da rede oriunda de grafino-1 ( <b>3OB</b> ). À esquerda temos o empilhamento 2D e à direita 3D. . . . .	74
Figura 24 – Configuração de empilhamento da rede oriunda de grafino-2 ( <b>3OB</b> ). À esquerda temos o empilhamento 2D e à direita 3D. . . . .	74

Figura 25 – Configuração de empilhamento da rede oriunda de grafino-3 ( <b>3OB</b> ). À esquerda temos o empilhamento 2D e à direita 3D. . . . .	74
Figura 26 – Configuração de empilhamento da rede oriunda de grafino-4 ( <b>3OB</b> ). À esquerda temos o empilhamento 2D e à direita 3D. . . . .	75
Figura 27 – Configuração de empilhamento da rede oriunda de grafino-5 ( <b>3OB</b> ). À esquerda temos o empilhamento 2D e à direita 3D. . . . .	75
Figura 28 – Histograma dos tamanhos de ligações referente as estruturas <b>G(1-5)</b> via <b>PM6-D3</b> à esquerda e <b>DFTB</b> molecular à direita. . . . .	77
Figura 29 – Histograma dos tamanhos de ligações referente as estruturas bicamadas com configuração <b>E</b> via <b>PM6-D3</b> à esquerda e <b>DFTB</b> molecular à direita. . . . .	82
Figura 30 – Valores dos <b>GAP</b> 's para as <b>G(1-5)</b> via <b>PM6-D3</b> à esquerda e <b>DFTB</b> molecular à direita. . . . .	85
Figura 31 – Valores dos <b>GAP</b> 's referente as estruturas bicamadas com configuração <b>E</b> via <b>PM6-D3</b> à esquerda e <b>DFTB</b> molecular à direita. . . . .	85
Figura 32 – Gráficos referente as estruturas de bandas e densidades de estados das estruturas de grafinos e grafeno (última figura) via <b>3OB</b> . . . . .	86
Figura 33 – Gráficos referente as estruturas de bandas e densidades de estados das estruturas de grafinos e grafeno (última figura) via <b>Matsci</b> . . . . .	87
Figura 34 – Direções de simetria relacionado ao módulo de Young calculado ( <b>3OB</b> ). . . . .	89
Figura 35 – Histograma dos tamanhos de ligações referente as estruturas bicamadas com configuração <b>I</b> via <b>PM6-D3</b> à esquerda e <b>DFTB</b> molecular à direita. . . . .	106
Figura 36 – Histograma dos tamanhos de ligações referente as estruturas bicamadas com configuração <b>T</b> via <b>PM6-D3</b> à esquerda e <b>DFTB</b> molecular à direita. . . . .	107
Figura 37 – Valores dos <b>GAP</b> 's referente as estruturas bicamadas com configuração <b>I</b> via <b>PM6-D3</b> à esquerda e <b>DFTB</b> molecular à direita. . . . .	107
Figura 38 – Valores dos <b>GAP</b> 's referente as estruturas bicamadas com configuração <b>T</b> via <b>PM6-D3</b> à esquerda e <b>DFTB</b> molecular à direita. . . . .	108
Figura 39 – Gráficos referente ao fitagem das curvas referentes ao módulo de Young das estruturas do grafino e grafeno (última figura) via <b>Matsci</b> . . . . .	110
Figura 40 – Gráficos referente a fitagem das curvas referentes ao módulo de Young das estruturas do grafino e grafeno (última figura) via <b>3OB</b> . . . . .	111

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros relacionados ao método <b>PM3</b> . . . . .	64
Tabela 2 – Parâmetros relacionados ao método <b>PM6</b> . . . . .	65
Tabela 3 – Parâmetros estruturais relacionados ao método <b>DFTB</b> . . . . .	71
Tabela 4 – Parâmetros do sistema cristalino dos grafinos empilhados (DFTB+) ( <b>3OB</b> ). . . . .	75
Tabela 5 – Energia dos grafinos bases via MOPAC (PM6-D3). . . . .	76
Tabela 6 – Energia dos grafinos bases via <b>DFTB</b> molecular ( <b>DFTB+</b> ). . . . .	77
Tabela 7 – Energia dos grafinos bases via <b>DFTB</b> <i>bulk</i> ( <b>DFTB+</b> ) ( <b>3OB</b> ). . . . .	78
Tabela 8 – Energia dos grafinos bases via <b>DFTB</b> <i>bulk</i> ( <b>DFTB+</b> ) ( <b>Matsci</b> ). . . . .	79
Tabela 9 – Energia dos grafinos bicamadas via MOPAC ( <b>PM6-D3</b> ). . . . .	80
Tabela 10 – Energia dos grafinos bicamadas via <b>DFTB</b> molecular ( <b>DFTB+</b> ). . . . .	81
Tabela 11 – Energia de Coesão por átomo das redes de grafino em <i>bulk</i> ( <b>3OB</b> ). . . . .	83
Tabela 12 – Valores de <b>GAP</b> molecular e comparação das diferenças entre métodos. . . . .	84
Tabela 13 – Tabela de nível de fermi e valor do <b>GAP</b> em <i>bulk</i> . . . . .	88
Tabela 14 – Energia de Coesão por átomo das redes de grafino em <i>bulk</i> ( <b>3OB</b> ). . . . .	89
Tabela 15 – Energia dos grafinos bases via MOPAC ( <b>PM3</b> ) . . . . .	108
Tabela 16 – Energia dos grafinos bases via ORCA ( <b>PM3</b> ) . . . . .	108
Tabela 17 – Energia dos grafinos bicamadas via ORCA ( <b>PM3</b> ) . . . . .	109

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO . . . . .</b>	<b>13</b>
1.1	OBJETIVOS . . . . .	16
<b>2</b>	<b>METODOLOGIA . . . . .</b>	<b>17</b>
2.1	O PROBLEMA DE MUITOS ELÉTRONS . . . . .	17
2.2	O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS . . . . .	20
2.3	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER . . . . .	21
2.4	UNIDADES ATÔMICAS . . . . .	22
2.5	TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR (TOM) . . . . .	22
2.5.1	ORBITAIS ATÔMICOS E MOLECULARES . . . . .	23
2.5.2	SPIN ELETRÔNICO . . . . .	23
2.5.3	ORBITAIS ESPACIAIS . . . . .	24
2.5.4	SPIN-ORBITAL . . . . .	24
2.5.5	MÉTODO DE COMBINAÇÃO LINEAR DE ORBITAIS ATÔMICOS . . . . .	25
2.6	HARTREE FOCK . . . . .	25
2.6.1	OPERADOR PARIDADE E ANTI-PARIDADE . . . . .	25
2.6.2	PRODUTO DE HARTREE COM SPIN ELETRÔNICO . . . . .	26
2.6.3	DETERMINANTE DE SLATER . . . . .	26
2.6.4	DETERMINANTES ASSOCIADOS A ESTADOS EXCITADOS . . . . .	27
2.6.5	DETERMINANTES RESTRITOS . . . . .	27
2.6.6	TEOREMA VARIACIONAL . . . . .	28
2.6.7	REGRAS DE CONDON-SLATER . . . . .	29
2.6.8	INTEGRAIS DE UM ELÉTRON . . . . .	30
2.6.9	INTEGRAIS DE DOIS ELÉTRONS . . . . .	30
2.6.10	APROXIMAÇÃO DE HARTREE FOCK . . . . .	31
2.6.11	DENSIDADE DE CARGAS . . . . .	35
2.6.12	ENERGIA DE CORRELAÇÃO . . . . .	35
2.6.13	PROCEDIMENTO DO SCF . . . . .	35
2.6.14	MÉTODOS ATOMÍSTICOS SEMI-EMPÍRICOS . . . . .	38
2.6.14.1	SLATER-TYPE ORBITAL (STO) . . . . .	38
2.6.14.2	ZERO DIFFERENCIAL OVERLAP (ZDO) . . . . .	38
2.6.14.3	COMPLETE NEGLECT OF DIFFERENTIAL OVERLAP (CNDO) . . . . .	38
2.6.14.4	NEGLECT OF DIATOMIC DIFFERENTIAL OVERLAP (NDDO) . . . . .	40
2.6.14.5	MODIFIED NEGLECT OF DIATOMIC OVERLAP (MNDO) . . . . .	40
2.6.14.6	PARAMETRIC METHODS 3/6 (PM3/PM6) . . . . .	40
2.7	REDE DE BRAVAIS . . . . .	41
2.7.1	CÉLULA PRIMITIVA . . . . .	42
2.7.1.1	CÉLULA PRIMITIVA DE WIGNER-SEITZ . . . . .	42

2.7.2	CÉLULA UNITÁRIA . . . . .	43
2.7.3	ESTRUTURA CRISTALINA . . . . .	43
2.8	REDE RECÍPROCA . . . . .	44
2.8.1	PRIMEIRA ZONA DE BRILLOUIN . . . . .	45
2.9	POTENCIAL PERIÓDICO . . . . .	45
2.9.1	TEOREMA DE BLOCH . . . . .	46
2.10	APROXIMAÇÃO DE TIGHT BINDING . . . . .	47
2.11	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT) . . . . .	50
2.11.1	OS TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN . . . . .	50
2.11.2	EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM . . . . .	51
2.12	ESTRUTURA ELETRÔNICA DE BANDAS . . . . .	54
2.12.1	BANDAS DE ENERGIA E PRIMEIRA ZONA DE BRILLOUIN . . . . .	54
2.13	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE BASEADA EM TIGHT BINDING (DFTB) . . . . .	56
2.13.1	ENERGIA TOTAL E MÉTODO AUTOCONSISTENTE DO DFTB . . . . .	59
2.14	GRANDEZAS DE ESTABILIDADE . . . . .	61
2.14.1	ENERGIA DE FORMAÇÃO . . . . .	61
2.14.2	ENERGIA DE COESÃO . . . . .	62
2.14.3	CALOR DE FORMAÇÃO . . . . .	62
2.15	MÓDULO DE YOUNG . . . . .	63
2.16	ORBITAIS DE FRONTEIRA . . . . .	63
2.17	PARAMETRIZAÇÃO DOS PROGRAMAS E METODOLOGIA UTILIZADA PARA A OBTENÇÃO DOS DADOS . . . . .	64
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .</b>	<b>66</b>
3.1	DESENVOLVIMENTO DE NOMENCLATURAS . . . . .	66
3.1.1	ESTRUTURAS BICAMADAS . . . . .	66
3.1.2	ESTRUTURAS EMPILHADAS . . . . .	67
3.2	ESTUDO DOS PONTOS K . . . . .	67
3.3	CÉLULAS UNITÁRIAS DESENVOLVIDAS . . . . .	70
3.4	CONFIGURAÇÃO E ESTRATÉGIA DE EMPILHAMENTO . . . . .	71
3.5	ESTABILIDADES ESTRUTURAIS . . . . .	75
3.5.1	ESTRUTURAS BASES . . . . .	76
3.5.2	ESTRUTURAS BICAMADAS . . . . .	79
3.5.3	ESTRUTURAS EMPILHADAS . . . . .	83
3.6	CARACTERIZAÇÃO ELETRÔNICA . . . . .	83
3.6.1	GAP MOLECULAR . . . . .	84
3.6.2	ESTRUTURA DE BANDAS . . . . .	85
3.7	MODULO DE YOUNG . . . . .	88
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO . . . . .</b>	<b>90</b>

5	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b> . . . . .	<b>93</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>94</b>
	<b>APÊNDICE A – TIPOS DE LIGAÇÃO</b> . . . . .	<b>98</b>
<b>A.1</b>	LIGAÇÃO POR TUNELAMENTO DA MOLÉCULA DE $H_2^+$ . . . . .	98
<b>A.1.1</b>	TUNELAMENTO . . . . .	98
<b>A.1.2</b>	POTENCIAL DA ESTRUTURA . . . . .	98
<b>A.1.3</b>	EQUAÇÃO DE SCHRODINGER INDEPENDENTE DO TEMPO PARA A AUTOFUNÇÃO DO ELÉTRON . . . . .	99
<b>A.1.4</b>	DENSIDADE DE PROBABILIDADE DOS ORBITAIS MOLECULA- RES . . . . .	100
<b>A.2</b>	LIGAÇÃO COVALENTE E A MOLÉCULA DE $H_2$ . . . . .	101
<b>A.2.1</b>	PRINCÍPIO DE EXCLUSÃO DE PAULI . . . . .	101
<b>A.2.2</b>	O HIDROGÊNIO MOLECULAR ( $H_2$ ) . . . . .	101
<b>A.2.3</b>	A NÃO EXISTÊNCIA DA LIGAÇÃO COVALENTE $H_e - H$ . . . . .	103
<b>A.3</b>	LIGAÇÃO IÔNICA E A MOLÉCULA DE FLUORETO DE LÍTIIO ( $L_iF$ )	103
<b>A.3.1</b>	EFEITO DE BLINDAGEM E CARGA NUCLEAR EFETIVA ( $Z_{ef}$ )	103
<b>A.3.2</b>	TERMINOLOGIAS IMPORTANTES . . . . .	103
<b>A.3.3</b>	FUNÇÃO ENERGIA POTENCIAL TOTAL . . . . .	104
<b>A.4</b>	INTERAÇÃO DE VAN DER WAALS . . . . .	104
<b>A.4.1</b>	INTERAÇÃO DE VAN DE WAALS NOS ÁTOMOS DE HIDROGÊ- NIO . . . . .	105
	<b>APÊNDICE B – RESULTADOS NÃO UTILIZADOS</b> . . . . .	<b>106</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A lei de Moore é uma tendência histórica que relaciona a passagem dos anos com o aumento direto da quantidade de transistores, “*O número de transistores em um sistema integrado, microchips-chips, dobra a cada dois anos*” [2], porém é visível que não observamos um aumento significativo no tamanho destes sistemas integrados, pelo contrário, observamos uma queda contínua no tamanho destes aparelhos eletrônicos, por exemplo, em 1968 o tamanho médio de semicondutores era em torno de  $20\mu m$ , atualmente, este valor gira em torno de  $3nm$  [3, 4]. Este fato ocorre devido ao grande crescimento e investimento em pesquisas relacionadas a nanomateriais.

Estruturas que possuem suas dimensões no intervalo entre  $1nm$  a  $100nm$  são denominadas como nanomateriais. Seu grande fator de interesse advém da baixa necessidade espacial, ao contrário dos materiais de dimensão considerável, tais como os fios de cobre que percorrem todo o sistema elétrico dos grandes centros. É importante ressaltar que existe uma classificação referente a relação entre o tamanho das dimensões de cada nanomaterial, são elas, zero dimensional (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D), tridimensional (3D). 0D apresentam todas as dimensões bem pequenas, geralmente com o raio menor que  $5nm$ . 1D apresentam uma das dimensões significativamente maior que as outras, usualmente apresentam um raio entre  $5nm$  a  $50nm$ . 2D apresentam uma das dimensões significativamente menor que as outras, geralmente apresentando espessura menor que  $100nm$ . 3D apresentam todas as dimensões de tamanho considerável, porém respeitando um tamanho menor ou na ordem de  $100nm$  [5, 6, 7].

Ao escrever numa folha de papel com um lápis estamos marcando-a com grafite, estrutura tridimensional formada por diversas folhas com espessura de um átomo de carbono. Cada folha por sua vez é denominada de grafeno, uma estrutura bidimensional composta inteiramente por anéis benzênicos de carbonos com hibridização do tipo  $sp^2$ . O estudo referente ao grafeno iniciou-se há bastante tempo, um dos primeiros estudos teóricos dessa estrutura foi realizado pelo físico teórico canadense *P. R. Wallace*, em 1947, com intuito de estudar as propriedades eletrônicas do grafite em termos das suas camadas bidimensionais. Evoluindo um pouco no tempo, na década de 70, observamos diversos estudos e tentativas de sínteses dessa estrutura geradora do grafite. Em especial, vale ressaltar o trabalho realizado pelo químico alemão *Hanns-Peter Boehm*, tal que, a partir dos estudos em estruturas de óxido de grafite, conseguiu isolar e identificar experimentalmente camadas de grafeno utilizando o microscópio eletrônico de transmissão (MET) e difração de raio X [8]. Por fim, o afunilamento de todos os trabalhos citados, acarretou em um prêmio Nobel para os físicos russos *Andre Geim* e *Konstantin Novoselov* em 2010, cujo trabalho, realizado em 2004, se baseia na produção e identificação indubitável de uma camada de grafeno utilizando a técnica de esfoliação mecânica [9]. A grande gama de pesquisa sobre esta importante estrutura ocorre, em grande parte devido as suas ótimas

qualidades eletrônicas, óticas, biológicas e muitas outras. Em especial vale a pena ressaltar algumas propriedades, tais como, uma elevada condutividade térmica ( $5000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), um elevado módulo de Young de ( $1 \text{ TPa}$ ), uma alta mobilidade eletrônica à temperatura ambiente ( $200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) uma elevada transparência, absorvendo apenas 2,3 % da luz, entre muitas outras qualidades interessantes [1].

Assim como o grafeno, o grafino é um alótropo de carbono que apresenta uma estrutura semelhante ao seu parente, o qual também possui anéis benzênicos compostos unicamente de carbonos com hibridização  $sp^2$  em sua estrutura cristalina, porém a diferença primordial entre os dois está nas ligações químicas. O grafino é a composição do grafeno com o carbono acetilênico linear, também conhecido como carbino, ou seja, apresenta tanto carbonos  $sp$ , quanto  $sp^2$  em sua composição, assim possuindo locais onde as ligações são mais fortes que as do grafeno, que são as regiões entre os anéis benzênicos [10].

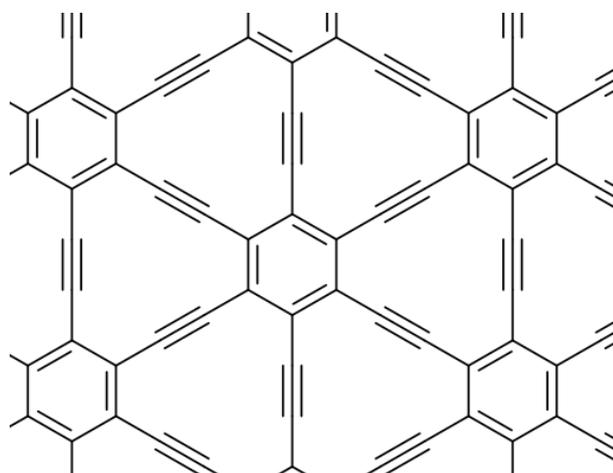


Figura 1 – Representação da estrutura da rede de Grafino-1 ( $\gamma$ -graphyne).

Fonte: Figura adaptada de [11].

O estudo referente ao grafino iniciou-se em 1987, pelo físico *R.H. Baughman*, que utilizou de métodos atomísticos computacionais para gerar e desenvolver teoricamente a estrutura de grafino convencional, além de algumas outras estruturas relativamente diferentes de carbono [12]. Essa estrutura deixou de ser apenas teórica em 2010, devido a conquista do físico *Guoxing Li*, e colaboradores, de sintetizar experimentalmente folhas de  $3.61 \text{ cm}^2$  de grafidinos, grafinos com 2 ligações triplas entre os anéis benzênicos, em superfícies de cobre [13]. Com o passar de alguns anos, temos em 2013 a idealização teórica e síntese experimental de diversas outras estruturas geradas com grafino, tais como, nanotubos de grafino e "fulereninos" (estruturas semelhantes aos fulerenos, porém desenvolvidas baseadas em grafinos) [14]. Recentemente, as linhas de pesquisa sobre essa nova cadeia de estruturas abordam temas diversos, tais como a capacidade de absorção de gás hidrogênio ( $H_2$ ) com intuito de obter novas formas combustíveis de energia limpa [15].

Estruturas oriundas do grafino, geralmente denotadas pelo prefixo "*graphyne*" em

sua nomenclatura, existem em uma quantidade expressiva. Em respeito a este fato, é importante ressaltar que, neste trabalho, focaremos unicamente nas estruturas oriundas do  $\gamma$ -*graphyne* [16]. A nomenclatura genérica utilizada para este trabalho, com respeito as estruturas de apenas uma folha de grafino, será no formato de Grafino-n, onde n vai de 1 até 5 e representa o número de ligações triplas nas cadeias carbônicas entre os anéis benzênicos. Por fim, quando quisermos tratar de todas as estruturas monocamadas como um todo usaremos a terminologia **G(1-5)**.

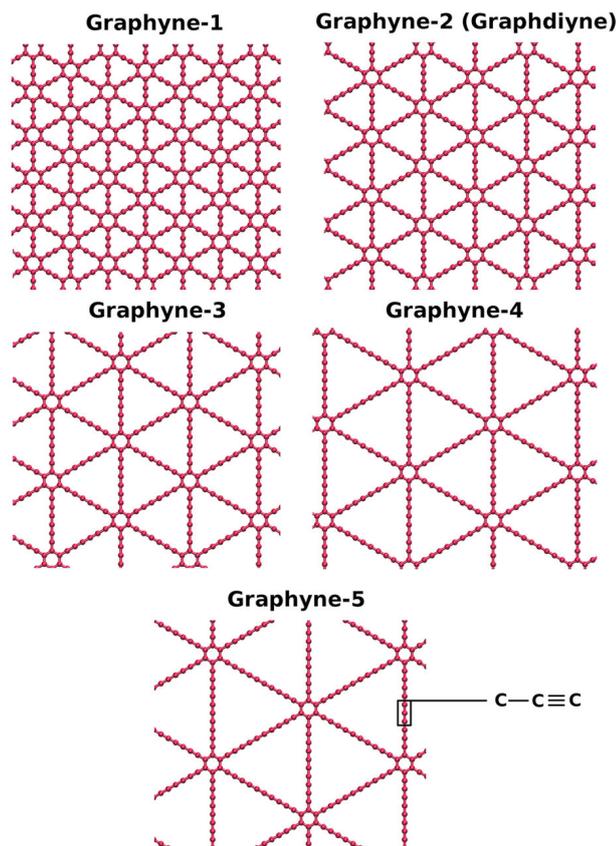


Figura 2 – Representação dos tipos de Grafino com diferentes números de ligações triplas.

Fonte: Figura adaptada de [11].

Este trabalho tem como grande motivação a diversa gama de aplicações possíveis para a estrutura de grafino em várias vertentes de conhecimento. Tanto em áreas diretamente ligadas a tecnologia, tais como a criação de transistores e sensores utilizando a tecnologia do grafino. A saúde, tais como o armazenamento de gás hidrogênio ( $H_2$ ) com enfoque em combustíveis de energia limpa e dessalinização de água devido a diferença espacial entre a molécula de  $H_2O$  com relação aos íons de sódio e cloro [17]. A eficiência, devido a síntese de grafino ocorrer em temperaturas pouco elevadas no geral [13]. Por fim, é importante ressaltar o próprio caráter informativo do trabalho, visto que o estudo desse nanomaterial com enfoque na simulação computacional acrescenta na expansão do conhecimento científico.

## 1.1 OBJETIVOS

Mediante todas as informações citadas, este trabalho tem como objetivo caracterizar estrutural e eletronicamente uma gama de estruturas oriundas do  $\gamma$ -*graphyne* em diferentes configurações e conformações, via simulações atomísticas, baseados em métodos semi-empíricos, tais como, **DFTB** molecular, **PM3** e **PM6** (*Parametric Method 3 and 6*), e em métodos baseados em **DFT** (*Density Functional Theory*), no caso **DFTB bulk** (*Density Functional Based Tight Binding*). Para fins de destacar os detalhes referentes aos alvos específicos, dividiremos os objetivos específicos em duas vertentes, objetivos moleculares, referente as teorias semi-empíricas, e objetivos periódicos, referente a teoria baseada em **DFT**. Para a metodologia molecular, focaremos em obter a energia de formação, o **GAP** molecular e os parâmetros referentes aos comprimentos de ligação referente as estruturas moleculares presentes neste trabalho. Para a metodologia periódica, focaremos em obter a energia de coesão, estrutura de bandas e DOS (*Density of States*), módulo de Young e os parâmetros referentes aos tamanhos de ligação referente as estruturas periódicas presentes neste trabalho. Ademais, focaremos em calcular qual é o padrão de empilhamento das estruturas **G(1-5)** através da variação posicional entre dois planos com respeito a própria simetria translacional e interação de *Van der Waals* contida nas estruturas. Por fim, iremos comparar os resultados estruturais e eletrônicos obtidos entre métodos.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 O PROBLEMA DE MUITOS ELÉTRONS

Inicialmente, é de grande importância entender como construir o Hamiltoniano para um átomo não monoelétrônico. Supondo um átomo formado por um núcleo<sup>1</sup> de carga  $(+Ze)$  e  $N$  elétrons, com carga  $(-e)$  cada. Conseguimos descrever todo o sistema usando os  $N$  vetores posição de cada elétron,  $\vec{r}_i; i = 1, \dots, N$ , juntamente com o vetor posição do núcleo,  $\vec{R}$ <sup>2</sup>.

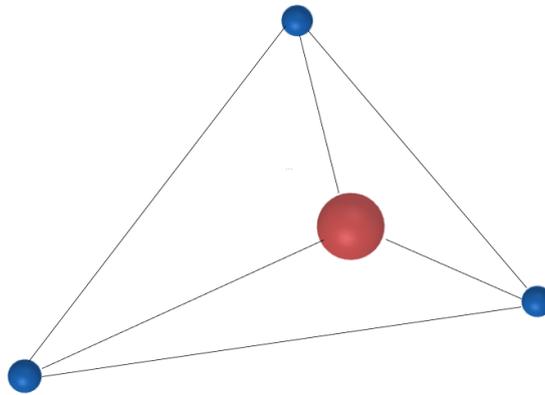


Figura 3 – Representação do problema de muitos elétrons (azul) conectado com um núcleo (vermelho).

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

O Hamiltoniano que descreve esse sistema leva em conta a energia cinética de cada elétron ( $\hat{T}_e$ ), a energia cinética do núcleo ( $\hat{T}_n$ ), a energia potencial associada a interação entre pares de elétrons ( $\hat{U}_{e-e}$ ) e a energia potencial associada a interação entre elétrons e o núcleo ( $\hat{U}_{e-n}$ ) [18]. Seja  $\hat{H}$  o símbolo para denotar o Hamiltoniano total do sistema, então a equação que o define será:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{e-n}. \quad (2.1)$$

Desenvolvendo os termos de (2.1), conseguimos um resultado mais elaborado para identificar melhor cada termo do Hamiltoniano:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \left( \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) - \left( \frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla_R^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k \neq i}^N \left( \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \right) - \sum_{i=1}^N \left( \frac{e^2 Z}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \right). \quad (2.2)$$

<sup>1</sup>Não nos preocuparemos em tratar de efeitos internos ao núcleo.

<sup>2</sup>Como essa seção não trata de nenhum fator de periodicidade, esse símbolo denotará apenas o vetor que descreve a posição do núcleo.

A solução analítica de (2.2) consistiria em encontrar a função de onda do sistema, denotada por  $\Psi_S(\{\vec{r}_i\}, \vec{R})^3$ , referente a energia do sistema no estado fundamental<sup>4</sup>, denotada por  $E_S$ , tal que:

$$\hat{H}(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}) \Psi_S(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}) = E_S \Psi_S(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}). \quad (2.3)$$

Porém, como o universo não é um conto de fadas, a maioria dos problemas de muitos elétrons não possuem soluções analíticas suficientemente satisfatórias<sup>5</sup>. Então para encontrar essas autofunções que geram autovalores de energia mais próximos da energia no estado fundamental, é interessante escrever o hamiltoniano de outra forma, denotada por:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \left( \frac{e^2 Z}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) - \left( \frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla_R^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k \neq i}^N \left( \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \right). \quad (2.4)$$

É nítido que o termo interno ao primeiro somatório em (2.4) é um hamiltoniano do tipo hidrogenoide<sup>6</sup>, o segundo termo será um termo referente ao movimento do núcleo e o terceiro termo pode ser pensado como um termo referente a interação entre os elétrons do sistema. Devido ao último termo, será necessário o uso de métodos aproximativos para resolver quaisquer sistema de um átomo não mono eletrônico, visto que essas interações que distanciam o sistema a possuir uma solução analítica.

Como um exemplo de átomo não mono eletrônico solucionado<sup>7</sup>, iremos desenvolver o átomo de Hélio no modelo de muitos elétrons via métodos perturbativos [18]. Para a construção do átomo de Hélio, o trataremos fundamentalmente como um problema de três corpos, elétron 1, elétron 2, ambos com carga (-e), e o núcleo, com carga (+Ze). O operador hamiltoniano para esse sistema será:

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{e1} - \vec{R}|} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{e2} - \vec{R}|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{e1} - \vec{r}_{e2}|}. \quad (2.5)$$

Os primeiros quatro termos em (2.5) representaram um Hamiltoniano não perturbado, denotado por  $\hat{H}^0$ , e o último termo representará uma perturbação, denotada por  $\hat{H}'$ . Com isso, a expressão (2.5) se torna:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'. \quad (2.6)$$

<sup>3</sup>Essa representação  $\{\vec{r}_i\}$  indica um conjunto de vetores relacionados com as posições dos elétrons.

<sup>4</sup>Essa energia é a menor energia que o sistema pode possuir, sem interferência externa.

<sup>5</sup>Ou simplesmente não existem soluções analíticas.

<sup>6</sup>Um sistema que possui apenas um elétron e núcleo.

<sup>7</sup>Ao dizer solucionado é importante ressaltar que não estamos admitindo uma solução exata, mas uma solução aproximada com um resultado satisfatório com os valores experimentais.

Em coordenadas esféricas<sup>8</sup>, a função que descreve o sistema, denotada por  $\psi$ , possuirá seis variáveis independentes, tal que,  $\psi \equiv \psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2)$ .

Para a resolução do hamiltoniano não perturbado, é nítido que o sistema funciona como um par de hamiltonianos do átomo de hidrogênio. Denotados por:

$$\hat{H}^0 = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0. \quad (2.7)$$

Seja  $F_1(r_1, \theta_1, \phi_1)$  os auto-estados referentes a  $\hat{H}_1^0$  e  $F_2(r_2, \theta_2, \phi_2)$  os auto-estados referentes a  $\hat{H}_2^0$ . Então o auto-estado e o autovalor de energia não perturbado do sistema podem ser descritos por:

$$\psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) = F_1(r_1, \theta_1, \phi_1)F_2(r_2, \theta_2, \phi_2). \quad (2.8)$$

$$E^0 = E_1 + E_2 = -Z^2 \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \left( \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \right). \quad (2.9)$$

Com  $n_1 = n_2 = 1$  em (2.9), temos a energia do estado fundamental não perturbado do sistema, denotada por  $E_{1s^2}^0$ , dada por:

$$E_{1s^2}^0 = -Z^2(2) \left( \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \right) = -108.83 \text{ eV}. \quad (2.10)$$

Agora, para o termo da energia do estado fundamental perturbada, denotado por  $E'$ , utilizamos os auto-estados do termo não perturbado e o hamiltoniano perturbado ( $\hat{H}'$ ). Vale ressaltar que estamos indo apenas até a primeira ordem na perturbação.

$$E^1 = \langle \psi^0 | H' | \psi^0 \rangle = \int \psi^* H' \psi d\tau = \frac{5Z}{8} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right) = 34.01 \text{ eV}. \quad (2.11)$$

Por fim, temos que a energia do hélio no estado fundamental, com perturbação de primeira ordem, será a soma das duas energias. Então a energia total do átomo de Hélio no estado fundamental via uma perturbação de primeira ordem, será:

$$E = E^0 + E^1 = -108.83 \text{ eV} + 34.01 \text{ eV} = -74.82 \text{ eV}. \quad (2.12)$$

Como o valor experimental para a energia do Hélio no estado fundamental é de  $-79.00 \text{ eV}$ , então o erro percentual foi de apenas  $5.3 \%$ . Caso aumentasse a ordem da perturbação, o resultado calculado via teoria de perturbação tenderia para o valor experimental<sup>9</sup>. Somando os fatores de energia de segunda,  $E^{(2)} = -4.29 \text{ eV}$ , e terceira ordem,  $E^{(3)} = +0.12 \text{ eV}$ ,

<sup>8</sup>É importante trabalhar com coordenadas esféricas, nesse caso, pois a solução do átomo de Hidrogênio utiliza esse sistema de coordenadas.

<sup>9</sup>Isso não ocorre sempre, visto que existem casos onde podemos ter divergências na função que gera a perturbação.

conseguimos uma energia de  $-78.99 \text{ eV}$ , que é praticamente igual ao resultado experimental, demonstrando a relação entre ordem de perturbação e precisão no resultado<sup>10</sup>.

## 2.2 O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS

Visto como é o desenvolvimento para um sistema com muitos elétrons, agora trabalharemos com o problema geral, que também envolve uma quantidade maior de núcleos no sistema. Supondo uma molécula formada por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, podemos descrever todo o sistema usando os  $N$  vetores posição de cada o elétron ( $\vec{r}_i; i = 1, \dots, N$ ) e  $M$  vetores posição de cada núcleo ( $\vec{R}_j; j = 1, \dots, M$ ).

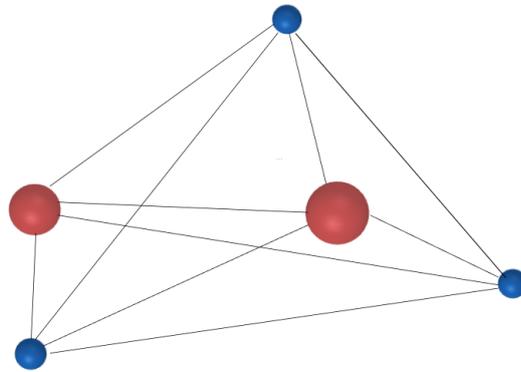


Figura 4 – Representação do problema de muitos elétrons (azul) conectado com núcleos (vermelho).

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

Então o Hamiltoniano que descreve esse sistema leva em conta a energia cinética de cada elétron ( $T_e$ ), a energia cinética de cada núcleo ( $T_n$ ), a energia potencial associada a interação entre pares de elétrons ( $U_{e-e}$ ), a energia potencial associada a interação entre pares de núcleos ( $U_{n-n}$ ) e a energia potencial associada a interação entre elétrons e núcleos ( $U_{e-n}$ ). Logo a equação que define essas interações<sup>11</sup> será dada por:

$$\hat{H} = T_e + T_n + U_{e-e} + U_{n-n} + U_{e-n}. \quad (2.13)$$

Desenvolvendo os termos do Hamiltoniano em (2.13), conseguimos um resultado mais elaborado para discretizar melhor o sistema.

<sup>10</sup>Importante ressaltar que a teoria de perturbação nem sempre conduz a bons resultados.

<sup>11</sup>Vale ressaltar que não estamos levando em conta a estrutura fina, estrutura hiperfina e/ou efeitos relativísticos.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^N \left( \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) - \sum_{j=1}^M \left( \frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla_j^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k \neq i} \left( \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \sum_{k \neq j} \left( \frac{e^2 Z_j Z_k}{|\vec{R}_j - \vec{R}_k|} \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \left( \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right). \end{aligned} \quad (2.14)$$

A equação (2.14) visivelmente se torna bem mais complicada que (2.2), visto que agora temos interações entre núcleos, além das interações entre elétrons serem bem mais numerosas, gerando assim um problema extremamente complexo de se resolver. Claramente a função de onda que descreve o sistema, no caso a molécula, denotada por  $\Psi_{MOL}$ , dependerá de todos os  $\vec{r}_i$ 's e  $\vec{R}_j$ 's vetores, onde cada um deles possuem claramente três dimensões espaciais, e a respectiva será descrita por:

$$\Psi_{MOL} \equiv \Psi \left( \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M \right). \quad (2.15)$$

Seja a energia total de todo o sistema denotada por  $E_{MOL}$ . Como conhecemos o Hamiltoniano do sistema, podemos escrever a equação de *Schrödinger* independente do tempo para o respectivo:

$$\hat{H} \Psi \left( \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M \right) = E_{MOL} \Psi \left( \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M \right). \quad (2.16)$$

### 2.3 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Devido a grande diferença entre a massa dos núcleos e dos elétrons em um sistema, em torno de duas mil vezes maior ( $m_n \approx 2000m_e$ ), o centro de massa do sistema tende a depender quase que exclusivamente das posições nucleares. Por exemplo, para um sistema atômico, o centro de massa é quase que na mesma posição do núcleo. Em 1927, os físicos *Max Born* e *J. Robert Oppenheimer* [19] propuseram que a função de onda de uma molécula pode ser separada em duas funções de onda, uma exclusiva para os termos eletrônicos, denotada por  $\phi(\vec{r})$ , que dependem parametricamente das posições dos núcleos,  $\{ \vec{r}_i(\vec{R}) \}$ , e outra exclusiva para os termos nucleares, denotada por  $\Phi(\vec{R})$ . Matematicamente, temos:

$$\Psi \left( \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M \right) \approx \phi \left( \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N \right) \Phi \left( \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M \right). \quad (2.17)$$

Em virtude a essa separação na função de onda, também observamos que podemos escrever separadamente a equação de Schrödinger independente do tempo para a parte eletrônica e nuclear. Então o problema de muitos corpos começa a ser um pouco mais simplificado.

$$\left[ - \sum_{i=1}^N \left( \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k \neq i} \left( \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \left( \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right) \right] \phi(\vec{r}) = E_e \phi(\vec{r}). \quad (2.18)$$

$$\left[ -\sum_{j=1}^M \left( \frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla_{n,j}^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \sum_{k \neq i} \left( \frac{e^2 Z_j Z_k}{|\vec{R}_j - \vec{R}_k|} \right) \right] \Phi(\vec{R}) = E_n \Phi(\vec{R}). \quad (2.19)$$

Ademais, Born e Oppenheimer propuseram que, em razão da relação entre as massas eletrônicas e nucleares, caso ocorra qualquer movimento tênue das posições dos núcleos, as posições eletrônicas se reorganizam quase que instantaneamente. Então os termos cinéticos nucleares são pequenos em relação aos eletrônicos<sup>12</sup>.

## 2.4 UNIDADES ATÔMICAS

Unidades atômicas, operacionalmente, consiste em reescrever algumas grandezas físicas como iguais a 1, com intuito de tratar as equações de forma mais limpa, sem as conversões de unidade equivalentes [20]. Importante ressaltar que 1 *Hartree* equivale a 27.2114 eV. As transformações, operacionalmente<sup>13</sup>, são descritas por:

- $m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{Kg} \longrightarrow 1$ ;
- $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{C} \longrightarrow 1$ ;
- $\hbar = 1.055 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} \longrightarrow 1$ ;
- $4\pi\epsilon_0 = 1.113 \cdot 10^{-10} \text{C}^2 / (\text{J} \cdot \text{m}) \longrightarrow 1$ ;
- $a_0 = 5.292 \cdot 10^{-11} \text{m} \longrightarrow 1$ .

Então, em unidades atômicas, as equações (2.18) e (2.19), respectivamente, se tornam:

$$\left[ -\sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k \neq i} \left( \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \left( \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right) \right] \phi(\vec{r}) = E_e \phi(\vec{r}). \quad (2.20)$$

$$\left[ -\sum_{j=1}^M \left( \frac{1}{2m_n} \nabla_{n,j}^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \sum_{k \neq i} \left( \frac{Z_j Z_k}{|\vec{R}_j - \vec{R}_k|} \right) \right] \Phi(\vec{R}) = E_n \Phi(\vec{R}). \quad (2.21)$$

## 2.5 TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR (TOM)

Para descrever a estrutura eletrônica de moléculas, ou átomos, utilizamos a teoria do orbital molecular (**TOM**). Nesse modelo, elétrons pertencentes a uma molécula não

<sup>12</sup>Algumas literaturas utilizam o termo de "núcleos praticamente fixos", porém essa formulação é problemática devido a existência das energias vibracionais que dependem do movimento nuclear.

<sup>13</sup>Importante ressaltar que as unidades são corretamente ajustadas durante as conversões, aqui estamos mostrando apenas uma maneira operacional de utilizar unidades atômicas.

são atribuídos a ligações químicas individuais entre átomos, na realidade, são descritos sob a influência de todos os núcleos atômicos pertencentes a molécula. Ademais, também é possível obter propriedades físicas e químicas desses entes atomísticos utilizando a **TOM** [21].

### 2.5.1 ORBITAIS ATÔMICOS E MOLECULARES

No caso de um único átomo isolado, a função que descreve matematicamente a localização e movimentação eletrônica atômica é denominada como orbital atômico. Quando átomos formam moléculas, por ligação covalente, os orbitais atômicos interagem entre si e podem ser representados por uma combinação linear (**LCAO**) (mais a frente falaremos deste método) [22] ou hibridização, assim gerando os orbitais moleculares. De acordo com *Robert S. Mulliken*, um orbital molecular se comporta como uma função matemática que possui a capacidade de descrever a localização e movimentação eletrônica presente em uma estrutura molecular.

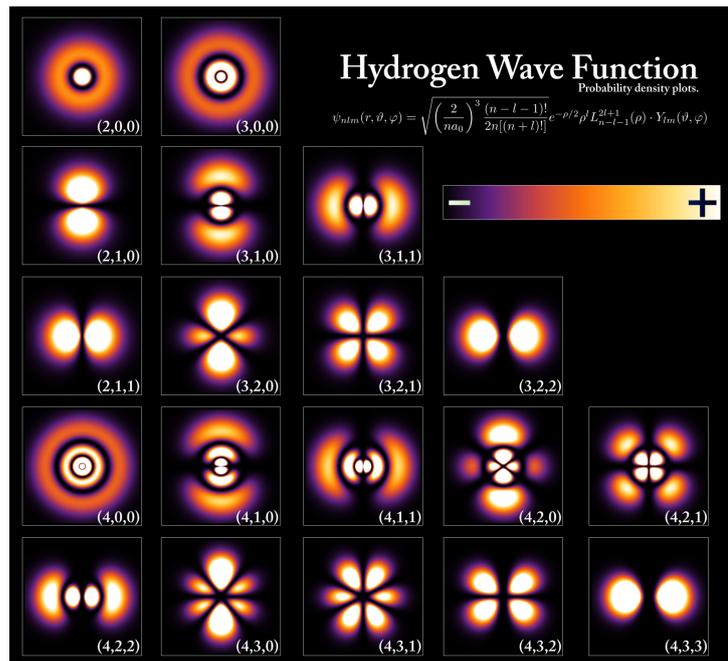


Figura 5 – Densidade eletrônica referente a alguns orbitais atômicos. Números quânticos no formato  $(n, l, m_l)$ .

Fonte: Figura adaptada de [23].

### 2.5.2 SPIN ELETRÔNICO

Seja  $\alpha$  e  $\beta$ , autofunções do observável  $S_z$ , tal que:

$$S_z \alpha = +\frac{\hbar}{2} \alpha, \quad S_z \beta = -\frac{\hbar}{2} \beta. \quad (2.22)$$

Seja  $m_s$  autovalor do observável  $S_z$ , tal que:

$$m_s = \begin{cases} +1/2 & \uparrow \text{ (Spin Up)} \\ -1/2 & \downarrow \text{ (Spin Down)} \end{cases} \quad (2.23)$$

Devemos anexar esse novo número quântico  $m_s$  aos auto-estados relativos aos *spins* eletrônicos. Podemos definir uma expressão  $g(m_s)$ , tal que:

$$g(m_s) = c_1\alpha(m_s) + c_2\beta(m_s) = c_1\delta_{m_s}^{1/2} + c_2\delta_{m_s}^{-1/2}. \quad (2.24)$$

Essas autofunções relacionadas ao spin geram uma base ortonormal e a soma dos termos coeficientes ao quadrado deve ser igual a um [18].

$$\begin{aligned} \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{1/2} |g(m_s)|^2 &= \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{1/2} |c_1\alpha(m_s) + c_2\beta(m_s)|^2 \\ &= \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{1/2} |c_1|^2 |\alpha(m_s)|^2 + \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{1/2} |c_2|^2 |\beta(m_s)|^2 \\ &\quad + \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{1/2} c_1^* c_2 \alpha^*(m_s) \beta(m_s) + \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{1/2} c_1 c_2^* \alpha(m_s) \beta^*(m_s) \\ &= |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1. \end{aligned} \quad (2.25)$$

### 2.5.3 ORBITAIS ESPACIAIS

Seja  $\psi(r, \theta, \phi)$  definido como um orbital espacial e seja  $\vec{w} = (r, \theta, \phi)$ . Dizemos que o orbital é normalizado, se e somente se:

$$\int \psi^*(\vec{w})\psi(\vec{w})d^3\vec{w} = \langle \psi(\vec{w}) | \psi(\vec{w}) \rangle = 1. \quad (2.26)$$

Se um conjunto de orbitais espaciais é dito como completo, ou aproximadamente completo, então qualquer função espacial tridimensional, denotada por  $f(\vec{w})$ , pode ser descrita como combinação linear destes orbitais [18].

$$f(\vec{w}) = \sum_i a_i \psi_i(\vec{w}) = \sum_i \langle \psi_i(\vec{w}) | f(\vec{w}) \rangle \psi_i(\vec{w}). \quad (2.27)$$

### 2.5.4 SPIN-ORBITAL

Um *spin-orbital* é definido como o produto de um orbital espacial e uma função de spin. Seja  $\psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i)$  o orbital espacial e  $g_i(m_s)$  o spin eletrônico, podendo ser tanto  $\alpha$  quanto  $\beta$ . Então, o *spin-orbital* [18], denotado por  $\chi_i$ , será definido como :

$$\chi_i(r_i, \theta_i, \phi_i, m_s) = \psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i)g_i(m_s). \quad (2.28)$$

Essa representação será de suma importância para tratar de moléculas e adicionar estas ideias em teorias atômicas.

### 2.5.5 MÉTODO DE COMBINAÇÃO LINEAR DE ORBITAIS ATÔMICOS

No método **LCAO** (*Linear Combination Atomic Method*), cada função de onda  $j$  referente ao orbital molecular  $j$ , denotado por  $\Upsilon_j$ , pode ser descrita como uma combinação linear dos  $N$  orbitais atômicos, denotados por  $\phi_i$ , contidos na estrutura, com coeficientes  $C_{i,j}$  que podem ser calculados trocando a função de onda na Equação de *Schrödinger* juntamente com a aplicação do método variacional [22]. Logo a expressão para a função de onda do orbital molecular  $j$  será:

$$\Upsilon_j = \sum_i^N (C_{i,j} \phi_i). \quad (2.29)$$

## 2.6 HARTREE FOCK

Esta seção tem como motivação explicar a base teórica e operacional desenvolvida por *Douglas Hartree* e aprimorada por diversos outros físicos, tais como *John Clarke Slater*, *Vladimir Aleksandrovich Fock*, *Clemens C. J. Roothaan* entre muitos outros [24, 25, 26, 27].

O método de Hartree Fock, ou método do campo autoconsistente (**SCF**)<sup>14</sup>, começa a nascer em 1928 pelo físico inglês Douglas Hartree, que é um método iterativo e autoconsistente que compreende uma das mais conhecidas teorias aproximativas para a resolução de problemas envolvendo muitos corpos no âmbito quântico. Operacionalmente, o método busca encontrar soluções para a equação de *Schrödinger* independente do tempo para sistemas atômicos de muitos elétrons ou sistemas moleculares no geral, assim obtendo a energia do estado fundamental do sistema, em respeito a uma certa precisão escolhida.

### 2.6.1 OPERADOR PARIDADE E ANTI-PARIDADE

Seja  $w_+(\hat{r}_1, \dots, \hat{r}_N)$  e  $w_-(\hat{r}_1, \dots, \hat{r}_N)$  funções de onda simétrica e antissimétrica de  $N$  elétrons, respectivamente, e seja  $P_{1,2}$  definido como operador de troca entre coordenadas do elétron 1 com o elétron 2. Então a operação correlacionando esse operador com as funções será denotada por:

$$P_{1,2}w_+(\hat{r}_2, \hat{r}_1, \dots, \hat{r}_N) = +w_+(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \dots, \hat{r}_N). \quad (2.30)$$

---

<sup>14</sup>Do inglês *Self Consistent Field*.

$$P_{1,2}w_-(\hat{r}_2, \hat{r}_1, \dots, \hat{r}_N) = -w_-(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \dots, \hat{r}_N). \quad (2.31)$$

Funções de onda de um sistema de elétrons devem ser antissimétrica com respeito a troca posicional de qualquer dois elétrons, devido ao elétron ser um férmion, partícula de spin semi-inteiro. Para o caso de um Bóson, partícula de spin inteiro, a função de onda será simétrica com relação a troca posicional de qualquer partícula bosônica<sup>15</sup>.

### 2.6.2 PRODUTO DE HARTREE COM SPIN ELETRÔNICO

O produto de Hartree, com spin eletrônico, é uma função de onda do sistema formada pelos *spin-orbitais* de cada elétron da molécula, ou átomo, que segue uma determinada regra. Seja  $\vec{u}_i = (r_i, \theta_i, \phi_i, m_{s,i})$ , o produto de Hartree, será construído da seguinte forma:

$$\psi(\vec{u}_i) = \prod_i \chi_i(\vec{u}_i). \quad (2.32)$$

Infelizmente, devido a necessidade de elétrons serem indistinguíveis no sistema, a função de onda somente sendo a multiplicação de *spin-orbitais* é insuficiente para descrever a função de onda do sistema. Deve-se desenvolver uma nova construção com intuito de gerar uma função de onda, antissimétrica<sup>16</sup>, que permite a indistinguibilidade eletrônica [18].

### 2.6.3 DETERMINANTE DE SLATER

Devido a indistinguibilidade eletrônica, a função de onda deve ter uma anti-paridade com relação a troca de posições eletrônicas, com intuito de representar que dois elétrons, com spins diferentes podem ocupar o mesmo orbital [18]. Utilizamos o determinante de Slater com intuito de desenvolver funções de onda antissimétricas que descrevem o sistema. Para um sistema com N elétrons, o determinante de Slater fica na forma<sup>17</sup>:

$$\psi(\vec{u}_1, \dots, \vec{u}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{u}_1) & \chi_j(\vec{u}_1) & \dots & \chi_k(\vec{u}_1) \\ \chi_i(\vec{u}_2) & \chi_j(\vec{u}_2) & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\vec{u}_N) & \dots & \dots & \chi_k(\vec{u}_N) \end{vmatrix} \quad (2.33)$$

<sup>15</sup>Fisicamente, chegamos nessa interpretação devido ao sinal da fase global gerada pela atuação do operador de troca na função de onda que trata de partículas idênticas.

<sup>16</sup>Esse problema aparece devido a necessidade de antissimetria para partículas fermiônicas idênticas.

<sup>17</sup>O fator do fatorial aparece devido a normalização da função de onda

Seja um sistema atômico com dois elétrons em sua composição, seja  $\vec{u}_1 = (r_1, \theta_1, \phi_1, m_{s,1})$  e  $\vec{u}_2 = (r_2, \theta_2, \phi_2, m_{s,2})$ . Então a função de onda que descreve o sistema será dada pelo determinante de Slater, para o caso onde  $N=2$ , dado por:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{u}_1, \vec{u}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{u}_1) & \chi_2(\vec{u}_1) \\ \chi_1(\vec{u}_2) & \chi_2(\vec{u}_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\vec{u}_1)\chi_2(\vec{u}_2) - \chi_2(\vec{u}_1)\chi_1(\vec{u}_2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\vec{u}_2)\chi_2(\vec{u}_1) - \chi_2(\vec{u}_2)\chi_1(\vec{u}_1)] = -\psi(\vec{u}_2, \vec{u}_1). \end{aligned} \quad (2.34)$$

#### 2.6.4 DETERMINANTES ASSOCIADOS A ESTADOS EXCITADOS

Partindo do pressuposto de que estamos tratando apenas de átomos neutros, é natural pensar que os elétrons ocupam de forma crescente e ordenada os níveis de energia, assim, é coerente dizermos que a estrutura está no seu estado fundamental. Porém, é de conhecimento base que nem todas estruturas na natureza estão no seu estado fundamental, possuindo então elétrons em orbitais mais elevados, de certa forma "saltando"<sup>18</sup> um ou mais orbitais de energia. Seja  $|\psi_0\rangle$  o determinante no estado fundamental,  $|\psi_a^r\rangle$  o determinante unicamente excitado<sup>19</sup>,  $|\psi_{a,b}^{r,s}\rangle$ , o determinante duplamente excitado e assim por diante. Então, para descrever uma função de onda na forma exata<sup>20</sup> devemos levar em consideração estes determinantes excitados [28].

$$|\psi\rangle = c_0|\psi_0\rangle + \sum_{r,a} c_a^r|\psi_a^r\rangle + \sum_{a<b,r<s} c_{a,b}^{r,s}|\psi_{a,b}^{r,s}\rangle + \dots \quad (2.35)$$

Ao calcular todos os autovalores de energias de todos os determinantes possíveis, na forma  $\langle\psi_i|\hat{H}|\psi_i\rangle$ , o menor valor de energia encontrado, denotado por  $\varepsilon_0$ , é o exato autovalor de energia não relativístico do estado fundamental do sistema, dentro da aproximação de *Born-Oppenheimer*.

#### 2.6.5 DETERMINANTES RESTRITOS

Seja um conjunto de  $N$  orbitais espaciais ortonormais. Podemos formar um conjunto de  $2N$  *spin-orbitais* multiplicando cada um dos orbitais por  $\alpha_{m_s}$  ou  $\beta_{m_s}$ . Logo, cada orbital possuirá um par de spins associados. Assim, o conjunto de todos os *spin-orbitais* do sistema, denotado por  $\{\chi_i\}$ , será descrito por:

<sup>18</sup>Essa expressão simboliza o elétron passando para um orbital mais energético que o atual.

<sup>19</sup>No caso o elétron que ocupava o orbital  $\chi_a$  foi promovido para o orbital  $\chi_r$ .

<sup>20</sup>Esse termo se refere ao fato de utilizar todos os determinantes possíveis para descrever o sistema.

$$\begin{aligned}\chi_{2i-1}(\vec{u}) &= \psi_i(\vec{w})\alpha_{m_s}, \\ i &= 1, 2, \dots, N. \\ \chi_{2i}(\vec{u}) &= \psi_i(\vec{w})\beta_{m_s},\end{aligned}\tag{2.36}$$

Um determinante é dito como restrito quando formado por *spin-orbitais* cujos pares  $\alpha$  e  $\beta$  devem possuir o mesmo orbital espacial  $\psi$ . Um determinante é dito como de camada fechada quando cada orbital espacial é duplamente ocupado. Um orbital que possui um único elétron é dito como camada aberta. Genericamente, a notação para *spin-orbitais* com estas propriedades será de  $\chi$  no caso de spin  $\alpha$ , e  $\bar{\chi}$  no caso de spin  $\beta$  [28].

### 2.6.6 TEOREMA VARIACIONAL

O teorema variacional é de extrema importância para qualquer um dos métodos de aproximação no âmbito da mecânica quântica. Ele nos permite calcular, aproximadamente, a energia no estado fundamental do sistema<sup>21</sup>, sem resolver a equação de *Schrödinger*. Dado um sistema cujo Hamiltoniano, denotado por  $\hat{H}$ , é independente do tempo e seja o menor autovalor de energia, denotado por  $E_0$ . Se o auto-estado, denotado por  $\phi$ , é normalizado e uma função bem comportada que satisfaz as condições de contorno do problema. Então, o teorema variacional será representado por:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_0.\tag{2.37}$$

Essa função  $\phi$  é denominada como função variacional experimental e a integral do teorema é denominada como integral variacional. No caso em que o autovalor de energia de uma dada função  $\phi$  seja exatamente  $E_0$ , temos que o estado  $\phi$  é o próprio estado fundamental do sistema<sup>22</sup>. Com intuito de entender como obter esses auto-estados, devemos entender o que seria uma função de variação linear, a respectiva, é uma combinação linear de funções linearmente independentes [18], representada por:

$$\phi = \sum_{i=1}^N (c_i f_i).\tag{2.38}$$

Onde  $(c_i; i=1, \dots, N)$  são parâmetros e  $(f_i; i=1, \dots, N)$  são as funções linearmente independentes, ou funções base, que satisfazem as condições de contorno do sistema.

Então a integral variacional, denotada por  $W$ , pode ser escrita como:

$$W = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i c_j H_{i,j}}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i c_j S_{i,j}}.\tag{2.39}$$

<sup>21</sup>No caso será a menor energia possível do sistema.

<sup>22</sup>A ideia consiste em encontrar auto-estados que gerem quase que exatamente a energia fundamental do sistema.

onde  $S_{i,j}$ , conhecida como "integral de overlap", e  $H_{i,j}$  são definidos como:

$$S_{i,j} = \int f_i^* f_j d\tau \quad (2.40)$$

$$H_{i,j} = \int f_i^* \hat{H} f_j d\tau \quad (2.41)$$

A integral  $W$  é diretamente ligada à energia do sistema devido a ser uma função dos coeficientes da combinação linear, representada por  $W(c_1, c_2, \dots, c_N)$ , então a ideia consiste em encontrar qual é o conjunto de coeficientes que geram o menor valor possível de  $W$ , que obviamente seja a energia do estado fundamental do sistema  $E_0$ . Derivando (2.39) com respeito a  $c_i$  e reescrevendo a expressão, temos:

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{j,k} + W \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{j,k} = \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{j,k} \quad (2.42)$$

Com a condição de  $W$  ser mínimo local com respeito aos coeficientes, fato representado por:

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0; \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.43)$$

Adicionando a condição de (2.43) em (2.42) e dividindo por  $W$ , ganhamos uma nova condição, denotada por:

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{j,k} = 2 \sum_{k=1}^n c_k S_{i,k}, \quad e \quad \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{j,k} = 2 \sum_{k=1}^n c_k H_{i,k}. \quad (2.44)$$

Por fim, ao condicionar as equações dessa seção, obtemos a famosa equação secular, descrita como:

$$\sum_{k=1}^N [(H_{i,k} - S_{i,k}W)c_k] = 0 \quad \forall \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.45)$$

Visivelmente este procedimento gera uma maneira de obter os coeficientes  $c_k$ , que serão importantes para resolução dos problemas.

### 2.6.7 REGRAS DE CONDON-SLATER

Seja  $D$  e  $D'$  determinantes de Slater de orbitais atômicos ortonormais e seja o operador Hamiltoniano, denotado por  $\hat{H}'$ , de um sistema de  $N$  elétrons representado por:

$$\hat{H}' = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i,j}} \right) = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \hat{g}_{i,j}. \quad (2.46)$$

onde  $\hat{f}_i$  é definido como operador de um elétron e  $\hat{g}_{i,j}$  como operador de dois elétrons. A regra de *Condon-Slater* diz que a integral de n elétrons, denotada por  $\langle D' | \hat{H}' | D \rangle$ , pode ser reduzida a somatórios de integrais de um e dois elétrons<sup>23</sup> [28].

### 2.6.8 INTEGRAIS DE UM ELÉTRON

Seja a função de onda que descreve o sistema, composto por N elétrons e M núcleos, denotada por,  $|\Psi_0\rangle$ , obtida via determinante de *Slater* e formada por uma base de *spin-orbitais* ortonormais, e seja  $\hat{f}_1$  o operador de um elétron para o elétron 1 [28], então a integral de um elétron será descrita como:

$$\langle \Psi_0 | \hat{f}_1 | \Psi_0 \rangle = \langle \chi_1, \dots, \chi_N | \hat{f}_1 | \chi_1, \dots, \chi_N \rangle = \langle \chi_i | \hat{f}_1 | \chi_i \rangle = \int d\vec{u}_1 \chi_i^*(1) \hat{f}_1 \chi_i(1). \quad (2.47)$$

Como exemplo, seja um sistema atômico com dois elétrons em sua composição. Então a integral de um elétron do sistema será denotada por:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | (\hat{f}_1 + \hat{f}_2) | \Psi_0 \rangle &= (\chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_1(2)\chi_2(1))^* (\hat{f}_1 + \hat{f}_2) (\chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_1(2)\chi_2(1)) \\ &= \int d\vec{u}_1 (\chi_1^*(1) \hat{f}_1 \chi_1(1)) + \int d\vec{u}_2 (\chi_2^*(2) \hat{f}_2 \chi_2(2)) \\ &= \langle \chi_1 | \hat{f}_1 | \chi_1 \rangle + \langle \chi_2 | \hat{f}_2 | \chi_2 \rangle. \end{aligned} \quad (2.48)$$

### 2.6.9 INTEGRAIS DE DOIS ELÉTRONS

Seja a função de onda que descreve o sistema, composto por N elétrons e M núcleos, denotada por,  $|\Psi_0\rangle$ , obtida via determinante de *Slater* e formado por uma base de *spin-orbitais* ortonormais, e seja  $\hat{g}_{1,2}$  o operador de dois elétrons para o par de elétrons 1 e 2 [28], então a integral de dois elétrons será descrita como:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \hat{g}_{1,2} | \Psi_0 \rangle &= \langle \chi_1, \dots, \chi_N | \hat{g}_{1,2} | \chi_1, \dots, \chi_N \rangle = \sum_{j \neq i} \langle \chi_i, \chi_j | \hat{g}_{1,2} | \chi_i, \chi_j \rangle \\ &= \sum_{j \neq i} (\langle \chi_i \chi_j | \hat{g}_{1,2} | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \hat{g}_{1,2} | \chi_j \chi_i \rangle) = \sum_{j \neq i} (J_{i,j} - K_{i,j}). \end{aligned} \quad (2.49)$$

O termo  $J_{i,j}$  é definido como a integral de *Coulomb* e o termo  $K_{i,j}$  é definido como a integral de *Troca*. Assim o somatório destes termos define um outro termo, denotado por  $v^{HF}$ , denominado como potencial de Hartree Fock. Como exemplo, seja um sistema atômico com dois elétrons em sua composição. Então a integral de dois elétrons do sistema será denotada como:

<sup>23</sup>Essa regra será de suma importância para o desenvolvimento da teoria relacionada a Hartree.

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_0 | \hat{g}_{1,2} | \Psi_0 \rangle &= (\chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_1(2)\chi_2(1))^* (\hat{g}_{1,2}) (\chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_1(2)\chi_2(1)) \\
&= \int d\vec{u}_1 d\vec{u}_2 (\chi_1^*(1)\chi_2^*(2)\hat{g}_{1,2}\chi_1(1)\chi_2(2)) - \int d\vec{u}_1 d\vec{u}_2 (\chi_1^*(1)\chi_2^*(2)\hat{g}_{1,2}\chi_2(1)\chi_1(2)) \\
&= \langle \chi_1(1)\chi_2(2) | \hat{g}_{1,2} | \chi_1(1)\chi_2(2) \rangle - \langle \chi_1(1)\chi_2(2) | \hat{g}_{1,2} | \chi_2(1)\chi_1(2) \rangle \\
&= J_{1,2} - K_{1,2}.
\end{aligned} \tag{2.50}$$

### 2.6.10 APROXIMAÇÃO DE HARTREE FOCK

A função de onda antissimétrica que descreve um sistema de muitos corpos é dada pelo determinante de *Slater*. Seja  $|\Psi_0\rangle$  a função de onda que descreve o estado fundamental de um sistema de N elétrons, então, pelo princípio variacional, a menor energia possível do sistema, denotada por  $E_0$ , será representada por:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \tag{2.51}$$

Então, qualquer outro determinante de *Slater* que descreve o sistema possuirá uma energia maior ou igual a (2.51) e estas variações de energia estão diretamente ligadas as escolhas dos *spin-orbitais*. Então, o objetivo da aproximação de Hartree Fock é buscar quais são os *spin-orbitais* que minimizam a energia total do sistema. Importante ressaltar que como estamos utilizando um método aproximativo, o valor da energia no estado fundamental do sistema calculado por essa aproximação não será o valor exato de energia, mas, na maioria dos casos, tenderá para tal<sup>24</sup>.

A operação utilizada para obter o conjunto de funções orbitais que minimizam a energia total do sistema, advém da equação de Hartree. Seja o operador de *Fock*, denotado por  $\hat{F}$ <sup>25</sup>, representado por:

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_i (\hat{J}_i - \hat{K}_i). \tag{2.52}$$

Onde a atuação desses operadores geram:

$$\hat{h}(1)\chi_a(1) = \epsilon_a\chi_a(1), \tag{2.53}$$

$$\hat{J}_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int d\vec{u}_2 \chi_b^*(2)r_{1,2}^{-1}\chi_b(2) \right] \chi_a(1), \tag{2.54}$$

$$\hat{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int d\vec{u}_2 \chi_b^*(2)r_{1,2}^{-1}\chi_a(2) \right] \chi_b(1). \tag{2.55}$$

<sup>24</sup>De forma estimada.

<sup>25</sup>Também denotado por operador efetivo de um elétron.

Ao atuar (2.52) em um *spin-orbital*, obtemos a energia do respectivo orbital, tal como o funcionamento base de uma equação de auto-valor [28]. Então, a equação de Hartree Fock será representada por:

$$\hat{F}(1)\chi_a(1) = \left[ \hat{h}(1) + \sum_b (\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)) \right] \chi_a(1) = \epsilon_a \chi_a(1). \quad (2.56)$$

Importante ressaltar que:

$$(\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1)) \chi_a(1) = 0. \quad (2.57)$$

Ao considerar um conjunto de *spin-orbitais* restritos que formam o meu determinante de *Slater*, assim como mostrado na seção de Determinantes Restritos, podemos focar apenas no caráter espacial e negligenciar o spin, multiplicando o resultado por 2, na maioria das vezes. Então, agora estaremos atuando diretamente nos orbitais moleculares, ao invés de atuar nos *spin-orbitais*.

Seja os orbitais moleculares duplamente ocupados ( $\psi_a, a = 1, \dots, N/2$ ), onde N é o número de elétrons. Então a equação de Hartree Fock de camada fechada será:

$$\hat{F}(1)\psi_a(1) = \left[ \hat{h}(1) + \sum_b^{N/2} (2\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)) \right] \psi_a(1) = \epsilon_a \psi_a(1). \quad (2.58)$$

A contribuição desenvolvida por *Clemens C. J. Roothaan*, em 1951, insere o método **LCAO** (*Linear combination of atomic orbitals*), que aproxima a função de onda eletrônica, o orbital molecular, como uma combinação linear de orbitais atômicos, na equação de Hartree Fock [28]. Seja uma base de orbitais atômicos ( $\{ \phi_k \}, k=1, \dots, B$ ) e seja os determinantes de camada fechada<sup>26</sup>. Então, a equação de Hartree Fock se torna:

$$\hat{F} \sum_{k=1}^B C_{i,k} \phi_k = \epsilon_i \sum_{k=1}^B C_{i,k} \phi_k \quad ; i = 1, \dots, B. \quad (2.59)$$

Multiplicando ambos os lados de (2.59) por  $\phi_l^*$  e integrando, obtemos:

$$\sum_{k=1}^B C_{i,k} \int \phi_l^* \hat{F} \phi_k = \epsilon_i \sum_{k=1}^B C_{i,k} \int \phi_l^* \phi_k \quad ; i = 1, \dots, B, \quad (2.60)$$

$$\sum_{k=1}^B C_{i,k} \hat{F}_{l,k} = \epsilon_i \sum_{k=1}^B C_{i,k} \hat{S}_{l,k} \quad ; i = 1, \dots, B. \quad (2.61)$$

Assim, chegamos nas famosas equações de *Roothaan*, que têm um formato extremamente semelhante as equações seculares, descritas como:

---

<sup>26</sup>Com intuito de eliminar o spin no cálculo

$$\sum_{k=1}^B \left[ (\hat{F}_{l,i} - \epsilon_k \hat{S}_{l,i}) C_{i,k} \right] = 0 \quad \forall l = 1, \dots, B. \quad (2.62)$$

Importante ressaltar que as equações de *Roothaan* também possuem uma representação matricial, denotada por:

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \epsilon\mathbf{S}\mathbf{c}. \quad (2.63)$$

Seja um conjunto de funções de onda base (  $\{ \phi_i \}$ ,  $i=1,\dots,B$ ), a matriz de *Fock*, denotada por  $\mathbf{F}$ , será denotada por:

$$\mathbf{F} = \sum_{i=1}^B \sum_{j=1}^B \langle \phi_i | \hat{f} | \phi_j \rangle = \sum_{i=1}^B \sum_{j=1}^B \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_j \rangle + \sum_{i=1}^B \sum_{j=1}^B \langle \phi_i | \left( \sum_{a=1}^{N/2} 2\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1) \right) | \phi_j \rangle. \quad (2.64)$$

Definindo os termos referentes as integrais duplas como:

$$\begin{aligned} (ij|aa) &= \int d\vec{r}_1 \phi_i^*(1) \hat{J}_a(1) \phi_j(1), \\ (ia|aj) &= \int d\vec{r}_1 \phi_i^*(1) \hat{K}_a(1) \phi_j(1). \end{aligned} \quad (2.65)$$

Aplicando (**LCAO**) em (2.64) e reorganizando os termos, temos que a matriz de *Fock* será representada por:

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= \sum_{i=1}^B \sum_{j=1}^B F_{i,j} = \sum_{i=1}^B \sum_{j=1}^B H_{i,j}^{core} + \sum_{i=1}^B \sum_{j=1}^B \sum_{k,l} P_{k,l} [(ij|lk) - \frac{1}{2}(ik|lj)] \\ &= H^{core} + \mathbf{G}. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Seja  $H^{core}$  a matriz dos termos de integral de um elétron e  $\mathbf{G}$  a matriz dos termos de integral de dois elétrons dadas por:

$$H^{core} = \sum_{i=1}^B \sum_{j=1}^B H_{i,j}^{core}, \quad (2.67)$$

$$\mathbf{G} = \sum_{i=1}^B \sum_{j=1}^B \sum_{k,l} P_{k,l} [(ij|lk) - \frac{1}{2}(ik|lj)]. \quad (2.68)$$

A partir dessa expressão observamos que a matriz de *Fock* depende da matriz densidade  $\mathbf{P}$ , que será posteriormente definida, porém ela não é linear, então as equações de *Roothaan* também não são lineares. Com isso em mente, devemos obter um novo conjunto de orbitais ortonormais a partir dos orbitais antigos com base em uma matriz de transformação, tal que, (2.63) se torne um problema linearizado<sup>27</sup> [28].

<sup>27</sup>Linearizado no sentido de poder ser diagonalizável.

Com intuito de obter um conjunto de funções ortogonais, denotados por  $\{ \phi'_i \}$ , a partir do conjunto antigo, denotados por  $\{ \phi_i \}$ , a partir de uma matriz de transformação  $\mathbf{X}$ .

$$\phi'_i = \sum_j X_{j,i} \phi_j \quad ; \quad i = 1, \dots, B. \quad (2.69)$$

Multiplicando os dois lados de (2.69) por  $\phi'_j$  e integrando, obtemos:

$$\int d\vec{r} \phi'_j(\vec{r}) \phi'_i(\vec{r}) = \sum_k \sum_l X_{k,j}^* \int d\vec{r} \phi'_l(\vec{r}) \phi'_k(\vec{r}) X_{l,i} = \sum_k \sum_l X_{k,j}^* S_{l,k} X_{l,i}. \quad (2.70)$$

Então, matricialmente obtemos a seguinte expressão<sup>28</sup>:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1}. \quad (2.71)$$

Seja a matriz dos coeficientes antigos, denotada por  $\mathbf{C}$ , e a matriz dos coeficientes novos, denotada por  $\mathbf{C}'$ , relacionados por  $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$ . Então, a representação matricial nessa nova base para a equação secular será obtida na forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{F} \mathbf{C} &= \mathbf{S} \mathbf{C} \epsilon, \\ \mathbf{F} \mathbf{X} \mathbf{C}' &= \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{C}' \epsilon, \\ (\mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}) \mathbf{C}' &= (\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X}) \mathbf{C}' \epsilon, \\ \mathbf{F}' \mathbf{C}' &= \mathbf{C}' \epsilon. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Nessa nova representação linha,  $\mathbf{F}'$  é diagonalizável e a última expressão é definida como equações de *Roothaan* transformadas.

Para calcular a energia de Hartree Fock, necessitamos apenas do determinante de *Slater* que descreve o nosso sistema<sup>29</sup>, não necessariamente já sendo a mais estável. A energia de Hartree Fock, denotada por  $E_{HF}$ , será descrita por:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N (J_{i,j} - K_{i,j}) + U_{n-n}. \quad (2.73)$$

Onde o termo final, denotado por  $U_{n-n}$ , depende da interação entre núcleos.

Para o caso com determinantes restritos, ou camada fechada, a expressão (2.73), se torna:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{i=j}^{N/2} (J_{i,j} - K_{i,j}) + U_{n-n}. \quad (2.74)$$

<sup>28</sup>A matriz  $\mathbf{X}^\dagger$  simboliza  $((\mathbf{X}^T)^*)$ , ou seja, aplica-se a transposição e a conjugação nos termos da matriz.

<sup>29</sup>No caso o chute inicial da geometria da estrutura

### 2.6.11 DENSIDADE DE CARGAS

A função de distribuição de probabilidade de carga, ou densidade de carga, denotada por  $p(\vec{r})$ , é dada por  $|\psi_a(\vec{r})|^2$  [28]. Em um âmbito de determinantes restritos, ou camada fechada, cada orbital molecular ocupado, denotado por  $\psi_a$ , possui dois elétrons, então a densidade total de carga é dada por:

$$\begin{aligned} p(\vec{r}) &= 2 \sum_{a=1}^{N/2} |\psi_a(\vec{r})|^2 = 2 \sum_{a=1}^{N/2} \sum_k^B c_{k,a}^* \phi_k^*(\vec{r}) \sum_l^B c_{l,a} \phi_l(\vec{r}) \\ &= \sum_k^B \sum_l^B \left[ 2 \sum_{a=1}^{N/2} c_{l,a} c_{k,a}^* \right] \phi_l(\vec{r}) \phi_k^*(\vec{r}) = \sum_k^B \sum_l^B P_{l,k} \phi_l(\vec{r}) \phi_k^*(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.75)$$

Onde  $\mathbf{P}$  é definido como matriz densidade. Dado um conjunto de orbitais  $\{ \phi_i \}$ , a matriz  $\mathbf{P}$  descreve completamente a a densidade de carga  $p(\vec{r})$ .

### 2.6.12 ENERGIA DE CORRELAÇÃO

Energia de correlação é definida como a diferença entre o exato autovalor de energia não relativístico do estado fundamental do sistema  $\varepsilon_0$ <sup>30</sup> e a energia de Hartree Fock.

$$E_{corr} = \varepsilon_0 - E_{HF} \quad (2.76)$$

Esse fator nos auxilia a observar a precisão do método Hartree Fock, assim como um valor limitante de energia mínima. Vale ressaltar que o cálculo de  $\varepsilon_0$  demanda um custo computacional bem maior que o necessário para calcular  $E_{HF}$ , visto que a função de onda também conterà os termos excitados em sua expansão.

### 2.6.13 PROCEDIMENTO DO SCF

Todo o procedimento que envolve o método autoconsistente descrito pela teoria descrita nesta seção, denotado por **SCF** (*Self-Consistent Field*), pode ser descrito seguindo os passos abaixo.

1. Obter um sistema atomístico e um conjunto de funções  $\{ \phi_i \}$  ;
2. Calcular todas as integrais de overlap ( $S_{i,j}$ ), integrais de um elétron ( $H_{i,j}^{core}$ ) e integrais de dois elétrons do sistema ;
3. Diagonalizar a matriz de Overlap  $\mathbf{S}$  para obter a matriz de transformação  $\mathbf{X}$ ;
4. Obter um palpite para a matriz  $\mathbf{P}$  ;

---

<sup>30</sup>Essa energia é calculada através de um método pós Hartree-Fock denominado como Configuração de Interação, que utiliza (2.35) ao invés de (2.33) como determinante que descreve o sistema.

5. Calcular a matriz  $\mathbf{G}$ , dada pela matriz  $\mathbf{P}$  juntamente com as integrais de dois elétrons;
6. Calcular a matriz  $\mathbf{F}$  somando  $\mathbf{G}$  com  $H^{core}$ ;
7. Calcular a matriz  $\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}$ ;
8. Diagonalizar a matriz  $\mathbf{F}'$  para obter  $\mathbf{C}'$  e  $\epsilon$ ;
9. Calcular  $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$ ;
10. Formar uma nova matriz densidade  $\mathbf{P}$  usando  $\mathbf{C}$ ;
11. Observar se a diferença entre a nova matriz densidade ( $\mathbf{P}_{new}$ ) com a antiga matriz ( $\mathbf{P}_{old}$ ) bate com o critério de convergência escolhido ( $\Delta \mathbf{P}$ ). Caso não ocorrer, voltar para o passo 5. Caso ocorra a convergência, então, usar as matrizes resultantes para calcular as grandezas de interesse.

Para fins práticos, o método **SCF** também é descrito a partir deste fluxograma.

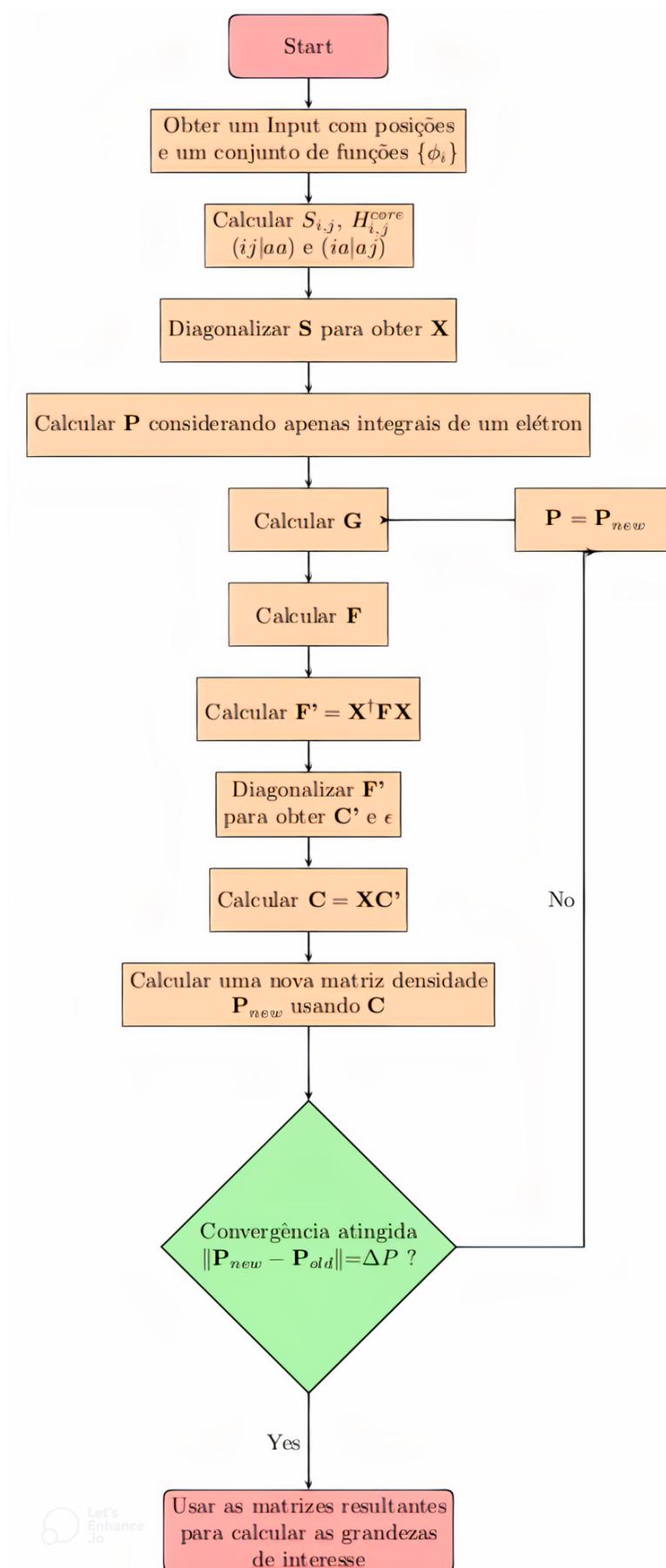


Figura 6 – Fluxograma que representa o método **SCF**.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

### 2.6.14 MÉTODOS ATOMÍSTICOS SEMI-EMPÍRICOS

Assim como demonstrado no fluxograma referente ao método **SCF**, figura (6), a resolução do referente demanda uma gama de cálculos de integrais, tais como as integrais de overlap e integrais de um e dois elétrons do sistema. Dito isto, é interessante desenvolver algumas aproximações na teoria que permitam uma diminuição significativa no tempo computacional tentando conservar o máximo possível a precisão das soluções. Os métodos atomísticos semi-empíricos nasceram com esse propósito, visto que a ideia do respectivo é transformar alguns cálculos pesados envolvendo integrações em valores parametrizados<sup>31</sup> e bem definidos. Importante que ressaltar que o método que calcula as integrais ao invés de utilizar valores parametrizados é denominado como método *Ab initio* e é extremamente mais custoso, computacionalmente falando [29].

#### 2.6.14.1 SLATER-TYPE ORBITAL (STO)

Os demais orbitais de valência, utilizados na teoria estendida de *Hückel* (**EHT**), podem ser descritos por uma base de funções normalizadas, desenvolvidas por *Slater* em 1930, denominadas como orbitais do tipo-*Slater* (**STO**), denotados por  $\varphi$ , tal que a equação que o descreve é expressa como:

$$\varphi(r, \theta, \phi; \zeta, n, l, m) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi), \quad (2.77)$$

onde  $\zeta$  é um termo que depende dos números quânticos referentes aos elétrons da valência e o referente é construído respeitando um conjunto de regras desenvolvidas por Slater [29].

#### 2.6.14.2 ZERO DIFFERENCIAL OVERLAP (ZDO)

A aproximação sobreposição diferencial zero (**ZDO**), desenvolvida por *John Pople*, ao ser utilizada na teoria de Hartree-Fock Roothan, diminui de forma significativa o tempo computacional, devido a ignorar o produto entre dois orbitais atômicos diferentes [30, 31]. De forma operacional, a aproximação **ZDO** pode ser definida pela expressão:

$$\langle ab|cd \rangle = \delta_a^c \delta_b^d \langle ab|ab \rangle. \quad (2.78)$$

#### 2.6.14.3 COMPLETE NEGLECT OF DIFFERENTIAL OVERLAP (CNDO)

A aproximação negligência completa da sobreposição diferencial (**CNDO**), desenvolvida em 1965 por *Pople, Santry e Segal*, é uma das primeiras aproximações impactantes

<sup>31</sup>Geralmente obtidos via resultados experimentais.

<sup>32</sup>Essa função "Y" é denominada como harmônico esférico as **STO** são as funções de base dos orbitais atômicos que podem ser usadas em **LCAO**.

para a resolução das equações de Hartree Fock Roothan via cálculos atomísticos. Uma das primeiras bases da aproximação é considerar as integrais de overlap, denotada por  $S$ , como sendo um delta de *Kronecker*, fato demonstrado pela expressão:

$$S_{\mu,\nu} = \delta_{\mu,\nu}. \quad (2.79)$$

Ao utilizar essa aproximação na equação secular (2.62), percebemos que a solução fica linearizada. Outra implicação aparece nas integrais de dois elétrons. Seja  $\mu$  e  $\nu$  orbitais do átomo A e seja  $\lambda$  e  $\sigma$  orbitais do átomo B, ao aplicar a aproximação **CNDO** as integrais de dois elétrons se tornam:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \delta_{\mu}^{\nu} \delta_{\lambda}^{\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle. \quad (2.80)$$

Assim, de certa forma utilizamos a aproximação **ZDO** nesta formulação, visto que apenas os orbitais idênticos em átomos diferentes sobrevivem. Então, para os termos que sobreviveram, pode-se construir uma espécie de função parametrizada tal que descrevam essa interação, ao invés de calcular a integral explicitamente. A respectiva função parametrizada, denotada por  $\gamma$ <sup>33</sup>, é expressa como:

$$\begin{aligned} \gamma_{A,A} &= IP_A - EA_A, & \text{, caso Um Centro,} \\ \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle &= \gamma_{A,B} = \frac{\gamma_{AA}\gamma_{BB}}{2 + r_{AB}(\gamma_{AA}\gamma_{BB})}, & \text{, caso Dois Centros.} \end{aligned} \quad (2.81)$$

onde o termo  $r_{AB}$  simboliza a distância interatômica entre os átomos A e B, o termo  $IP_A$  simboliza o potencial de ionização do átomo A e  $EA_A$  simboliza a afinidade eletrônica do átomo A.

Para as integrais de um elétron a aproximação **CNDO** garante uma solução diferente para o caso diagonal, centrada no átomo A, com o caso não diagonal, com orbitais de A e de B. No caso diagonal, e no mesmo átomo A, temos a seguinte expressão:

$$\langle \mu | \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_k \frac{Z_k}{r_k} \right) | \mu \rangle = -IP_{\mu(A)} - \sum_k (Z_k - \delta_{Z_A}^{Z_k}) \gamma_{A,k}. \quad (2.82)$$

No caso não diagonal a expressão ganha uma cara diferente, denotada como:

$$\langle \mu | \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_k \frac{Z_k}{r_k} \right) | \nu \rangle = \frac{(\beta_A + \beta_B)S_{\mu,\nu}}{2}, \quad (2.83)$$

onde os termos  $\beta_A$  e  $\beta_B$  são parâmetros semi-empíricos e oriundos do átomo [31].

---

<sup>33</sup>Essa parametrização é bem conhecida para os termos do orbital  $s$ , visto que a respectiva pode ser aproximada como a diferença entre o potencial de ionização atômica e a afinidade eletrônica, para termos de um centro.

#### 2.6.14.4 NEGLECT OF DIATOMIC DIFFERENTIAL OVERLAP (NDDO)

A aproximação negligência da sobreposição diferencial diatômica (**NDDO**), também desenvolvida por *Pople* e seus colaboradores [31], assim como a aproximação **ZDO**, possui um papel importante na obtenção de aproximações que viabilizam um cálculo atomístico com menor custo de tempo e precisão preservada. Essa aproximação suaviza um pouco as restrições para integrais de dois elétrons de dois centros, diferentemente das aproximações **CNDO** e **INDO**<sup>34</sup>, todas as integrais  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  são mantidas, desde que os pares  $(\mu \nu)$  e  $(\lambda \sigma)$  estejam no mesmo orbital atômico, respectivamente,  $A$  e  $B$ , mas não necessariamente no centro que hospeda  $\mu$  e  $\nu$ .

#### 2.6.14.5 MODIFIED NEGLECT OF DIATOMIC OVERLAP (MNDO)

A aproximação negligência modificada da sobreposição diatômica (**MNDO**), desenvolvida em 1977 por *Michael Dewar* e *Walter Thiel*, é um método semi-empírico baseado em **NDDO** com integrais de um centro de dois elétrons parametrizadas, baseadas em resultados espectroscópicos de átomos isolados, além de utilizar o conceito de interações multipolares, advinda da eletrostática clássica, para avaliar outras integrais de dois elétrons. A teoria base de **MNDO** utiliza-se apenas de bases de orbitais  $s$  e  $p$ . Existem teorias mais recentes, denominadas como **MNDO/d**, que também adicionam bases de orbitais  $d$  na teoria. O calor de formação ( $\Delta H_f$ ) é calculado, para este respectivo métodos, utilizando a seguinte expressão:

$$\Delta H_f = E_{elect} + E_{nuc} - \sum_A (E_{el}^A) + \sum_A (\Delta H_f^A) \quad (2.84)$$

Com intuito de destrinchar a equação (2.84), iremos destacar cada um dos seus termos. O termo  $A$ , se refere aos respectivos átomos.  $E_{elect}$  e  $E_{nuc}$  simbolizam, respectivamente, a energia eletrônica total e energia relacionada a repulsão nuclear do sistema.  $\Delta H_f^A$  simboliza o calor de formação, obtido via metodologias experimentais, de cada átomo e por fim,  $E_{el}^A$  simboliza a energia eletrônica de cada átomo. Para maiores embasamentos, deve-se ler a referência utilizada nesta subseção [32].

#### 2.6.14.6 PARAMETRIC METHODS 3/6 (PM3/PM6)

A aproximação dos métodos paramétricos 3 e 6 (**PM3** e **PM6**), desenvolvidos em 1989 e 2007 por *James Stewart*, são métodos semi-empíricos parametrizados, semelhantes ao **MNDO**, com a diferença primordial sendo na expressão para o termo referente a repulsão nuclear do sistema ( $E_{nuc}$ ).

---

<sup>34</sup>Essa aproximação é denominada como Negligência intermediária da sobreposição diferencial, que é um pouco mais flexível que **CNDO**.

$$E_{nuc} = \sum_{i < j} E_N(i, j), \quad (2.85)$$

onde o termo  $E_N(i, j)$  é dado por:

$$E_N(i, j) = Z_A Z_B \langle AA|BB \rangle (1 + e^{-\alpha_A R_{i,j}} + e^{-\alpha_B R_{i,j}}) + \frac{Z_i Z_j}{R_{i,j}} \left( \sum_k (a_{kA} e^{-b_{kA} (R_{i,j} - c_{kA})^2}) + \sum_k (a_{kB} e^{-b_{kB} (R_{i,j} - c_{kB})^2}) \right). \quad (2.86)$$

## 2.7 REDE DE BRAVAIS

Indexamos o conceito de periodicidade para algum objeto, ou efeito, que se repete com algum grau de regularidade. Para falar sobre sólidos, necessitamos de fundamentar o conhecimento sobre o que seria uma rede de Bravais. Por definição, uma rede de Bravais é um conjunto infinito de pontos discretos com um arranjo e orientação que parece exatamente a mesma<sup>35</sup>, independente dos pontos pelo qual a rede é observada, logo um sólido pode ser descrito por meio de uma rede de Bravais [33]. Seja  $\vec{R}$  o vetor que descreve qualquer posição na rede,  $(\vec{a}_i, i = 1, 2, 3)$  os vetores primitivos, linearmente independentes, e  $(n_i, i = 1, 2, 3)$  números inteiros, relacionados por:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3. \quad (2.87)$$

Cada posição da rede será dada pelo conjunto desses  $(n_i, i = 1, 2, 3)$  números inteiros.

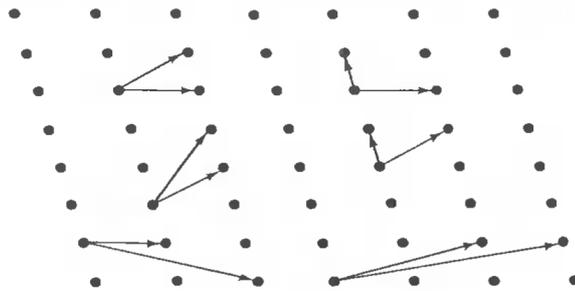


Figura 7 – Exemplos de redes de Bravais bidimensionais.

Fonte: Figura adaptada de [33].

Importante ressaltar que não é sempre necessário três vetores primitivos para descrever um sistema. Como exemplo, para o grafeno, só necessitamos de dois vetores primitivos para descrever sua respectiva rede de Bravais. Portanto, o vetor<sup>36</sup> que define sua respectiva rede é descrito por:

<sup>35</sup>Para facilitar o entendimento, é como se, independe do ponto do cristal que você estiver, a visão obtida em qualquer direção sempre será a mesma.

<sup>36</sup>Importante comentar que esse não é o único vetor que define a rede de Bravais para o grafeno, existem diversas formas de representá-lo.

$$\vec{R} = n_1 (\sqrt{3}a \hat{i}) + n_2 \left( \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{i} + \frac{3a}{2} \hat{j} \right), \quad \text{onde } a = 1.42 \text{ \AA}. \quad (2.88)$$

### 2.7.1 CÉLULA PRIMITIVA

Seja um volume no espaço com apenas um ponto de rede, tal que, quando transladado através de um vetor que descreve a rede de Bravais (2.87), consiga descrever todo o espaço do sólido, sem se sobrepôr ou gerar lacunas. Caso esse volume seja o menor possível, em respeito a sua rede de Bravais, então o relacionado é definido como célula primitiva [33].

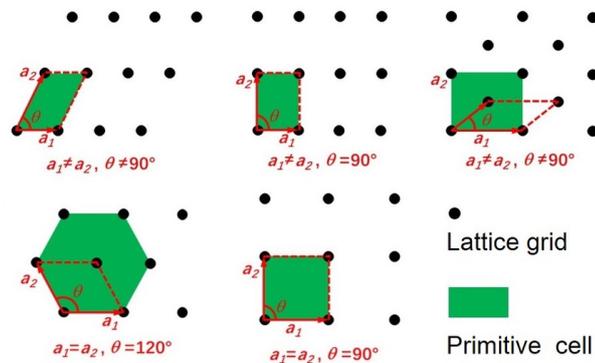


Figura 8 – Exemplos de células primitivas bidimensionais.

Fonte: Figura adaptada de [34].

#### 2.7.1.1 CÉLULA PRIMITIVA DE WIGNER-SEITZ

Em especial, a célula primitiva de Wigner-Seitz em um ponto de rede é a região espacial mais próxima deste ponto do que qualquer outro respectivo ponto da rede. Sua formação é intimamente ligada com a simetria da rede de Bravais, utilizando de planos perpendiculares as linhas que ligam o ponto de rede e seus vizinhos. O menor volume possível desse processo será a a célula primitiva de Wigner-Seitz. Para o caso bidimensional os planos perpendiculares se tornam retas perpendiculares e o volume da célula se torna uma área [33].

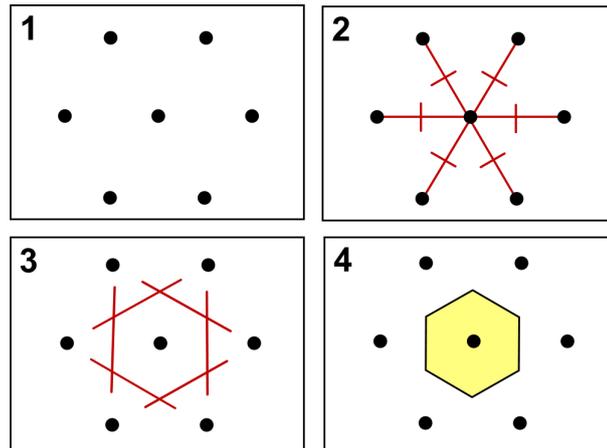


Figura 9 – Construção da Célula de Wigner-Seitz.

Fonte: Figura adaptada de [35].

### 2.7.2 CÉLULA UNITÁRIA

O conceito de célula unitária é semelhante ao de célula primitiva, porém não é necessário que ela compreenda o menor volume possível. Naturalmente, a referente é maior que a primitiva, com isso, essa característica faz com que ela seja mais simples de trabalhar. O conjunto de constantes que dimensionalizam sua célula unitária são denominados como constantes de rede [33].

### 2.7.3 ESTRUTURA CRISTALINA

Descrever certos sólidos cristalinos através de células primitivas nem sempre é a maneira mais eficiente de descrever um sistema<sup>37</sup>. Uma estrutura cristalina é definida como uma junção do conceito de vetores primitivos com pontos da rede, que geram uma base [33].

<sup>37</sup>Existem sistemas que não conseguem ser descritos apenas por células primitivas.

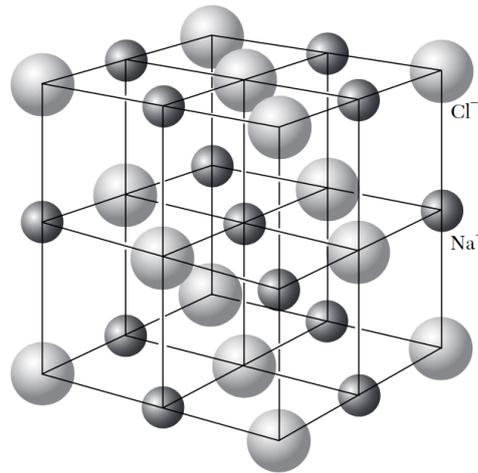


Figura 10 – Estrutura cristalina do Cloreto de Sódio.

Fonte: Figura adaptada de [36].

Como exemplo, a rede cristalina do grafeno pode ser descrita através de dois vetores primitivos e átomos base. As posições dos átomos base são,  $P1 = (0, 0, 0)$  e  $P2 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2}, 0\right)$  e os vetores são representados com a rede de Bravais descrita em (2.88).

## 2.8 REDE RECÍPROCA

Cristais são sólidos ordenados, nos quais as unidades de repetição estão arranjadas de forma periódica em uma rede de Bravais subjacente. A maioria dos cálculos utilizados em sistemas atômicos cristalinos usam o espaço recíproco, espaço relacionado ao vetor de onda  $\vec{k}$ , ao invés do espaço convencional, espaço relacionado ao vetor de posição  $\vec{r}$  [33].

Seja  $\vec{R}$  o vetor que gera qualquer ponto da rede de Bravais e seja uma onda plana, dada por  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ . Existem vetores de onda, denotados por  $\vec{K}$ , tal que geram uma periodicidade no espaço recíproco. Essa periodicidade é dada pela equação:

$$e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \Rightarrow e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1. \quad (2.89)$$

Definimos a rede  $\vec{K}$  como rede recíproca e obviamente, como ela é uma rede periódica, ela também é uma rede de Bravais dada por:

$$\vec{K} = k_1\vec{b}_1 + k_2\vec{b}_2 + k_3\vec{b}_3. \quad (2.90)$$

Onde  $(\vec{b}_i, i = 1, 2, 3)$  são definidos como os vetores primitivos da rede recíproca e  $(k_i, i = 1, 2, 3)$  são números inteiros.

Existe uma relação direta entre os vetores primitivos com os vetores primitivos da rede recíproca, dados por:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}; \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}; \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}. \quad (2.91)$$

Como exemplo, os vetores primitivos da rede recíproca do grafeno, utilizando os vetores de (2.88) com a adição de um vetor de altura<sup>38</sup> ( $\vec{a}_3 = c \hat{k}$ )<sup>39</sup>, é descrito por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{2}{\sqrt{3}} \hat{i} - \frac{2}{3} \hat{j} \right); \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{2}{3} \hat{j} \right); \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c} \hat{k}. \quad (2.92)$$

### 2.8.1 PRIMEIRA ZONA DE BRILLOUIN

A célula primitiva de *Wigner-Seitz* definida no espaço recíproco é denominada como primeira zona de *Brillouin*. A respectiva será extremamente importantes quando tratarmos teorias que dependem fortemente de estruturas periódicas.

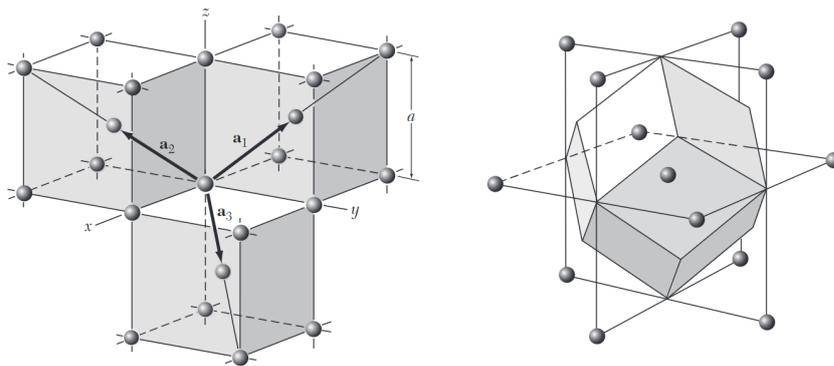


Figura 11 – Estrutura cristalina (à esquerda) e primeira zona de *Brillouin* (à direita) da rede cúbica de corpo centrado.

Fonte: Figura adaptada de [36].

## 2.9 POTENCIAL PERIÓDICO

Iremos agora nos atentar a como anexar e descrever as interações, advindas de um potencial central, com relação a periodicidade de uma estrutura cristalina [33]. Seja um elétron em um potencial  $U(\vec{r})$  e seja  $\vec{R}$  o vetor que gera qualquer ponto da rede de Bravais. Admitindo a aproximação de elétron independente, que desconsidera interações entre elétrons e transforma cada potencial de cada elétron em um potencial efetivo, então, o potencial também é periódico na rede. Esse conceito pode ser denotado pelo expressão:

<sup>38</sup>Necessitamos desse vetor adicional para conseguir construir os vetores primitivos da rede recíproca em um material bidimensional.

<sup>39</sup>Esse valor  $c$  é referente a altura entre camadas de grafeno, para o caso de tratar o grafeno de forma bidimensional, consideramos esse valor muito grande, tal como  $50 \text{ \AA}$ , para conseguirmos descrever a rede recíproca sem problemas.

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}). \quad (2.93)$$

A partir desses conceitos podemos escrever a equação de Schrödinger independente do tempo para apenas um elétron, descrita como:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}). \quad (2.94)$$

Adicionando a periodicidade, temos:

$$\hat{H}\psi(\vec{r} + \vec{R}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(\vec{r} + \vec{R}) \right) \psi(\vec{r} + \vec{R}) = \varepsilon\psi(\vec{r} + \vec{R}). \quad (2.95)$$

Substituindo (2.93) em (2.95), obtemos a seguinte expressão para a equação de Schrödinger independente do tempo para um elétron submetido a um potencial periódico:

$$\hat{H}\psi(\vec{r} + \vec{R}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r} + \vec{R}) = \varepsilon\psi(\vec{r} + \vec{R}). \quad (2.96)$$

### 2.9.1 TEOREMA DE BLOCH

Para calcular os auto-estados de um elétron, denotado por  $\psi$ , da expressão desenvolvida em (2.96), devemos nos fundamentar ao teorema de *Bloch*.

**Teorema 1.** *Os auto-estados  $\psi$  de um Hamiltoniano de um elétron, onde  $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$ , para qualquer vetor  $\vec{R}$  de uma rede de Bravais, podem ser descritos como a multiplicação de uma onda plana vezes uma função que respeite a periodicidade da rede de Bravais  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ , tal que  $u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ :*

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.97)$$

onde  $n$  é denominado como número de banda<sup>40</sup> e  $\vec{k}$  é um vetor de onda associado ao hamiltoniano [33].

Então, o teorema de *Bloch* pode ser estabelecido da seguinte forma alternativa:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.98)$$

Nessa representação é nítido observamos como o teorema de *Bloch* afeta os auto-estados, visto que, uma translação na posição eletrônica dado por um vetor qualquer da rede de Bravais, acarreta apenas em multiplicar a função de onda por um termo de translação, dado por  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ .

---

<sup>40</sup>Esse termo é relacionado as energias de banda, que são o equivalente contínuo aos níveis discretos de energia.

## 2.10 APROXIMAÇÃO DE TIGHT BINDING

Para o método **LCAO** (*Linear Combination Atomic Method*), descrevemos um orbital molecular de uma estrutura como uma combinação linear dos orbitais atômicos que a compõem, no caso da aproximação de *tight binding*, devido ao fator de periodicidade da estrutura cristalina, descrevemos a estrutura eletrônica de um sólido utilizando de orbitais atômicos isolados, dispostos em sua respectiva rede de Bravais, juntamente com algumas correções devido a sobreposição dos orbitais atômicos entre átomos vizinhos na rede [33].

Com intuito de caracterizar e formular a aproximação de *tight binding*, devemos inicialmente considerar algumas suposições importantes. Assumimos que o Hamiltoniano completo, denotado por  $\hat{H}$ , nas vizinhanças do ponto da rede, possa ser aproximado por um Hamiltoniano de um átomo isolado localizado no ponto da rede, denotado por  $\hat{H}_{at}$ . Também assumimos que os níveis de energia relacionado aos níveis anteriores aos de valência, níveis associados aos orbitais mais internos do átomo, são bem localizados, tal que, se  $\psi_n(\vec{r})$  é um elétron associado a esses níveis de energia, temos que:

$$\hat{H}_{at}\psi_n(\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{r}). \quad (2.99)$$

onde  $E_n$  pode ser interpretada como energia do orbital atômico isolado. Outra maneira de analisar a equação acima é dizer que a função de onda tende a zero quando o módulo do vetor posição tende para o valor da constante de rede.

Para tratar os elétrons de níveis mais externos, elétrons da camada de valência, devemos utilizar de um hamiltoniano que tenha tanto a contribuição do caroço<sup>41</sup> quanto as correções relacionadas a sobreposição de orbitais atômicos, denotado por  $\Delta U(\vec{r})$ . É importante ressaltar que  $\Delta U(\vec{r})$  contém todas as correções do potencial atômico necessário para descrever o potencial periódico completo do cristal. Então a hamiltoniana para os elétrons de valência é representada por:

$$\hat{H} = \hat{H}_{at} + \Delta U(\vec{r}). \quad (2.100)$$

Sabemos que a função  $\psi_n(\vec{r})$  satisfaz a equação (2.99). Supondo que o termo de correção, denotado por  $\Delta U(\vec{r})$ , seja suficientemente pequeno sempre que  $\psi_n(\vec{r})$  não desapareça, praticamente descartando o termo da correção, e que o cristal apresente N sítios. Então, a função de onda referente a um nível atômico n, denotada por  $\psi_n(\vec{r})$ , deve ser descrita por uma combinação linear de N auto-estados atômicos que respeitem as condições de periodicidade da rede de Bravais do sistema, representada por:

---

<sup>41</sup>O termo do caroço simboliza a contribuição de todos os elétrons em orbitais mais internos com relação ao orbital de valência.

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \left[ e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_n(\vec{r} + \vec{R}) \right]. \quad (2.101)$$

onde  $\vec{k}$  percorre todos os N valores presentes na primeira zona de *Brillouin*.

Ao adicionar o termo de correção tendemos para uma descrição mais verossímil do sistema, com relação ao mundo real. A ideia consiste em encontrar soluções para a estrutura eletrônica de um sólido que respeite as condições periódicas da rede de Bravais do sistema e que possam ser expandidas como uma combinação linear de auto-estados de átomos isolados. É importante ressaltar que o termo de correção deve ser suficientemente pequeno, tal que  $\Delta U(\vec{r})\psi_n(\vec{r})$  também seja próximo de zero. Seja  $\phi(\vec{r}, \vec{k})$  a função de onda que se aproxima ao nível atômico  $\psi_n(\vec{r})$  com o ajuste da interação com a correção e seja  $\Psi(\vec{r}, \vec{k})$  a função de onda que descreve a estrutura eletrônica do sólido cristalino. Então, temos uma equação, parecida com a (2.101), que descreve a estrutura eletrônica de um sólido, respeitando o termo de correção, denotada por:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{\vec{R}} \left[ e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi(\vec{r} + \vec{R}) \right]. \quad (2.102)$$

Assim como no método **LCAO**, a função  $\phi(\vec{r}, \vec{k})$  pode ser expandida por uma combinação linear, relativamente pequena, de orbitais atômicos localizados, denotada por  $\psi_n(\vec{r})$ :

$$\phi(r, k) = \sum_n [b_n \psi_n(\vec{r})]. \quad (2.103)$$

onde os coeficientes  $b_n$  indicam o peso de cada orbital localizado em cada nível eletrônico.

Então, ao adicionar (2.103) em (2.102), obtemos a seguinte expressão

$$\Psi(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{\vec{R}} \sum_n \left[ e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} b_n \psi_n(\vec{r} + \vec{R}) \right]. \quad (2.104)$$

Com a função de onda que descreve o sistema em mãos, podemos escrever a equação de *Schrödinger* independente do tempo com a Hamiltoniana do cristal completo, denotada por  $H$ , denotada por:

$$H\Psi(\vec{r}, \vec{k}) = (H_{at} + \Delta U(\vec{r}))\Psi(\vec{r}, \vec{k}) = \varepsilon(\vec{k})\Psi(\vec{r}, \vec{k}), \quad (2.105)$$

onde  $\varepsilon(\vec{k})$ <sup>42</sup> é definido como a energia do nível atômico do cristal.

Ao multiplicar ambos os lados de (2.105) por  $\psi_m^*(\vec{r})$  e integrar por todo o espaço, temos:

---

<sup>42</sup>Visivelmente esse termo não é referente aos níveis discretos de energia dos orbitais, mas sim dos termos contínuos de energia relacionados com as estruturas cristalinas.

$$\int \psi_m^*(\vec{r})(H_{at} + \Delta U(\vec{r}))\Psi(\vec{r}, \vec{k})d\vec{r} = \int \psi_m^*(\vec{r})\varepsilon(\vec{k})\Psi(\vec{r}, \vec{k})d\vec{r}. \quad (2.106)$$

Desenvolvendo equação de *Schrödinger* independente do tempo para o átomo isolado, isolando a integral da correção e utilizando a equação (2.104) temos:

$$\int \psi_m^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r}) \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \sum_n [e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} b_n \psi_n(\vec{r} + \vec{R})] d\vec{r} = (\varepsilon(\vec{k}) - E_m) \int \psi_m^*(\vec{r}) \sum_{\vec{R}} \sum_n [e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} b_n \psi_n(\vec{r} + \vec{R})] d\vec{r}. \quad (2.107)$$

Devido a suposição dos orbitais atômicos serem bem localizados, a condição de ortonormalidade dessas respectivas funções de onda são dadas por:

$$\int \psi_m^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r}) = \delta_n^{m43}. \quad (2.108)$$

Então a equação (2.107) se torna :

$$\begin{aligned} (\varepsilon(\vec{k}) - E_m)b_m(\vec{k}) &= (E_m - \varepsilon(\vec{k})) \sum_n \left( \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int \psi_m^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r} + \vec{R})d\vec{r} \right) b_n(\vec{k}) \\ &+ \sum_n \left( \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int \psi_m^*(\vec{r})\psi_n\Delta U(\vec{r})(\vec{r} + \vec{R})d\vec{r} \right) b_n(\vec{k}) \\ &+ \sum_n \left( \int \psi_m^*(\vec{r})\psi_n\Delta U(\vec{r})(\vec{r} + \vec{R})d\vec{r} \right) b_n(\vec{k}). \end{aligned} \quad (2.109)$$

Naturalmente, ao analisar os termos a direita da equação (2.109), como foi admitido a suposição dos orbitais atômicos serem bem localizados e que o produto  $\Delta U(\vec{r})\psi_n(\vec{r})$  seja pequeno, é nítido que todas as respectivas integrais serão suficientemente pequenas. Então o termo a esquerda, na equação (2.109), sempre será pequeno, ou seja, quando a diferença entre a energia do nível do cristal, denotada por  $\varepsilon(\vec{k})$ , e a energia do orbital atômico, denotada por  $E_m$ , for grande, temos que o coeficiente  $b_m$  deverá ser pequeno (e vice-versa). Então, a grandeza do coeficiente  $b_m$  só será significativa quando a diferença for pequena. Como exemplo, para a estrutura de bandas  $s^{44}$ , temos:

$$\varepsilon(\vec{k}) = E_s + \frac{\int \psi_s^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r})\psi_s(\vec{r} + \vec{R})d\vec{r} + \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int \psi_s^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r})\psi_s(\vec{r} + \vec{R})d\vec{r}}{1 + \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int \psi_s^*(\vec{r})\psi_s(\vec{r} + \vec{R})d\vec{r}}. \quad (2.110)$$

<sup>43</sup>Onde esse termo é igual a 1 quando  $m = n$  e igual a 0 quando  $m \neq n$ .

<sup>44</sup>A função de onda  $\psi_s$  representa a função de onda que descreve o orbital atômico  $s$ .

## 2.11 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Neste trabalho já tivemos um primeiro contato com um método utilizado para resolver o problema de muitos corpos em seu estado fundamental, descrito por *Hartree* e seus colaboradores, que necessita de  $4N$  graus de liberdade, relacionados as coordenadas espaciais e de spin dos *spin-orbitais* do sistema, para um sistema de  $N$  elétrons. Obviamente, a medida que o sistema cresce, a utilização deste método se torna cada vez mais custoso computacionalmente falando.

A teoria do funcional da densidade, ou por simplicidade **DFT** (*Density Functional Theory*), idealizada por *L. Thomas* e *E. Fermi* em 1927 e, posteriormente, fundamentada por *P. Hohenberg*, *W. Kohn* e *Lu J. Sham* entre os anos de 1964 e 1965, busca resolver o problema multieletrônico por meio de outro ponto de vista [37, 38, 39, 40]. Ao invés de nos atentar para encontrar a função de onda que descreve completamente o sistema, focamos o nosso tempo em obter a densidade eletrônica total, denotada por  $n(\vec{r})$ , e assim, conseguimos descrever quaisquer característica do sistema por meio dela. Assim, um problema que por um método necessitaria de  $4N$  graus de liberdade, agora somente necessita de 3 graus de liberdade, associados a  $n(\vec{r})$  [41, 42].

### 2.11.1 OS TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

Para tratar sobre os teoremas que fundamentam o **DFT**, devemos inicialmente entender o conceito de funcional [41, 42].

**Teorema 2.** *Seja  $\mathbb{V}$  um espaço vetorial sobre um corpo  $\mathbb{K}$ . Defini-se como funcional<sup>45</sup> a função<sup>46</sup>  $J$  cujo domínio está contido em  $\mathbb{V}$  e a imagem está contido em  $\mathbb{K}$ .*

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn afirma que quaisquer propriedades eletrônicas de um sistema em seu estado fundamental, não-degenerado, é descrito completa e univocamente pela densidade eletrônica total, denotada por  $n(\vec{r})$ , no seu estado fundamental. Em outras palavras, o potencial externo sentido pelos elétrons, logo, também, a energia total do sistema é um funcional único da densidade eletrônica total do sistema em seu estado fundamental, denotada por  $E[n(\vec{r})]$ .

Seja o Hamiltoniano total do sistema, denotado por  $\hat{H}$ , descrito pelos, operador da energia cinética, denotado por  $\hat{T}$ , potencial externo, denotado por  $\hat{V}_{ext}$ , e o potencial coulombiano, denotado por  $\hat{V}_C$ , representado pela equação:

---

<sup>45</sup>É comum dizer que um funcional é uma "função de uma função", visto que ele pega uma função e a associa a um número.

<sup>46</sup>Relação entre um conjunto A (domínio) e um conjunto B(contradomínio), onde cada elemento de A só pode estar conectado a apenas um elemento de B.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_C = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\vec{r}_i) - \sum_{i \neq j} \frac{1}{2 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.111)$$

Seja  $\Psi$  a função de onda do estado fundamental do potencial  $V_n$ , então a energia total do estado fundamental  $E_0$  com densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  será dada por:

$$E_0 = \langle \Psi | \sum_i V_n(\vec{r}_i) + \hat{T} + \hat{V}_C | \Psi \rangle = \int d\vec{r} n(\vec{r}) V_n(\vec{r}) + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_C | \Psi \rangle. \quad (2.112)$$

Seja agora,  $\Psi'$  a função de onda no estado fundamental do potencial  $V'_n$ , com  $V'_n \neq V_n$ . Supondo que a energia total do sistema nessa configuração também possua a mesma densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ , então a energia do sistema nessa configuração, denotada por  $E'$ , será dada por:

$$E' = \langle \Psi' | \sum_i V'_n(\vec{r}_i) + \hat{T} + \hat{V}_C | \Psi' \rangle = \int d\vec{r} n(\vec{r}) V'_n(\vec{r}) + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_C | \Psi' \rangle. \quad (2.113)$$

Obviamente, como  $\Psi$  não é a função de onda do estado fundamental de  $V'_n$ , então, nitidamente ela não constrói a menor energia possível do sistema nessa configuração, demonstrada pela relação abaixo:

$$\int d\vec{r} n(\vec{r}) V'_n(\vec{r}) + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_C | \Psi \rangle > E'. \quad (2.114)$$

Manipulando as equações (2.112), (2.113) e (2.114), obtemos essa respectiva relação de desigualdade:

$$E' - E_0 > \int d\vec{r} n(\vec{r}) [V_n(\vec{r}) - V'_n(\vec{r})] = E' - E_0. \quad (2.115)$$

Como a equação acima é nitidamente impossível, visto que um valor não pode ser maior que ele mesmo, então a suposição inicial de dois potenciais diferentes possuíam a mesma densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ , no estado fundamental, é nitidamente falsa. Então concluímos que a densidade eletrônica é unívoca com relação ao potencial  $V_n$ .

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn define que a energia verdadeira do sistema em seu estado fundamental é o menor valor possível, relacionada a um potencial externo  $V_n$ , e a densidade  $n(\vec{r})$  que gera o menor valor de energia é a densidade exata do estado fundamental. Em outras palavras, a densidade eletrônica total que gera o menor valor possível de  $E[n(\vec{r})]$  é a densidade eletrônica exata do estado fundamental [42],[41].

### 2.11.2 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

No ano de 1965, os físicos *Kohn* e *Sham* propuseram que um sistema de elétrons interagentes, com densidade  $n(\vec{r})$ , coincide em densidade, com um sistema de elétrons não

interagente, com densidade  $n'(\vec{r})$ . Seja um sistema com  $N$  elétrons não-interagentes, então o sistema pode ser descrito em termos de orbitais atômicos mono eletrônicos, denotados por  $\phi_i$ . Portanto, a equação de *Schrödinger* independente do tempo para cada  $i$  elétron será representada por:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_{eff}^{KS}(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.116)$$

onde o termo  $v_{eff}^{KS}(\vec{r})$  é definido como o potencial efetivo sentido pelos  $N$  elétrons do sistema não interagente.

Nitidamente, devido ao sistema ser de elétrons não interagentes e a proposição inicialmente descrita nessa subseção, a densidade eletrônica relacionada ao sistema não interagente, denotada por  $n'(\vec{r})$ , será dada por:

$$n'(\vec{r}) = n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.117)$$

Pelos teoremas de Hohenberg-Kohn esse potencial efetivo possuirá uma densidade de carga associada  $n(\vec{r})$ , que existe independentemente da interação entre elétrons. Outra resultante do teorema é a energia total do sistema ser um funcional da densidade, representada por:

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + E_H + E_{xc}[n(\vec{r})] + E_{ext}[n(\vec{r})], \quad (2.118)$$

onde  $T_s$  é associada a energia cinética eletrônica,  $E_H$  é a energia relacionada a interação coulombiana, ou energia de *Hartree*<sup>47</sup>,  $E_{xc}$  é relacionada a energia de troca e correlação eletrônica e  $E_{ext}$  relacionado a energia das interações entre elétron-núcleo.

O termo referente ao potencial efetivo pode ser reescrito de uma forma a separar seus termos. Essa forma nova será extremamente útil para a formulação da teoria. Então  $v_{eff}^{KS}[n(\vec{r})]$  será denotada por:

$$v_{eff}^{KS}[n(\vec{r})] = v_{ext}[n(\vec{r})] + v_{xc}[n(\vec{r})] + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2.119)$$

Como o termo de potencial efetivo naturalmente não apresenta uma forma exata, o referente deve ser resolvida de forma autoconsistente a partir das chamadas equações autoconsistentes de Kohn-Sham [41, 42, 39], denotadas por:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_{eff}^{KS}(\vec{r}) - \epsilon_i \right) \phi_i(\vec{r}) = 0, \quad (2.120)$$

---

<sup>47</sup>Importante comentar que essa energia de *Hartree* não é totalmente relacionada a teoria de *Hartree* descrita neste trabalho, pois essa energia só se refere a teoria desenvolvida apenas pelo *Hartree*, sem adicionar os termos desenvolvidos pelos outros colaboradores.

onde  $\epsilon_i$  e  $\phi_i$  são, respectivamente, os autovalores e autovetores de Kohn-Sham.

Por fim, anexando todo o conhecimento dessa seção e manipulando as equações, conseguimos também uma expressão direta para a energia total de um sistema interagente, denotada como  $E_{total}$ , calculada a partir da expressão:

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int v_{xc}n(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[n(\vec{r})]. \quad (2.121)$$

É importante ressaltar que os termos referentes a energia e correlação eletrônica são os termos que não são analíticos, assim demandando algumas aproximações para conseguir descrever esses termos. Tais como as abordagens **LDA** (*Local Density Approximation*) e **GGA** (*Generalized Gradient Approximation*). Escolhida a abordagem, apenas temos que seguir o método autoconsistente dado pelo fluxograma abaixo.

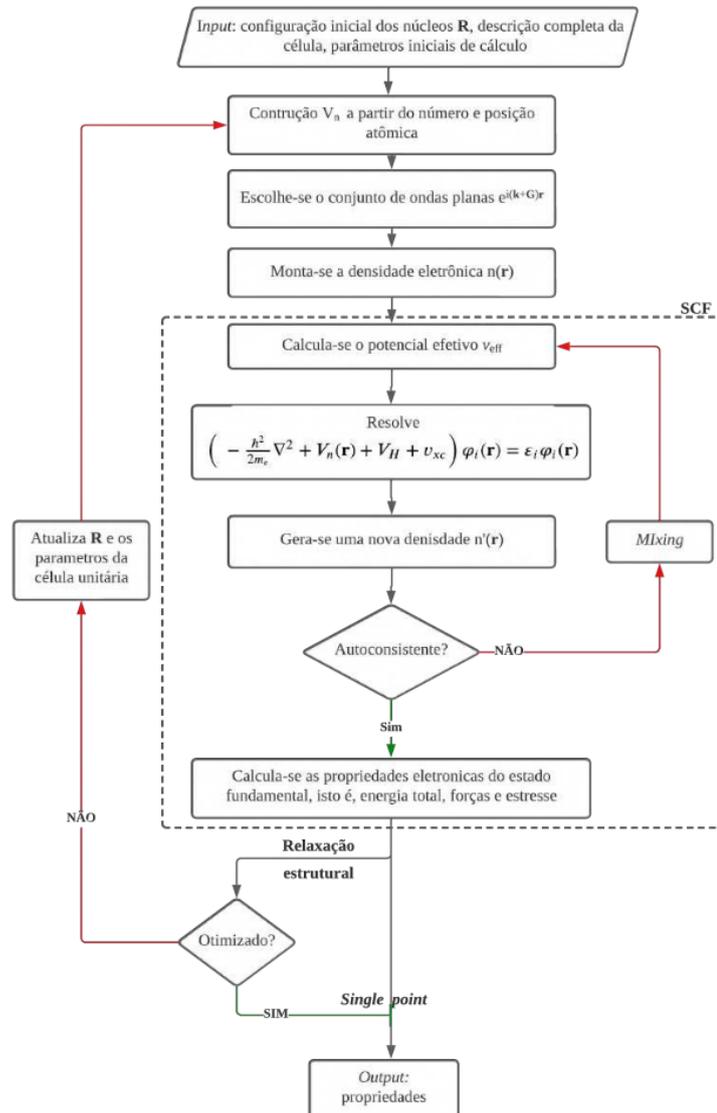


Figura 12 – Fluxograma que representa o método autoconsistente referente ao **DFT**.

Fonte: Figura adaptada de [42].

## 2.12 ESTRUTURA ELETRÔNICA DE BANDAS

Com intuito de conhecer as propriedades eletrônicas de um sólido, na teoria de DFT, necessitamos primariamente resolver a equação de Kohn-Sham, equação (2.120), com densidade eletrônica dada por:

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N f_i |\phi_i(\vec{r}_i)|^2. \quad (2.122)$$

onde  $f_i$  representa o número de ocupação por orbital.

Para o caso de estruturas isolantes, com *spins* não-polarizados, temos que  $f_i = 2$  para os  $N/2$  auto-estados de menor energia, camada fechada, e  $f_i = 0$  para os outros. O resultado varia no caso de spin polarizados, camadas abertas ou acoplamento *spin-órbita* não desprezável. Para estes casos, existem dois números de ocupação, um referente a spin-up ( $\epsilon_{i,\uparrow}$ ) e o outros referentes a spin-down ( $\epsilon_{i,\downarrow}$ ). Para os dois casos  $f_{i,\uparrow/\downarrow} = 1$  para os  $N$  estados de menor energia. Devido a possível polarização pode ocorrer de existir mais spins-up do que spins-down (e vice versa) [42].

Com intuito de resolver a equação autoconsistente de Kohn-Sham, equação (2.120), devemos escolher maneiras de como tratar as interações elétron-núcleo e escolher uma espécie de base de funções para descrever os nossos orbitais de uma partícula.

Uma das formas possíveis de descrever os orbitais de uma partícula é a partir do método das ondas planas, que, operacionalmente, constroem funções de onda para os orbitais de uma partícula, para cada banda, a partir de uma base de orbitais ( $|\phi_\alpha\rangle, \alpha = 1, \dots, M$ ). Então os orbitais de cada banda são gerados a partir de uma combinação linear dos orbitais da base.

$$\phi_j(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^M c_{j,\alpha} \phi_\alpha(\vec{r}), \quad (2.123)$$

onde  $j$  é o índice da banda e  $c_{j,\alpha}$  são os coeficientes de expansão da função de ondas  $j$ .

### 2.12.1 BANDAS DE ENERGIA E PRIMEIRA ZONA DE BRILLOUIN

Como já descrito anteriormente, a primeira zona de *Brillouin*, ou por simplicidade **ZB**, é descrita no espaço recíproco, pelos vetores primitivos da rede recíproca, a partir da célula de *Wigner-Seitz* no espaço recíproco, que tem o volume, denotado por  $\Omega_{1ZB}$ , dado pela relação entre os vetores citados:

$$\Omega_{1ZB} = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega^{48}} = \frac{(2\pi)^3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}. \quad (2.124)$$

É importante ressaltar de que podemos enviar os vetores de onda de zonas maiores para a primeira **ZB** através de operações de periodicidade. Como exemplo, seja  $\vec{k}'$  um vetor da segunda **ZB**, levamos ele para a primeira através de  $|\vec{k}| = |\vec{k}'| - 2\pi/a$ . Assim, levamos todos os valores de  $k$  artificialmente para a primeira **ZB**, tal que  $|\vec{k}| \leq \pi/a$ .

Para o caso unidimensional de elétrons, não interagentes, confinados em uma caixa, é de conhecimento natural que os autovalores de energia dependem do número de onda e são denotados por:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad (2.125)$$

onde o termo  $\varepsilon(\vec{k})$  indicam uma relação de dispersão e seus respectivos valores permitidos formam a estrutura de banda.

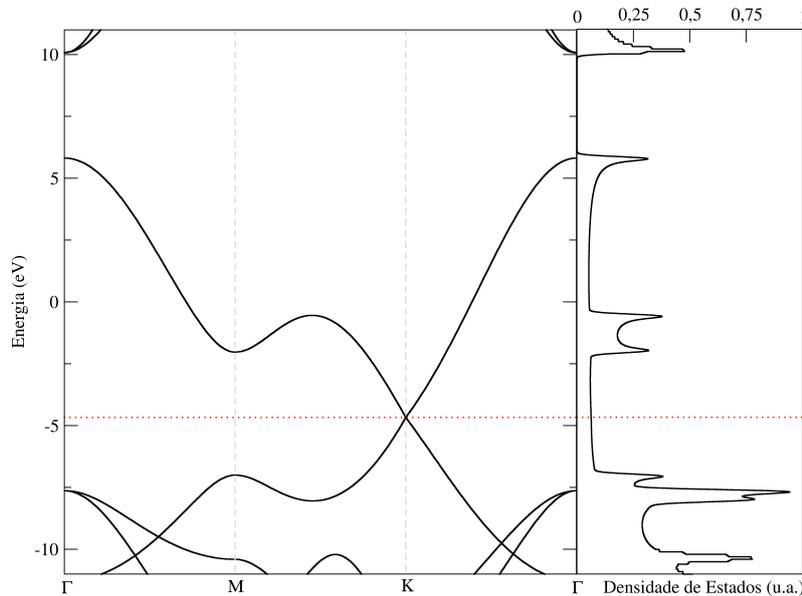


Figura 13 – Estrutura de bandas e densidade de estados do Grafeno. A linha vermelha representa a energia relacionada ao nível de *Fermi*.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

É claro que as estruturas de banda para uma configuração não interagente de elétrons não descreve de forma correta as estruturas de banda presentes em um sólido ordenado real. Para resolver esse problema e descrever de forma satisfatória as estruturas de banda, devemos procurar maneiras de modificar a dispersão ( $\varepsilon(\vec{k})$ ), que de certa forma é resolver as equações autoconsistentes de Kohn-Sham, equação (2.120), obviamente utilizando apenas dos valores permitidos.

É importante destacar também como a escolha e quantidade de pontos  $\mathbf{k}'s$  afetam na precisão das estruturas de bandas. Com intuito de preservar a precisão e otimizar os cálculos computacionais, é utilizado o método desenvolvido por *Monkhorst e Pack* [43, 44],

em 1976, que geram o número mínimo de pontos  $\mathbf{k}'s^{49}$ , para cada direção  $(k_x, k_y, k_z)$ , capazes de descrever bem a primeira **ZB**, através da equação abaixo:

$$k_{n1,n2,n3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} K_i, \quad (2.126)$$

onde  $K_i$  são os vetores primitivos da rede recíproca.

### 2.13 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE BASEADA EM TIGHT BINDING (DFTB)

Nesta seção, tentaremos correlacionar alguns temas já desenvolvidos, tais como a aproximação de *tight binding* e **DFT**, afim de desenvolver uma nova teoria que também utiliza-se de argumentos de periodicidade [41, 45]. Como já desenvolvido, a energia total de um sistema de muitos corpos é um funcional da densidade eletrônica total do sistema. Logo escrevemos a relação total da energia, sem nenhuma aproximação e em unidades atômicas, como:

$$E[n(\vec{r})] = \sum_a f_a \int \psi_a^*(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \left( \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \right) \right) \psi_a d\vec{r} \quad (2.127)$$

$$+ E_{xc}[n(\vec{r})] + E_{nn},$$

onde  $f_a \in [0, 2]$  é a ocupação do estado  $\psi_a$  com autovalor de energia associado  $\epsilon_a$ ,  $v_{ext}[n(\vec{r})]$  é o potencial relacionado a interações externas dos elétrons, tais como a interação elétron-núcleo,  $E_{xc}[n(\vec{r})]$  é a energia relacionada aos termos de troca e correlação eletrônicos e  $E_{nn}$  é a energia derivada das interações nucleares, que independe da densidade eletrônica.

Seja  $n_0(\vec{r})$  a densidade eletrônica do sistema, neutro e livre, ao desprezar as interações eletrônicas. Claramente a respectiva não é a densidade eletrônica que minimiza a energia total do sistema. Porém, ela se aproxima da densidade eletrônica que a minimiza, denotada por  $n_{min}(\vec{r})$ . Seja  $\delta n(\vec{r})$  o termo infinitesimal de densidade de energia que une  $n_{min}(\vec{r})$  e  $n_0(\vec{r})$ , tal que  $n_{min}(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r})$ , então, podemos expandir<sup>50</sup> a energia total do sistema em termos de  $\delta n(\vec{r})$ :

<sup>49</sup>Também chamados de malha uniforme.

<sup>50</sup>Com intuito de demonstrar os efeitos de equilíbrio de carga iremos expandir o termo da energia total até a segunda ordem. Para descartar esses termos apenas devemos expandir até a primeira ordem.

$$\begin{aligned}
E[n_{min}(\vec{r})] &\approx \sum_a f_a \int \psi_a^*(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}[n_0(\vec{r})] + v_H[n_0(\vec{r})] + v_{xc}[n_0(\vec{r})] \right) \psi_a d\vec{r} \\
&+ \frac{1}{2} \int \int \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}[n_0(\vec{r})]}{\delta[n(\vec{r})] \delta[n(\vec{r}')] } \right) \delta[n(\vec{r})] \delta[n(\vec{r}')] d\vec{r}' d\vec{r} \\
&- \frac{1}{2} \int v_H[n_0(\vec{r})] n_0(\vec{r}) d\vec{r} - \int v_{xc}[n_0(\vec{r})] n_0(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[n_0(\vec{r})] + E_{nn} \\
&= E_{bs}[n_0(\vec{r})] + E_{rep}[n_0(\vec{r})] + E_{Coulomb}[\delta n(\vec{r})].
\end{aligned} \tag{2.128}$$

Onde  $E_{bs}[n_0(\vec{r})]$  representa o termo de energia associado com a estrutura de bandas do sistema,  $E_{rep}[n_0(\vec{r})]$  é a energia repulsiva do sistema, ligada com as interações  $(\mathbf{e} - \mathbf{e}, \mathbf{e} - \mathbf{n}, \mathbf{n} - \mathbf{n})$ <sup>51</sup>, além dos termos de troca, e  $E_{Coulomb}[\delta n(\vec{r})]$  representa a energia devido às flutuações de cargas derivadas de interações coulombianas e contribuições de termos de troca de correlação eletrônica<sup>52</sup>.

O termo de energia repulsiva, denotado por  $E_{rep}[n_0(\vec{r})]$ , utilizando as aproximações necessárias para o DFTB, ganha uma expressão nova. Ao utilizar apenas o volume contido na célula unitária do sistema, e lembrando que estamos trabalhando com uma estrutura cristalina que possui uma periodicidade em relação a sua respectiva rede de Bravais, o termo de repulsão passa a ser dado por:

$$E_{rep} = \frac{1}{2} \sum_i^{C.U.} \sum_{j \neq i}^{C.U.} \sum_{\vec{R}} v_{rep}^{ij}(\vec{r}_{ij} + \vec{R}), \tag{2.129}$$

onde os potenciais  $v_{rep}^{ij}$  são obtidos por meio de métodos mais sofisticados, com **DFT**, e *C.U.* simboliza que estamos utilizando apenas os átomos contidos dentro da célula unitária do sistema.

O termo de energia relacionado a estrutura de bandas do sistema, denotado por  $E_{bs}[n_0(\vec{r})]$ , é onde a aproximação de *tight binding* realmente aparece, visto que estamos considerando apenas os elétrons de valência do sistema junto com uma contribuição separada dos elétrons mais internos ao sistema. Devido a podermos escrever os estados eletrônicos como combinação linear de orbitais atômicos e ao efeito de periodicidade de uma estrutura cristalina, podemos reescrever  $E_{bs}[n_0(\vec{r})]$  como:

$$\begin{aligned}
E_{bs}[n_0(\vec{r})] &= \sum_a f_a(\vec{k}) \sum_{\mu} \sum_{\nu} \int b_{\mu}^{a*}(\vec{k}) \phi_{\mu}^{a*}(\vec{r}, \vec{k}) \\
&\quad \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}[n_0(\vec{r})] + v_H[n_0(\vec{r})] + v_{xc}[n_0(\vec{r})] \right) \phi_{\nu}^a(\vec{r}, \vec{k}) b_{\nu}^a d\vec{r} \\
&= \sum_a f_a(\vec{k}) \sum_{\mu} \sum_{\nu} \int b_{\mu}^{a*}(\vec{k}) \phi_{\mu}^{a*}(\vec{r}, \vec{k}) (\hat{H}^0) \phi_{\nu}^a(\vec{r}, \vec{k}) b_{\nu}^a d\vec{r} \\
&= \sum_a f_a(\vec{k}) \sum_{\mu} \sum_{\nu} b_{\mu}^{a*}(\vec{k}) b_{\nu}^a \hat{H}_{\mu,\nu}^0(\vec{r}, \vec{R}),
\end{aligned} \tag{2.130}$$

<sup>51</sup> $\mathbf{e}$  simboliza o elétron e  $\mathbf{n}$  o núcleo, a barrinha que os liga simboliza as interações.

<sup>52</sup>Todos os cálculos relacionados a essa seção estão mais desenvolvidos em [41] e [45].

onde o termo  $\hat{H}_{\mu,\nu}^0(\vec{r}, \vec{R})$  será descrito por:

$$\hat{H}_{\mu,\nu}^0(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \int \phi_{\mu}^*(\vec{r}) \hat{H}^0 \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}. \quad (2.131)$$

O termo referente as flutuações de carga, denotado por  $E_{Coulomb}[\delta n(\vec{r})]$ , também recebe uma expressão nova ao descrever as cargas extras, de um dado átomo  $i$ , denotada por  $\Delta q_i$ , com relação a flutuação da densidade eletrônica, denotada por  $\delta n(\vec{r})$ , e ao volume ocupado por um dado átomo. Seja o volume  $V$  descrito por um somatório de volumes ocupados por um dado átomo, denotado por  $V_i$ <sup>53</sup>, então podemos escrever o termo de cargas extras, de um dado átomo, como :

$$\Delta q_i \approx \int_{V_i} \delta n(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.132)$$

Analogamente, podemos descrever a flutuação da densidade eletrônica do sistema total como o somatório das cargas extras com relação aos termos de flutuação da densidade eletrônica para cada átomo, denotado por:

$$\delta n(\vec{r}) \approx \sum_i \Delta q_i \delta n_i(\vec{r}). \quad (2.133)$$

Logo, a expressão para o termo referente as flutuações de carga,  $E_{Coulomb}[\delta n(\vec{r})]$ , se torna:

$$E_{Coulomb}[\delta n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \Delta q_i \Delta q_j \int_{V_i} \int_{V_j} \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}[n_0(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r}) \delta n'(\vec{r})} \right) \delta n_i(\vec{r}) \delta n_j(\vec{r}') d\vec{r}' d\vec{r}. \quad (2.134)$$

Essa expressão acomoda dois tipos de casos, o caso quando  $i = j$ , que descreve as interações apenas relacionadas a nuvem eletrônica do átomo  $i$ , e o caso  $i \neq j$ , que descreve as diversas interações entre átomos<sup>54</sup>. Por fim, ao também considerar as propriedades relacionadas as estruturas cristalinas, a expressão para  $E_{Coulomb}[\delta n(\vec{r})]$  pode ser descrita por:

$$E_{Coulomb} = \frac{1}{2} \sum_i^{C.U} \sum_j^{C.U} \sum_{\vec{R}} \Delta q_i \Delta q_j \gamma_{i,j}(\vec{r}_{i,j} - \vec{R}), \quad (2.135)$$

onde  $\gamma_{i,j}(\vec{r}_{i,j} - \vec{R})$  é descrito por<sup>55</sup>:

<sup>53</sup>Vale ressaltar que essa combinação não é necessariamente exata.

<sup>54</sup>Toda a formulação desta seção está desenvolvida de forma mais robusta em [41] e [45].

<sup>55</sup>A função (erf) é definida como "função erro de Gauss".

$$\gamma_{i,j}(\vec{r}_{i,j}) = \frac{1}{2} \int_{V_i} \int_{V_j} \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}[n_0(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r}) \delta n'(\vec{r})} \right) \delta n_i(\vec{r}) \delta n_j(\vec{r}') d\vec{r}' d\vec{r} = U_i \quad , \quad \text{se } i = j$$

$$\gamma_{i,j}(\vec{r}_{i,j}) = \frac{1}{|\vec{r}_{i,j}|} \operatorname{erf} \sqrt{\left[ \frac{4 \ln 2}{1.766} \left( \frac{U_j^2 + U_i^2}{U_i^2 U_j^2} \right) \right]} \quad , \quad \text{se } i \neq j. \quad (2.136)$$

### 2.13.1 ENERGIA TOTAL E MÉTODO AUTOCONSISTENTE DO DFTB

Antes de descrever a energia total do sistema, pelo método **DFTB**, precisamos primariamente fundamentar alguns conceitos previamente citados [41, 45]. O termo sobre as cargas extras de um átomo, denotado por  $\Delta q_i$ , nitidamente é dado pela diferença entre a carga associada a um átomo, considerando as interações, denotada por  $q_i$ , menos a carga associada aos elétrons de valência de um átomo isolado e neutro, denotada por  $q_i^0$ . A grandeza  $q_i$  é representada por:

$$\begin{aligned} q_i &= \sum_a \sum_{\vec{k}} f_a(\vec{k}) \int_{V_i} |\psi_a(\vec{r}, \vec{k})|^2 d\vec{r} \\ &= \sum_a \sum_{\vec{k}} f_a(\vec{k}) \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} b_{\mu}^{a*}(\vec{k}) b_{\nu}^a(\vec{k}) \int_{V_i} \phi_{\mu}^*(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} \\ &\approx \frac{1}{2} \sum_a \sum_{\vec{k}} f_a(\vec{k}) \sum_{\mu \in i} \sum_{\nu} \left( b_{\mu}^{a*}(\vec{k}) b_{\nu}^a(\vec{k}) S_{\mu,\nu}(\vec{k}) + b_{\mu}^a(\vec{k}) b_{\nu}^{a*}(\vec{k}) S_{\mu,\nu}^*(\vec{k}) \right), \end{aligned} \quad (2.137)$$

onde  $S_{\mu,\nu}(\vec{k})$ <sup>56</sup> é denotado por:

$$S_{\mu,\nu}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int_V \phi_{\mu}^*(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}. \quad (2.138)$$

A equação (2.137) ganha esse formato devido a representar três situações específicas ao mesmo tempo. A situação onde os orbitais,  $\mu$  e  $\nu$ , não pertencem ao átomo  $i$ <sup>57</sup>. A situação onde ambos os orbitais pertencem a  $i$ <sup>58</sup>. E por fim o caso onde o orbital  $\mu$  pertença ao átomo  $i$  e o orbital  $\nu$  pertença ao átomo  $j$ , onde consideraremos apenas a metade da sobreposição de orbitais. Então a equação para a energia total do sistema, utilizando o método **DFTB**, é dada por:

<sup>56</sup>Visivelmente é um termo relacionado as integrais de Overlap.

<sup>57</sup>Nesta situação o valor da integral obviamente tende a zero, visto que os orbitais não pertencem ao volume da integração.

<sup>58</sup>Nesta situação a integração tenderá para uma delta de Kronecker  $\delta_{\mu}^{\nu}$

$$\begin{aligned}
E_{DFTB} = & \sum_a f_a(\vec{k}) \sum_{\mu,\nu} b_\mu^{a*}(\vec{k}) b_\nu^a(\vec{k}) \hat{H}_{\mu,\nu}^0(\vec{k}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{C.U.} \sum_{\vec{R}} v_{rep}^{i,j}(\vec{r}_{i,j} - \vec{R}) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{C.U.} \sum_{\vec{R}} \Delta q_i \Delta q_j \gamma_{i,j}(\vec{r}_{i,j} - \vec{R}).
\end{aligned} \tag{2.139}$$

Por fim, a equação secular que gera o problema autoconsistente é dada por:

$$\sum_\nu b_\nu^a(\vec{k}) \left[ H_{\mu,\nu}(\vec{k}) - \varepsilon_a S_{\mu,\nu}(\vec{k}) \right] = 0, \quad \forall a, \mu, \tag{2.140}$$

onde  $H_{\mu,\nu}(\vec{k})$  é descrito por:

$$H_{\mu,\nu}(\vec{k}) = H_{\mu,\nu}^0(\vec{k}) + h_{\mu,\nu} S_{\mu,\nu}(\vec{k}). \tag{2.141}$$

Todo o processo que descreve o método autoconsistente presente no método **SCC-DFTB**<sup>59</sup> pode ser reduzido no fluxograma abaixo.

---

<sup>59</sup>O termo **SCC** é definido como *Self Consistent Charges*, onde o respectivo infere um cálculo de equilíbrio de carga para após gerar um cálculo na geometria de menor energia da estrutura. Assim como já comentado, o referente só aparece devido a expansão em segunda ordem na equação (2.128).

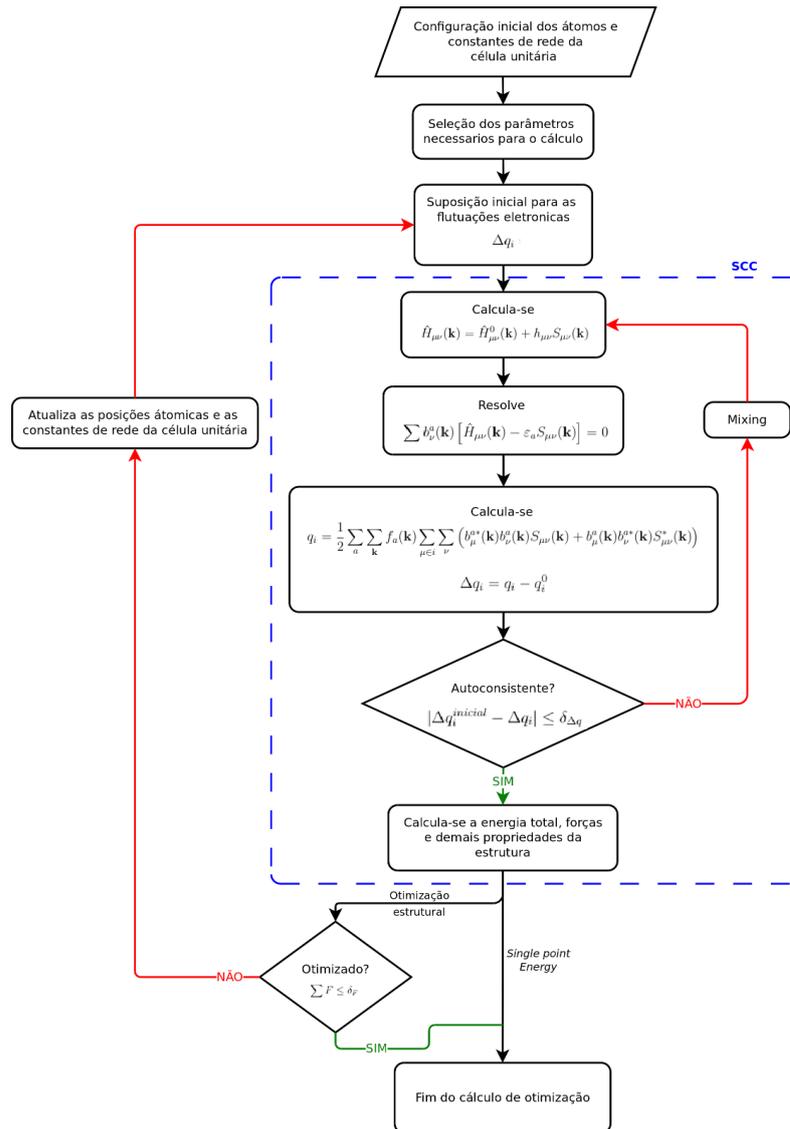


Figura 14 – Fluxograma que representa o método autoconsistente referente ao **DFTB**.

Fonte: Figura adaptada de [41].

## 2.14 GRANDEZAS DE ESTABILIDADE

A estabilidade de uma estrutura é o resultado final de todos os métodos citados neste trabalho. A maior parte das qualidades estruturais e eletrônicas de uma estrutura são calculadas de forma que a referente esteja em seu estado mais estável possível. Nesta seção desenvolveremos algumas grandezas que serão extremamente úteis na hora de comparar e definir a estabilidade entre estruturas diferentes.

### 2.14.1 ENERGIA DE FORMAÇÃO

A estabilidade de uma estrutura pode ser quantificada pela energia de formação. Ela por si só, a nível molecular, representa a energia necessária para dissociar um material

em seus componentes individuais, para fins práticos é a energia necessária para quebrar as interações interatômicas.

$$E_{form} = E_{tot} - \sum_{i=1}^N (n_i E_i), \quad (2.142)$$

onde  $E_{tot}$  representa a energia total da estrutura calculada,  $N$  o número total de elementos diferentes,  $E_i$  a energia total de cada átomo isolado  $i$  e  $n_i$  representa a quantidade de cada átomo  $i$  na molécula.

### 2.14.2 ENERGIA DE COESÃO

Assim como a energia de formação, a energia de coesão denota a estabilidade de um sistema. A grande diferença da energia de formação com a energia de coesão deriva de que a energia de formação fala sobre uma energia necessária para dissociar um material em seus componentes individuais em um âmbito molecular, já a energia de coesão fala sobre uma diferença entre a energia total de um sistema cristalino<sup>60</sup>, uma estrutura em *bulk*<sup>61</sup>, com a energia dos átomos isolados que a compõem. Seja  $E_{tot}^{bulk}$  a energia total do sistema cristalino, em *bulk*,  $N$  o número total de elementos diferentes,  $E_i$  a energia total de cada átomo isolado  $i$  e  $n_i$  representa a quantidade de cada átomo  $i$  na célula unitária. Então a energia de coesão, denotada por  $E_{coe}$ , é dada por:

$$E_{coe} = E_{tot}^{bulk} - \sum_{i=1}^N (n_i E_i). \quad (2.143)$$

### 2.14.3 CALOR DE FORMAÇÃO

O calor de formação é definido como a variação da entalpia, em  $Kcal/mol$  ou  $Kj/mol$ , quando um mol de um sistema é formado a partir de seus respectivos elementos, estando tudo em seu estado padrão característico, a  $298.15K$  de temperatura e  $1atm$  de pressão. De certa forma essa grandeza viabiliza a mesma informação que a energia total de um sistema, a respectiva é mais comum em métodos semi-empíricos, assim como a energia total é mais comum em métodos *Ab-initio* [46]. Uma das formas de calcular o calor de formação, representado por  $\Delta H_f$ , é dada por:

$$\Delta H_f = E_{elect} + E_{nuc} - E_{isol} + E_{atom} + E_{bits}, \quad (2.144)$$

---

<sup>60</sup>Normalmente no zero absoluto, sem nenhuma energia térmica envolvida [41, 42]. Visto que a energia térmica tiraria o sistema da menor energia possível

<sup>61</sup>O bulk em si é descrever um sólido a partir de um célula unitária e sua respectiva rede de Bravais. Importante ressaltar que o bulk é uma região interna ao cristal, suficientemente distante de quaisquer borda.

onde  $E_{elect}$  é definida como energia eletrônica,  $E_{nuc}$  como energia da repulsão nuclear,  $E_{isol}$  como necessária para retirar todos os elétrons de valência de todos os átomos do sistema,  $E_{atom}$  como calor de Formação total de todos os átomos do sistema e  $E_{bits}$  que descreve a energia proveniente das ligações de hidrogênio e dispersão.

## 2.15 MÓDULO DE YOUNG

Com intuito de entender porque o concreto resiste mais a compressão e estiramento do que uma esponja de banho, devemos nos focar em entender qual grandeza que denota essa capacidade, sendo a respectiva denominada como módulo de Young, denotado por  $Y$ . A referente é uma grandeza que denota a capacidade de um material em resistir, mecanicamente, a uma compressão ou estiragem em uma dada direção especificada. Existem uma série de equações que possuem a capacidade de definir essa exímia grandeza, contudo, neste trabalho, utilizaremos a expressão denotada a seguir, que relaciona a energia de equilíbrio, denotada por  $E_0$ , o comprimento de equilíbrio, denotado por  $l_0$  e a deformação relativa, denotada por  $\varepsilon = \Delta l/l_0$ .

$$E(\Delta l) = E_0 + \frac{1}{2}(YAl_0) \left( \frac{\Delta l}{l_0} \right)^2, \quad (2.145)$$

Onde  $E(\Delta l)$  representa a energia do material com a respectiva deformação  $\Delta l$  e  $A$  denota a área perpendicular a direção de deformação.

## 2.16 ORBITAIS DE FRONTEIRA

Os orbitais moleculares que estão intimamente ligados as ligações intermoleculares são denotados como orbitais de fronteira. Entre eles, os dois mais conhecidos são, o **HOMO** *highest occupied molecular orbital*, assim como o nome diz é o orbital molecular ocupado de maior nível do sistema, e **LUMO** *lowest unoccupied molecular orbital*, que representa o orbital virtual<sup>62</sup>, ou orbital desocupado, de menor energia. A diferença energética desses dois respectivos orbitais de fronteira nos diz qual será a dificuldade de ocorrer uma mobilidade eletrônica entre estes respectivos orbitais, de forma mais simples, essa diferença nos diz se o material é um condutor, semi-condutor e isolante [47, 48]. Essa diferença recebe o nome de **GAP**. Seja  $E_H$  a energia do orbital **HOMO** e  $E_L$  a energia do orbital **LUMO**, então a energia do **GAP** será:

$$GAP = E_L - E_H \quad (2.146)$$

---

<sup>62</sup>Orbital virtual simboliza que o relacionado pode ser alcançado no caso da estrutura se tornar excitada, simplifcadamente, um dos elétrons 'salta' para um orbital com energia maior.

É importante ressaltar que essa grandeza é totalmente molecular, visto que para casos envolvendo uma estrutura cristalina é mais comumente utilizado o gráfico de estrutura de bandas.

## 2.17 PARAMETRIZAÇÃO DOS PROGRAMAS E METODOLOGIA UTILIZADA PARA A OBTENÇÃO DOS DADOS

Como ressaltado, todos os métodos utilizados neste trabalho necessitam de uma série de parâmetros para funcionar, visto que tanto os métodos semi-empíricos quanto os métodos baseados em **DFT** utilizam-se destes parâmetros para evitar alguns cálculos da teoria, com intuito de otimizar o tempo de cálculo. Para os métodos semi-empíricos, em especial o **PM3** e **PM6**, os parâmetros utilizados são obtidos via atividades experimentais, tais como obtenção de dados via espectroscopia. As tabelas (1) e (2) denotam estes respectivos valores para os átomos de Carbono (**C**) e Hidrogênio (**H**)<sup>63</sup>. Importante ressaltar que o método **PM6** apresenta uma quantidade de parâmetros menor, devido ao método ser uma evolução do próprio **PM3**, além de possuir uma acurácia e eficiência mais elevada com relação aos anteriores [49, 50].

Tabela 1 – Parâmetros relacionados ao método **PM3**.

Parâmetros	Valor Carbono (C)	Valor Hidrogênio (H)
$U_{ss}[eV]$	-47.270320	-13.073321
$U_{pp}[eV]$	-36.266918	–
$\beta_s[eV]$	-11.910015	-5.626512
$\beta_p[eV]$	-9.802755	–
$\zeta_s[bohr^{-1}]$	1.565085	0.967807
$\zeta_p[bohr^{-1}]$	1.842345	–
$g_{ss}[eV]$	11.200708	14.794208
$g_{sp}[eV]$	10.265027	–
$g_{pp}[eV]$	10.796292	–
$g_{p2}[eV]$	9.042566	–
$h_{sp}[eV]$	2.290980	–
$ALP$	2.707807	3.356386
$a_1$	0.050107	1.128750
$b_1$	6.003165	6.003165
$c_1$	1.642214	1.537465
$a_2$	0.050733	-1.060329
$b_2$	6.002979	6.003788
$c_2$	0.892488	1.570189

No entanto, para os métodos baseados em **DFT**, no caso o método **DFTB**, as parametrizações são obtidas via cálculos **DFT** pesados com a teoria mais rebuscada

<sup>63</sup>Vale a pena ressaltar que durante todo o trabalho, utilizamos apenas os átomos de carbono e hidrogênio.

Tabela 2 – Parâmetros relacionados ao método **PM6**.

Parâmetros	Valor Carbono (C)	Valor Hidrogênio (H)
$U_{ss}[eV]$	-51.089653	-11.246958
$U_{pp}[eV]$	-39.937920	–
$\beta_s[eV]$	-15.385236	-8.352964
$\beta_p[eV]$	-7.471929	–
$\zeta_s[bohr^{-1}]$	2.047558	1.268641
$\zeta_p[bohr^{-1}]$	1.702841	–
$g_{ss}[eV]$	13.335519	14.448686
$g_{sp}[eV]$	11.528134	–
$g_{pp}[eV]$	10.778326	–
$g_{p2}[eV]$	9.486212	–
$h_{sp}[eV]$	0.717322	–
$a$	0.046302	0.024184
$b[\text{Å}^{-2}]$	2.100206	3.055953
$c[\text{Å}]$	1.333959	1.786011

possível, além de comparar com valores conhecidos na literatura. Neste estudo utilizaremos os seguintes conjuntos de parâmetros, **3OB** [51] e **Matsci** [52], do pacote **DFTB+**, com intuito de tanto desenvolver os cálculos moleculares quanto periódicos.

Para os métodos semi-empíricos, as estruturas foram consideradas otimizadas quando a norma do gradiente das forças alcança-se uma intensidade menor que  $0.1 H/\text{Å}$ ,  $0.01 H/\text{Å}$  e  $0.001 H/\text{Å}$ , respectivamente, assim alcançando um calor de formação estacionário, importante ressaltar que também utilizamos a correção D3 de *Grimme* para correlação nesta etapa [53]. Para o **DFTB** molecular, o critério de convergência para o cálculo do **SCC** foi de  $1 \times 10^{-6}$  e o elemento do gradiente foi de  $1 \times 10^{-5} H/a_0$ . Por fim, para o **DFTB** periódico, o critério do **SCC** se tornou  $1 \times 10^{-8}$  e o elemento do gradiente continuou o mesmo, porém a mudança aparece no número de pontos **k**'s, que variou bastante em todo o trabalho, visto que estruturas empilhadas necessitam de mais pontos **k**'s no seu eixo de empilhamento, porém a média permanece em torno de 12 pontos **k**'s em cada eixo.

Para realizar o cálculo do módulo de Young, primariamente otimizamos as estruturas de **G(1-5)** com um número expressivo de pontos **k**'s, 60 em cada eixo, permitindo a variação da célula unitária como um todo. Em seguida, otimizamos novamente a estrutura, sem permitir a variação das constantes de rede, assim obtendo a energia da estrutura na sua condição de equilíbrio. Após, variamos as constantes de rede num intervalo de -2.0 % até 2.0 % , em passos de 0.2 % onde, entre cada passo, a estrutura é otimizada e sua respectiva energia total é obtida. Assim, com a ajuda de programas de ajuste da equação (2.145), desenvolvidos na linguagem de programação *Python*, mediante a pontos calculados via simulações computacionais, conseguimos obter os respectivos módulos de Young de cada uma das estruturas **G(1-5)**.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 DESENVOLVIMENTO DE NOMENCLATURAS

Devido a uma elevada gama de estruturas de diferentes conformações, oriundas de **G(1-5)**, foi necessário desenvolver uma série de nomenclaturas presentes nesse trabalho pertinentes a qual configuração, ou ação, foi desenvolvida, ou realizada, para gerar essa nova conformação de estruturas.

##### 3.1.1 ESTRUTURAS BICAMADAS

A nomenclatura de estruturas bicamadas está diretamente ligada as estruturas formadas com a união artificial de 2 folhas, oriundas de **G(1-5)**, por meio de ligações entre planos gerados por mudanças de hibridizações em átomos de carbonos específicos. Dentre as estruturas bicamadas, possuímos três diferentes configurações de união artificial:

- T (Total): As ligações triplas presentes em todas as linhas de carbono que ligam os anéis benzênicos, nas duas folhas, são substituídas por ligações duplas e assim as folhas são conectadas;
- E (Externo): As ligações triplas presentes nas linhas de carbono que ligam os anéis benzênicos externos, nas duas folhas, são substituídas por ligações duplas e assim as folhas são conectadas;
- I (Interno): As ligações triplas presentes nas linhas de carbono que ligam o anel benzênico do centro aos externos, nas duas folhas, são substituídas por ligações duplas e assim as folhas são conectadas.

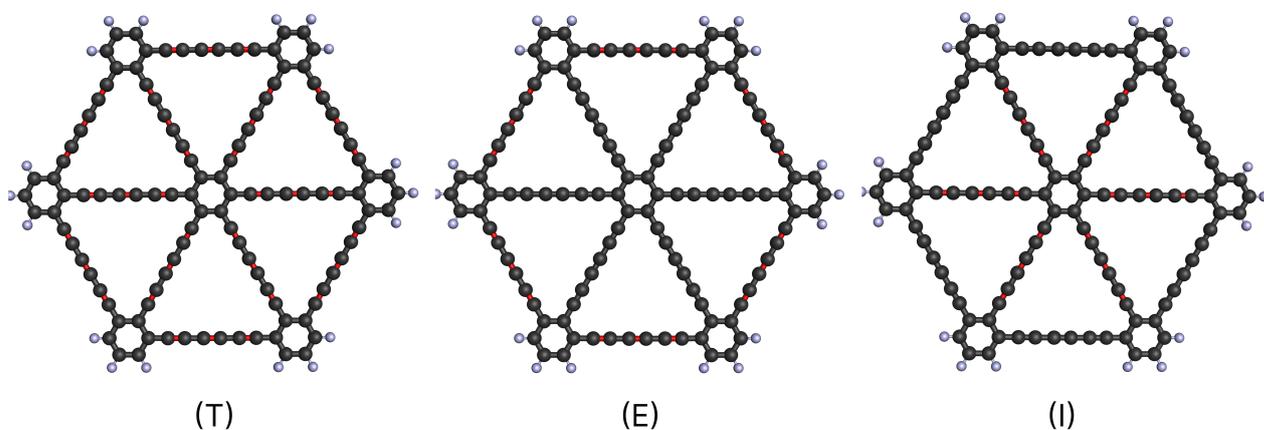


Figura 15 – Representação operacional de cada tipo de configuração de união artificial na estrutura Grafino-3. As ligações triplas em vermelho serão as substituídas por duplas.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

### 3.1.2 ESTRUTURAS EMPILHADAS

Diferentemente das estruturas bicamadas, onde as interações entre planos são desenvolvidas artificialmente por meio de mudanças nas hibridizações de carbonos específicos, como mostrado em (19), as estruturas que recebem a nomenclatura de estruturas empilhadas estão diretamente ligadas as estruturas formadas por duas redes de  $\mathbf{G}(1-5)$ , a uma distância da ordem de  $3.4 \text{ \AA}$ , que relacionam-se através de interação de Van der Waals entre os planos. Dentre as configurações de células unitárias com respeito a estas estruturas, dividimos em duas vertentes. Estruturas 2D, cuja célula unitária consiste em apenas uma rede de grafino- $n^1$  e seus respectivos vetores da rede. Estruturas 3D, cuja célula unitária consiste em duas redes de grafino- $n$  e seus respectivos vetores da rede.

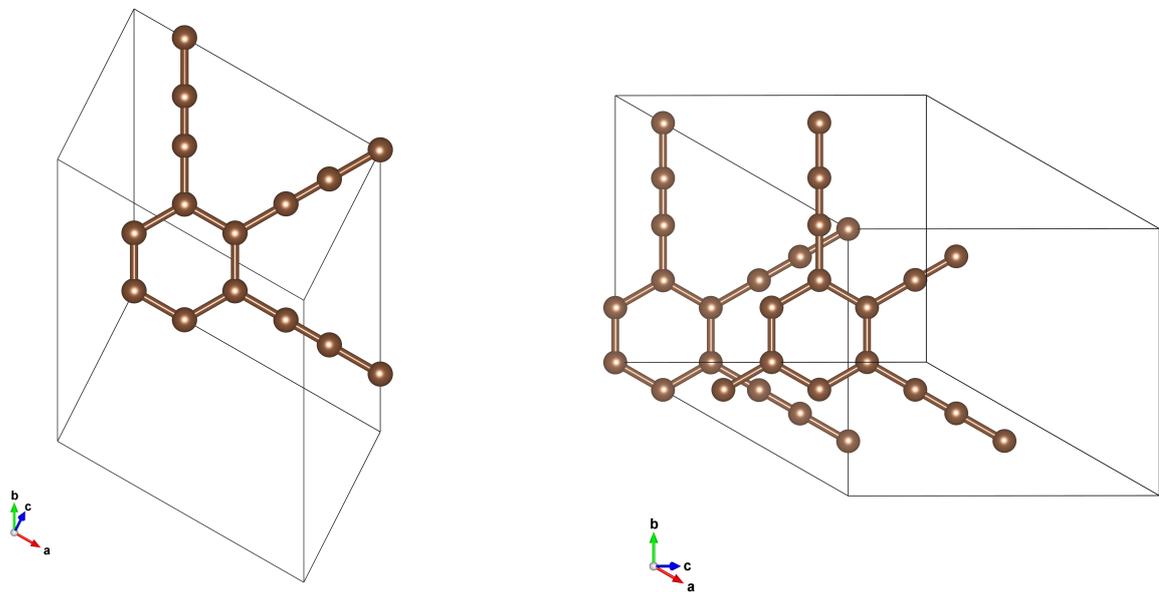


Figura 16 – Células unitárias 2D (à esquerda) e 3D (à direita) das estruturas grafino-1 em *bulk*.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

### 3.2 ESTUDO DOS PONTOS K

A quantidade de pontos  $\mathbf{k}$ 's, sortidos na primeira zona de Brillouin, afeta diretamente o tempo computacional e a precisão dos cálculos via otimizações atômicas. O estudo da quantidade mínima de pontos  $\mathbf{k}$ 's<sup>2</sup> necessária para descrever um sistema de maneira satisfatória<sup>3</sup> que gerará esse balanceamento entre quantidade e qualidade.

<sup>1</sup>Lembrando que o  $n$  pode referir-se a qualquer valor inteiro entre 1 a 5.

<sup>2</sup>Importante denotar que o número verdadeiro de pontos  $\mathbf{k}$ 's trabalhado é o valor de  $\mathbf{k}$  ao quadrado, pois as estruturas são bidimensionais, porém representaremos dessa forma devido a distribuição ser quadrada.

<sup>3</sup>A palavra satisfatória denota, neste contexto, a precisão desejada para o resultado do cálculo.

Então, esta seção foca em demonstrar e apresentar, para todas as estruturas **G(1-5)**, qual a quantidade mínima de pontos **k**'s tal qual a energia total do sistema permaneça constante independente da adição de pontos **k**'s. Como configuração base, em virtude da bidimensionalidade das estruturas, foi anexado um novo vetor<sup>4</sup>, perpendicular aos dois antigos vetores, com magnitude de  $50 \text{ \AA}^5$ , tal que  $\vec{a}_3 = 50 \text{ \AA} \hat{z}$ . É necessário adicionar esse novo vetor para poder construir a 1 **ZB** e logicamente inferimos uma norma grande ao respectivo para não afetar a análise das estruturas<sup>6</sup>. Inicialmente fixamos a caixa do *bulk*, com intuito de não variar as constantes de rede, e calculamos a energia total das estruturas para diversas configurações de pontos **k**'s seguindo o recomendado por Monkhorst e Pack, as configurações são (1-14,28,42,56,60)<sup>7</sup> [43, 44]. Após, analisamos, via gráficos e tabelas, a partir de qual ponto **k** a energia se estabilizava, com relação algum critério de corte<sup>8</sup>. Para as estruturas **G(1-5)**, os resultados específicos do número mínimo de pontos, são, respectivamente, **(10, 8, 8, 8, 6)**. Os gráficos abaixo demonstram a relação entre a energia total das estruturas em função da quantidade de pontos **k**'s. Em especial, o ponto branco presente nos gráficos simboliza qual a quantidade mínima de pontos **k**'s tal que a energia total permanece constante, com respeito a uma variação de  $0.0001 \text{ eV}$  em relação a adição de pontos **k**'s.

---

<sup>4</sup>Esse novo vetor foi adicionado em todas as estruturas **G(1-5)**

<sup>5</sup> $\text{\AA}$  é nomeado como Angstrom e equivale a  $\text{\AA} = 10^{-10}m$

<sup>6</sup>Simplificadamente, adicionamos esse vetor grande,  $\vec{a}_3$ , para tratar uma estrutura de forma planar em *bulk*.

<sup>7</sup>Lê-se 1 até 14, 28, 42, 56 e 60.

<sup>8</sup>O critério de corte escolhido foi de estabilização na x ordem da energia em Hartree.

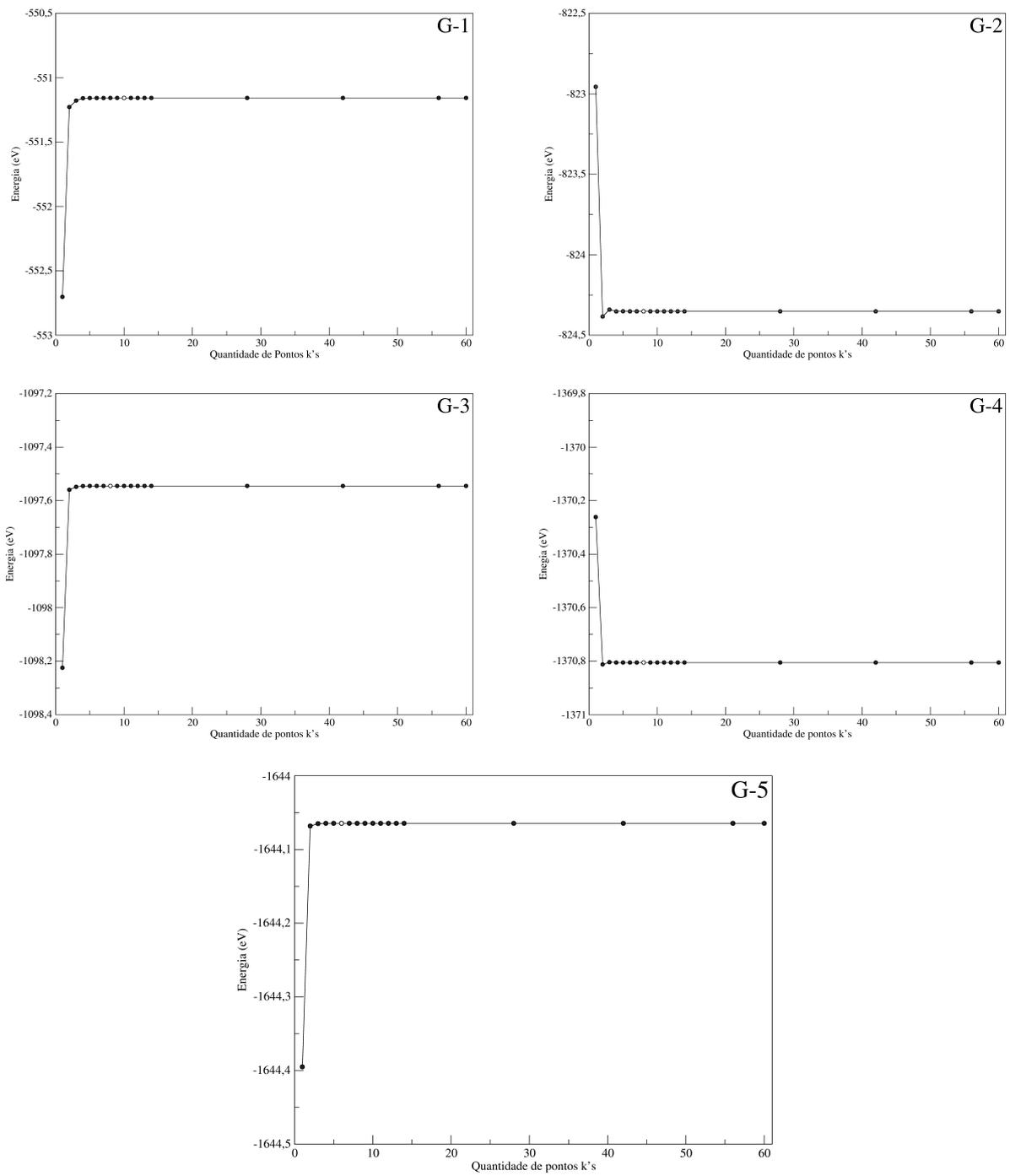


Figura 17 – Gráficos de todas as estruturas **G(1-5)** relacionando a energia total com a quantidade de pontos **k**'s

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

Como padrão, todos os cálculos bicamadas em *bulk* foram feitos utilizando 10 pontos **k**'s. Esse padrão equilibra a precisão dos resultados com o tempo computacional.

### 3.3 CÉLULAS UNITÁRIAS DESENVOLVIDAS

A definição de uma estrutura cristalina em uma metodologia periódica se baseia em construir e desenvolver a célula unitária que descreve essa respectiva estrutura cristalina. Com intuito de caracterizar uma célula unitária, é necessário possuir três entes, os vetores da rede recíproca, as constantes de rede e a base de átomos. Nesta seção iremos apresentar as células unitárias das estruturas **G(1-5)** desenvolvidas neste trabalho, via métodos baseados em **DFT**, utilizando os conjuntos de parâmetros **3OB** e **Matsci**, pacotes pertencentes ao pacote **DFTB+**. Por fim, também denotaremos a construção operacional de como obter a configuração das estruturas empilhadas, assim como as respectivas células unitárias.

Para as células unitárias das estruturas monocamadas, foram desenvolvidas as respectivas configurações.

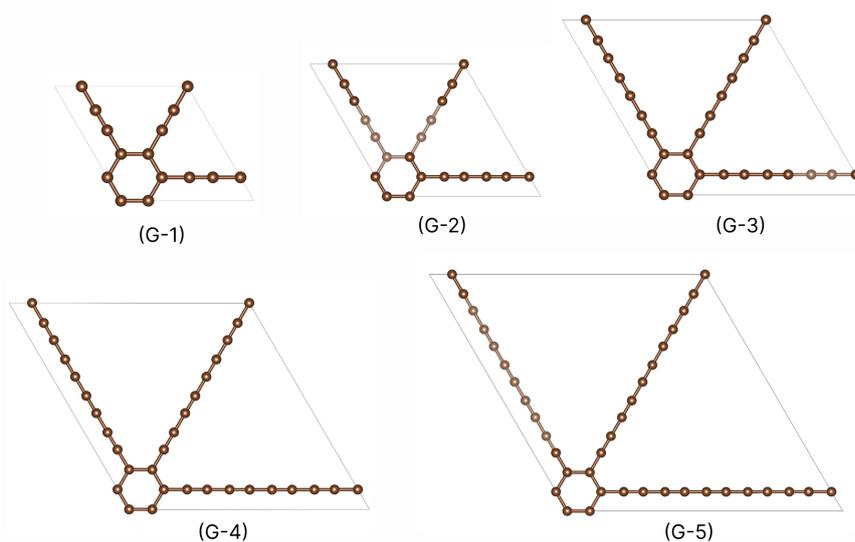


Figura 18 – Células unitárias de todas as estruturas monocamadas de grafino.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

Estes respectivos objetos se tornam redes cristalinas a medida que multiplicamos os átomos bases pelos vetores da rede.

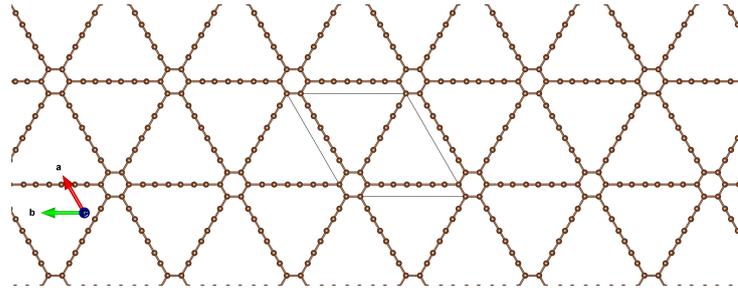


Figura 19 – Rede cristalina visual da estrutura monocamada G-3 (grafino-3).

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

Neste estudo, a partir dessas células unitárias, denotadas em (21), conseguimos obter as grandezas referentes as constantes de rede, denotados por  $\hat{a}^9$ , e área superficial da célula unitária<sup>10</sup>, denotada por  $\hat{A}_S$ , via métodos baseados em **DFT (DFTB)**, para dois conjuntos diferentes de parâmetros, **3OB** e **Matsci**. Em relação a isto, a tabela 3 denota uma pequena variação dos parâmetros estruturais entre ambos os pacotes de parâmetros, que cresce com o aumento de triplas nas estruturas.

Tabela 3 – Parâmetros estruturais relacionados ao método **DFTB**.

Estruturas	$\hat{a}[\text{Å}]$ ( <b>3OB</b> )	$\hat{a}[\text{Å}]$ ( <b>Matsci</b> )	$\hat{A}_S[\text{Å}^2]$ ( <b>3OB</b> )	$\hat{A}_S[\text{Å}^2]$ ( <b>Matsci</b> )
Grafeno	2.4733	2.4727	5.2975	5.2951
Grafino-1	6.922	6.932	41.490	41.613
Grafino-2	9.525	9.542	78.576	78.854
Grafino-3	12.130	12.154	127.427	127.918
Grafino-4	14.731	14.761	187.933	188.688
Grafino-5	17.333	17.368	260.179	261.247

### 3.4 CONFIGURAÇÃO E ESTRATÉGIA DE EMPILHAMENTO

A probabilidade de encontrar um material bidimensional na natureza é extremamente baixa, pois a maioria das conformações naturais se apresentam como um objeto tridimensional. Em especial, redes bidimensionais normalmente são obtidas a partir de um outro objeto maior em dimensão [9]. Dito isto, o estudo baseado nas configurações de empilhamento das redes cristalinas, oriundas de **G(1-5)**, se torna um foco de estudo deveras importante.

Primariamente, é de bom tom disponibilizar um exemplo visual e prático relacionado a uma estrutura tridimensional gerada pelo empilhamento de estruturas bidimensionais.

<sup>9</sup>Como estamos ignorando o eixo referente a altura, que foi denotado como muito grande para tratarmos da estrutura como um objeto bidimensional, não necessitamos de uma constante de rede para descrever estas células unitárias, devido a sua simetria hexagonal.

<sup>10</sup>Importante ressaltar que o cálculo dessa área é realizado por meio da equação da área de um losango com ângulos internos de 60 e 120 graus, denotada por  $\hat{A}_S = \frac{\sqrt{3}a^2}{2}$ .

O melhor exemplo para exemplificar as estruturas empilhadas é o próprio grafite, objeto este formado pelo empilhamento de folhas de grafeno em uma configuração especificada e ordenada. Importante ressaltar que a distância entre as folhas de grafeno é da ordem de 3.4 Å e a diferença de altura é denotada pela transparência do carbono.

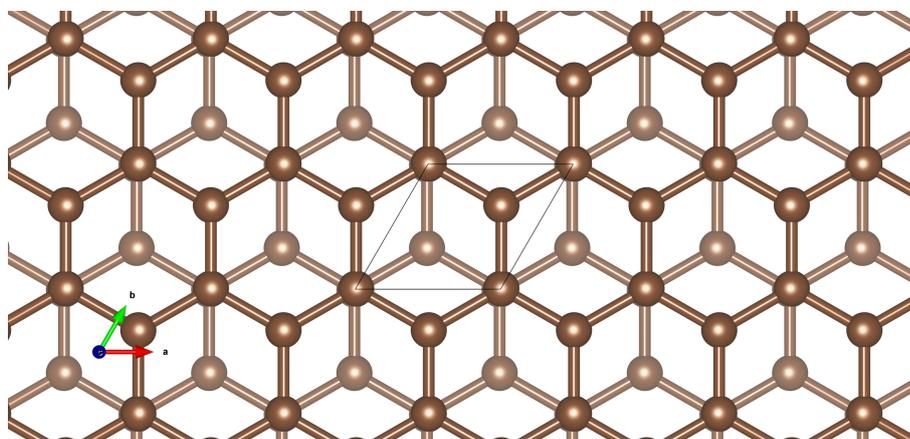


Figura 20 – Célula unitária do grafite.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

Nesta seção iremos pormenorizar todo o processo desenvolvido para obter as estruturas empilhadas oriundas de **G(1-5)**, assim como denotar a sua célula unitária, destacando os seus respectivos ângulos e constantes de rede.

Inicialmente, observamos que as nossas estruturas bidimensionais base, oriundas de **G(1-5)**, apresentam uma simetria rotacional de  $\pi/6$  ( $30^\circ$ ), com relação ao eixo perpendicular a rede, logo, nota-se que existe uma região triangular, tal que, variando a rede superior, e fixando a rede inferior, dentro dessa região, compreende qualquer padrão possível de empilhamento dessas estruturas.

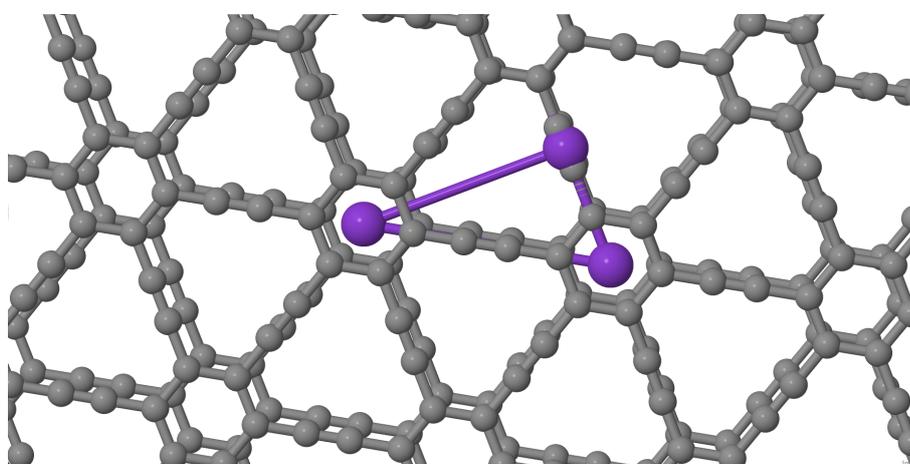


Figura 21 – Triângulo de simetria da rede relacionada ao grafeno-1. Imagem em perspectiva.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

Em seguida, para cada estrutura oriunda de **G(1-5)**, desenvolvemos sessenta e quatro estruturas translacionadas<sup>11</sup>, com respeito ao triângulo de simetria, e realizamos o cálculo de um ciclo completo de **SCC** (*Self consistent charges*) para todas as respectivas, com intuito de obter as configurações translacionais iniciais de menor energia<sup>12</sup>.

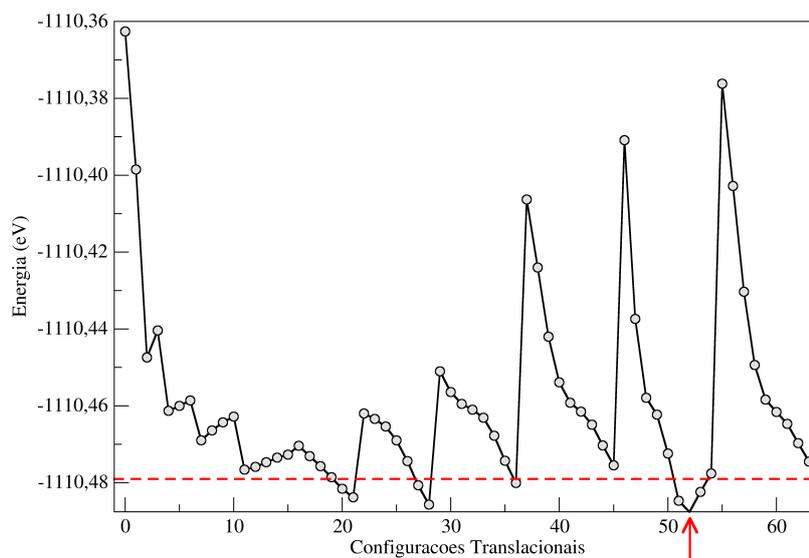


Figura 22 – Gráfico de um ciclo **SCC** completo para a estrutura grafino-1 (**3OB**).

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

A seta vermelha indica a configuração de empilhamento inicial de menor energia e as estruturas contidas abaixo da linha vermelha indicam outras configurações de empilhamento inicial que também apresentam baixas energias. Posteriormente, todas as conformações contidas abaixo da linha vermelha serão efetivamente otimizadas, até o gradiente das forças atingir uma intensidade menor que  $1 \times 10^{-5} H/a_0$ . Por fim, a configuração de empilhamento que possuir a menor energia será classificada como a estrutura empilhada<sup>13</sup>.

O padrão de configuração das estruturas empilhadas apresenta uma interessante simetria. O anel benzênico da rede de baixo está localizada exatamente abaixo do vazio entre as cadeias carbônicas lineares<sup>14</sup>.

<sup>11</sup>Essa translação das estruturas ocorrem nas redes de grafino-n de cima com relação as de baixo, que permanecem fixas.

<sup>12</sup>Todos os cálculos dessa seção foram desenvolvidos utilizando o programa DFTB+ com dois tipos de conjuntos de parâmetros, **3OB** e **Matsci**.

<sup>13</sup>Importante ressaltar que todo esse processo foi realizado para todas as estruturas oriundas de **G(1-5)**.

<sup>14</sup>Todos os cálculos dessa seção foram desenvolvidos para as duas diferentes configurações de empilhamento 2D e 3D.

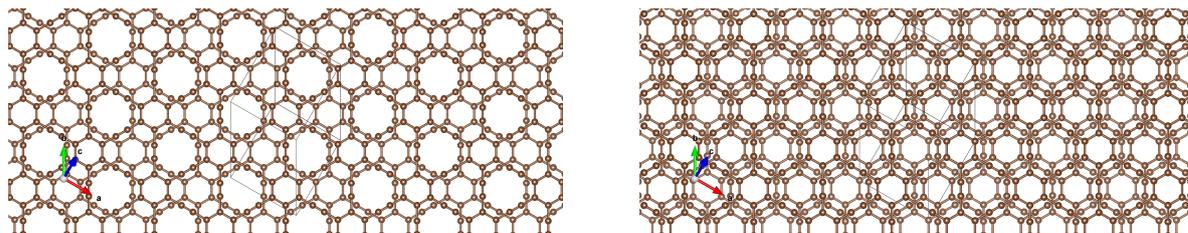


Figura 23 – Configuração de empilhamento da rede oriunda de grafino-1 (**3OB**). À esquerda temos o empilhamento 2D e à direita 3D.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

Os resultados de empilhamento, para os outros tipos de grafino, seguem esse mesmo padrão conformacional, onde os anéis benzênicos ficam localizados no centro entre as cadeias carbônicas, como demonstrado nas figuras (23,24,25,26,27). As diferenças de altura entre os planos ficaram com valores próximos ao diâmetro de *Van de Waals* do carbono, na ordem de 3.4 Å [54].

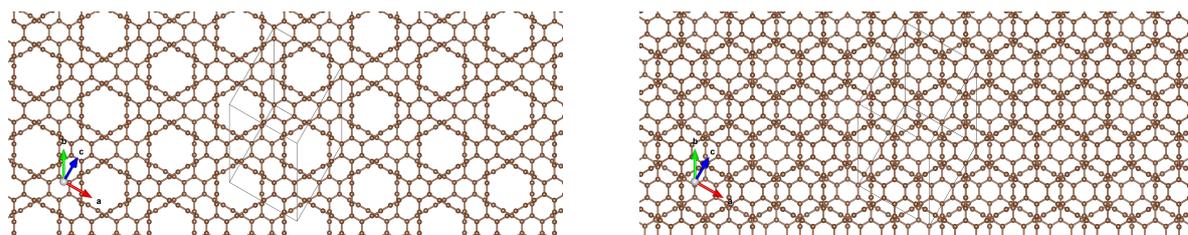


Figura 24 – Configuração de empilhamento da rede oriunda de grafino-2 (**3OB**). À esquerda temos o empilhamento 2D e à direita 3D.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

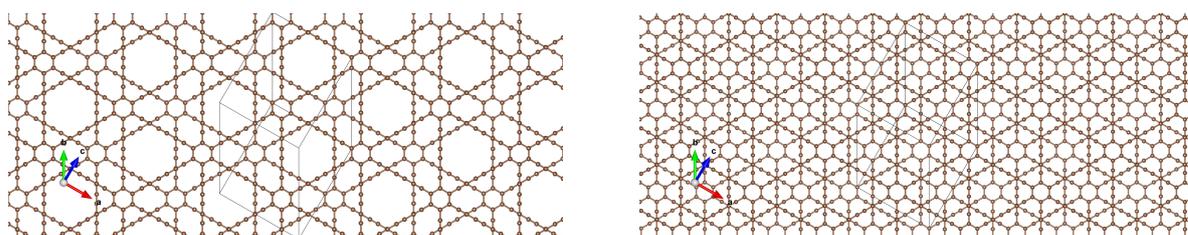


Figura 25 – Configuração de empilhamento da rede oriunda de grafino-3 (**3OB**). À esquerda temos o empilhamento 2D e à direita 3D.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

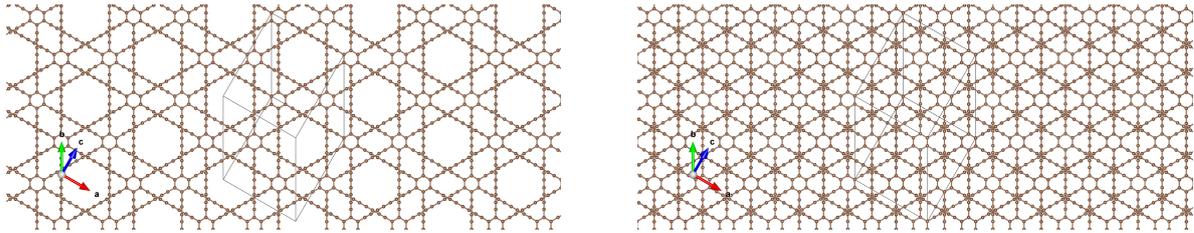


Figura 26 – Configuração de empilhamento da rede oriunda de grafino-4 (**3OB**). À esquerda temos o empilhamento 2D e à direita 3D.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

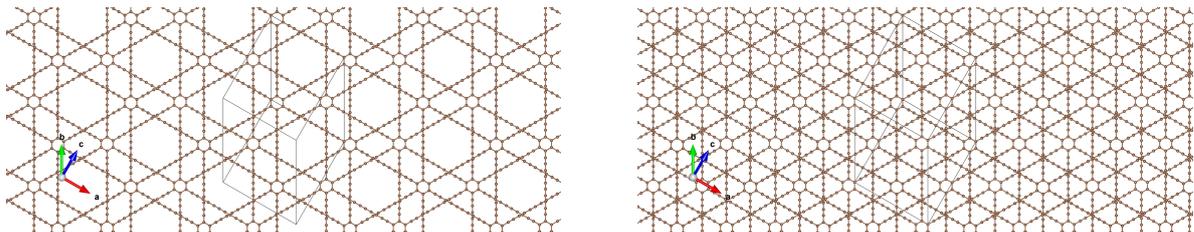


Figura 27 – Configuração de empilhamento da rede oriunda de grafino-5 (**3OB**). À esquerda temos o empilhamento 2D e à direita 3D.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

Por fim, vale a pena relatarmos as intensidades de constantes de rede e ângulos entre eixos, pertencentes as células unitárias, que definem os sistemas cristalinos trabalhados [41]. Importante ressaltar que  $a$ ,  $b$  e  $c$ , definem as constantes de rede e  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  os ângulos, em graus, referentes ao sistema cristalino do sistema, como denotado em 4.

Tabela 4 – Parâmetros do sistema cristalino dos grafinos empilhados (DFTB+) (**3OB**).

<b>Estrutura</b>	$a[\text{Å}]$	$b[\text{Å}]$	$c[\text{Å}]$	$\alpha[ang]$	$\beta[ang]$	$\gamma[ang]$
Grafite	2.47	2.47	6.41	60.00	89.97	89.98
Grafino-1	6.92	6.92	10.2	47.58	89.72	120.00
Grafino-2	9.52	9.52	12.76	42.15	89.99	120.00
Grafino-3	12.12	12.12	15.35	38.06	89.87	119.99
Grafino-4	14.72	14.72	18.09	35.734	89.94	119.99
Grafino-5	17.33	17.33	20.7	34.57	89.985	119.99

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

### 3.5 ESTABILIDADES ESTRUTURAIS

Inferir a qualidade de estável a uma estrutura, em um âmbito de simulações atomísticas, é sempre uma tarefa árdua, visto que nem sempre as estruturas de menor energia obtidas representam uma estrutura possível de existir na realidade. Com isso em mente, essa seção visa conciliar alguns aspectos estruturais com intuito de quantificar a

estabilidade de estruturas de grafino em diferentes configurações utilizando de duas teorias distintas<sup>15</sup>. Nesta seção iremos, de certa forma, tratar energia de formação e energia de coesão como algo equivalente, com intuito de comparar valores calculados, além de comentar a diferença de energia entre os métodos. Outro ponto de interesse será comentar sobre o tamanho das ligações presentes nas estruturas via histogramas. Dividiremos as análises desta seção em duas vertentes, resultados de estabilidade para as estruturas bases e resultados de estabilidade para as estruturas bicamadas.

### 3.5.1 ESTRUTURAS BASES

O termo recém desenvolvido, estruturas bases, é direcionado às **G(1-5)**, visto que elas são formadas de apenas uma folha de grafino<sup>16</sup> em sua composição. Para o método **PM6-D3**, utilizando o programa **MOPAC**, obtemos os seguintes valores de energia de formação:

Tabela 5 – Energia dos grafinos bases via MOPAC (PM6-D3).

Tipo de Grafino	Energia Total (eV)	Energia de Formação (eV)	Energia de Formação por átomo (eV/atm)	Número de Átomos
Grafino-1	-8306.3641	-628.5337	-7.4825	84
Grafino-2	-11227.2892	-831.1370	-7.6957	108
Grafino-3	-14148.1899	-1033.7159	-7.8312	132
Grafino-4	-17069.0954	-1236.2995	-7.9250	156
Grafino-5	-19989.9940	-1438.8763	-7.9938	180
Carbono (Iso) <sup>1</sup>	-113.26341	-	-	1
Hidrogênio(Iso)	-11.24696	-	-	1

<sup>1</sup>A simbologia "Iso" infere que o elemento foi calculado isolado, ou seja, a energia relacionada a este elemento na tabela quantifica o valor da energia total daquele elemento isolado.

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Para o método relacionado ao **DFTB** molecular, utilizando o programa **DFTB+**, obtemos os seguintes valores de energia de formação:

<sup>15</sup>Nesta seção adicionaremos apenas os termos envolvendo o programa **MOPAC(PM6-D3)** e o programa **DFTB+**, porém as grandezas também foram calculadas em outros métodos e estão dispostos nos anexos.

<sup>16</sup>No caso, o grafino comentado aqui pode ser quaisquer um dentre os grafino(1-5), o contexto denotará qual estrutura está sendo abordada.

Tabela 6 – Energia dos grafinos bases via **DFTB** molecular (**DFTB+**).

Tipo de Grafino	Energia Total (eV)	Energia de Formação (eV)	Energia de Formação por átomo (eV/átom)	Número de Átomos
Grafino-1	-3240.3913	-611.9011	-7.2845	84
Grafino-2	-4338.8654	-797.0576	-7.3802	108
Grafino-3	-5437.4047	-982.2793	-7.4415	132
Grafino-4	-6536.2106	-1167.7676	-7.4857	156
Grafino-5	-7635.0171	-1353.2565	-7.5181	180
Carbono (Iso)	-38.0549	-	-	1
Hidrogênio(Iso)	-6.4926	-	-	1

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Importante ressaltar que nas tabelas 5 e 6, observamos uma redução da energia de formação por átomo com respeito ao aumento de ligações triplas nas cadeias carbônicas lineares entre os anéis benzênicos. Outro fator a ser vislumbrado, que também tem papel importante na explicação da estabilidade, é a distribuição de tamanhos de ligações ao longo das estruturas.

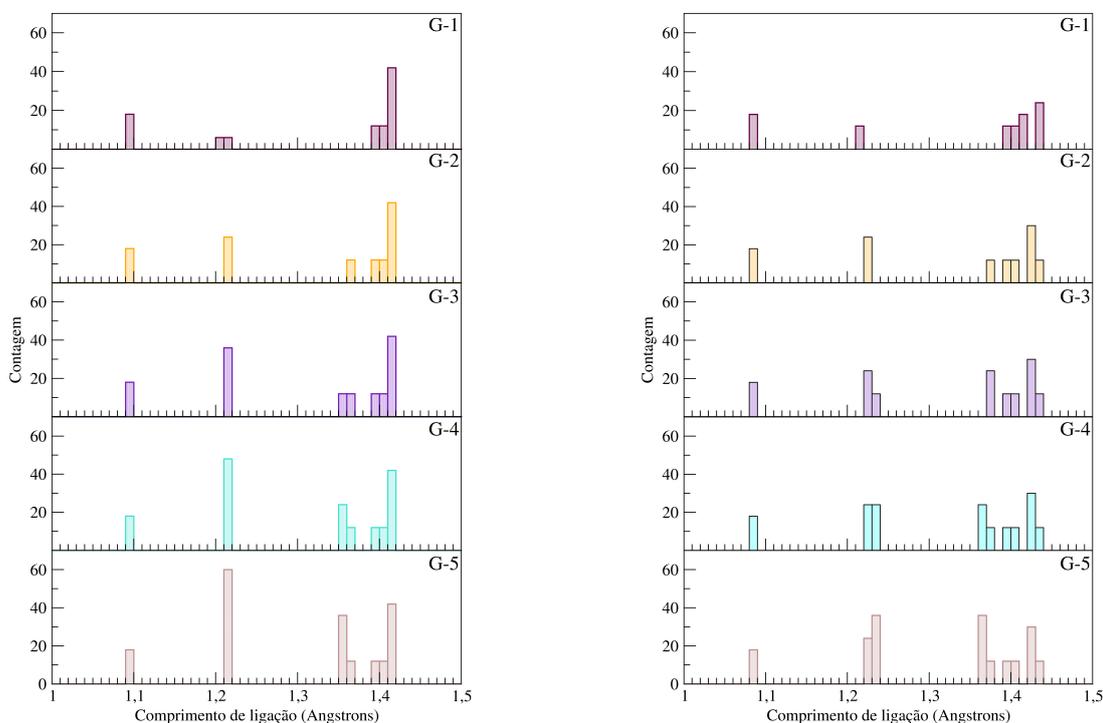


Figura 28 – Histograma dos tamanhos de ligações referente as estruturas **G(1-5)** via **PM6-D3** à esquerda e **DFTB** molecular à direita.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

Nitidamente o fator que distingue os tipos de **G(1-5)**, na figura (28), são as

quantidades de ligações triplas em sua estrutura. As ligações, nos histogramas, que se concentram próximas de 1.1 Å, representam (**C-H**)<sup>17</sup>. Analogamente, as que se concentram próximas de 1.2 Å, representam (**C≡C**)<sup>18</sup>. Por fim, as que se concentram entre 1.34 Å e 1.45 Å representam as ligações (**C=C**)<sup>19</sup>, as menores dentro do intervalo, e (**C≈C**)<sup>20</sup>, as maiores dentro do intervalo.

Para os dois métodos, a estrutura que apresentou a menor energia de formação por átomo foi a Grafino-5, fato este explicado devido a maior quantidade de ligações triplas em sua composição, visto que a respectiva contempla cinco ligações triplas por conexão entre os anéis benzênicos. Outro detalhe a ser pontuado, com a mesma justificativa, é a diminuição da energia de formação por átomo a medida que aumentamos as ligações triplas presentes na estruturas, visto que a energia de formação decresce conforme o número do grafino cresce.

No entanto, vale a pena ressaltar o resultado energético obtido via **DFTB** periódico, das estruturas **G(1-5)** em *bulk*, que, ao invés de analisar um floco da estrutura, analisa a referente como uma rede cristalina que tende ao infinito. Metodologia esta que corrobora mais com uma rede cristalina de grafinos, entre muitas outras, infinita.

Tabela 7 – Energia dos grafinos bases via **DFTB** *bulk* (**DFTB+**) (**3OB**).

Tipo de Grafino	Energia Total (eV)	Energia de Coesão (eV)	Energia de Coesão por átomo (eV/atm)	Número de Átomos
Grafeno	-93.6396	-17.5298	-8.7649	2
Grafino-1	-554.5587	-97.8999	-8.1583	12
Grafino-2	-829.1939	-144.2057	-8.0114	18
Grafino-3	-1103.8163	-190.4987	-7.9374	24
Grafino-4	-1378.5188	-236.8718	-7.8957	30
Grafino-5	-1653.2177	-283.2413	-7.8678	36
Carbono (Iso)	-38.0549	-	-	1

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

<sup>17</sup>Essa representação simboliza as ligações entre Carbono (C) e Hidrogênio (H). Importante ressaltar que como estamos trabalhando com estruturas em métodos moleculares, então devemos adicionar hidrogênio para respeitar as hibridizações dos carbonos.

<sup>18</sup>Essa representação simboliza as ligações triplas entre Carbonos (C) localizadas nas linhas de carbonos entre os anéis benzênicos.

<sup>19</sup>Essa representação simboliza as ligações duplas entre Carbonos (C) localizadas nas linhas de carbonos entre os anéis benzênicos.

<sup>20</sup>Essa representação simboliza as ligações ressonantes que compõem os anéis benzênicos.

Tabela 8 – Energia dos grafinos bases via **DFTB** *bulk* (**DFTB+**) (**Matsci**).

Tipo de Grafino	Energia Total (eV)	Energia de Coesão (eV)	Energia de Coesão por átomo (eV/atm)	Número de Átomos
Grafeno	-93.0023	-17.9641	-8.98205	2
Grafino-1	-551.1542	-100.9250	-8.4104	12
Grafino-2	-824.3480	-149.0042	-8.2780	18
Grafino-3	-1097.5407	-197.0823	-8.2118	24
Grafino-4	-1370.8003	-245.2273	-8.1742	30
Grafino-5	-1644.0595	-293.3719	-8.1492	36
Carbono (Iso)	-37.5191	-	-	1

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Importante ressaltar que nas tabelas 7 e 8, observamos uma redução da energia de coesão por átomo com respeito ao aumento de ligações triplas nas cadeias carbônicas lineares entre os anéis benzênicos. Ademais, é possível denotar que, ao analisar a estrutura como uma rede cristalina, o resultado obtido é invertido, visto que agora o número de ligações triplas presentes nas cadeias carbônicas entre os anéis benzênicos é inversamente proporcional com a estabilidade estrutural da mesma, logo, as redes cristalinas com maior número de triplas apresentam uma energia de coesão maior que as com um número menor de triplas.

### 3.5.2 ESTRUTURAS BICAMADAS

O termo recém desenvolvido, estruturas bicamadas, é direcionado as estruturas formadas por duas folhas de **G(1-5)**, conectadas entre si, através de configurações específicas, denotadas por:

1. **I** : As ligações triplas presentes nas linhas de carbono que ligam o anel benzênico do centro aos externos, nas duas folhas, são substituídas por ligações duplas<sup>21</sup> e assim as folhas são conectadas<sup>22</sup>.
2. **E** : As ligações triplas presentes nas linhas de carbono que ligam os anéis benzênicos externos, nas duas folhas, são substituídas por ligações duplas e assim as folhas são conectadas.
3. **T** : As ligações triplas presentes em todas as linhas de carbono que ligam os anéis benzênicos, nas duas folhas, são substituídas por ligações duplas e assim as folhas são conectadas.

<sup>21</sup>Esse processo ocorre antes da otimização das estruturas via métodos atomísticos parametrizados.

<sup>22</sup>Essa conexão ocorre formando uma ligação simples entre estes carbonos que não estão com a hibridização correta.

Assim como na subseção anterior, calculamos a energia de formação dessas novas estruturas visando caracterizar as suas respectivas estabilidades.

Para o método **PM6-D3**, utilizando o programa **MOPAC**, obtemos os seguintes valores de energia de formação nas tabelas 9 e 10:

Tabela 9 – Energia dos grafinos bicamadas via **MOPAC (PM6-D3)**.

Tipo de Estrutura	Energia Total (eV)	Energia de Formação (eV)	Energia de Formação por átomo (eV/átom)	Número de Átomos
Grafino-1-I	-16604.6914	-1249.0307	-7.4347	168
Grafino-2-I	-22450.0483	-1657.7440	-7.6747	216
Grafino-3-I	-28274.5693	-2045.6212	-7.7486	264
Grafino-4-I	-34107.8327	-2442.2410	-7.8277	312
Grafino-5-I	-39938.2150	-2835.9796	-7.8777	360
Grafino-1-E	-16601.1831	-1245.5225	-7.4138	168
Grafino-2-E	-22423.1334	-1630.8291	-7.5501	216
Grafino-3-E	-28265.1394	-2036.1914	-7.7128	264
Grafino-4-E	-34093.6306	-2428.0389	-7.7822	312
Grafino-5-E	-39949.0594	-2846.8240	-7.9078	360
Grafino-1-T	-16598.4991	-1242.8384	-7.3978	168
Grafino-2-T	-22448.3959	-1656.0915	-7.6671	216
Grafino-3-T	-28213.2133	-1984.2652	-7.5162	264
Grafino-4-T	-34019.6944	-2354.1027	-7.5452	312
Grafino-5-T	-39794.6963	-2692.4609	-7.4791	360
Carbono (Iso)	-113.26341	-	-	1
Hidrogênio(Iso)	-11.24696	-	-	1

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Para o método relacionado ao **DFTB** molecular, utilizando o programa **DFTB+**, obtemos os seguintes valores de energia de formação:

Tabela 10 – Energia dos grafinos bicamadas via **DFTB** molecular (**DFTB+**).

Tipo de Estrutura	Energia Total (eV)	Energia de Formação (eV)	Energia de Formação por átomo (eV/atm)	Número de Átomos
Grafino-1-I <sup>1</sup>	-6472.5936	-1215.6132	-7.2358	168
Grafino-2-I	-8677.4043	-1593.7887	-7.3787	216
Grafino-3-I	-10862.2750	-1952.0242	-7.3940	264
Grafino-4-I	-13067.8877	-2331.0017	-7.4712	312
Grafino-5-I	-15256.2080	-2692.6868	-7.4797	360
Grafino-1-E	-6470.3432	-1213.3628	-7.2224	168
Grafino-2-E	-8666.6390	-1583.0234	-7.3288	216
Grafino-3-E	-10861.2692	-1951.0184	-7.3902	264
Grafino-4-E	-13059.9503	-2323.0643	-7.4457	312
Grafino-5-E	-15260.2647	-2696.7435	-7.4910	360
Grafino-1-T	-6463.6464	-1206.6660	-7.1825	168
Grafino-2-T	-8676.4775	-1592.8619	-7.3744	216
Grafino-3-T	-10872.4785	-1962.2277	-7.4327	264
Grafino-4-T	-13027.1881	-2290.3021	-7.3407	312
Grafino-5-T	-15247.3500	-2683.8288	-7.4551	360
Carbono (Iso)	-38.0549	-	-	1
Hidrogênio(Iso)	-6.4926	-	-	1

<sup>1</sup>Essa simbologia denota a estrutura de grafino-1 que recebeu a configuração **I** na sua formação para bicamada.

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Outro fator a ser vislumbrado, que também tem papel importante na explicação da estabilidade, é a distribuição de tamanhos de ligações ao longo das estruturas. Para fins práticos faremos a comparação apenas para as estruturas do tipo **E**, as outras estruturas, geradas por outras configurações, estarão presentes no anexos, dispostos no final do trabalho.

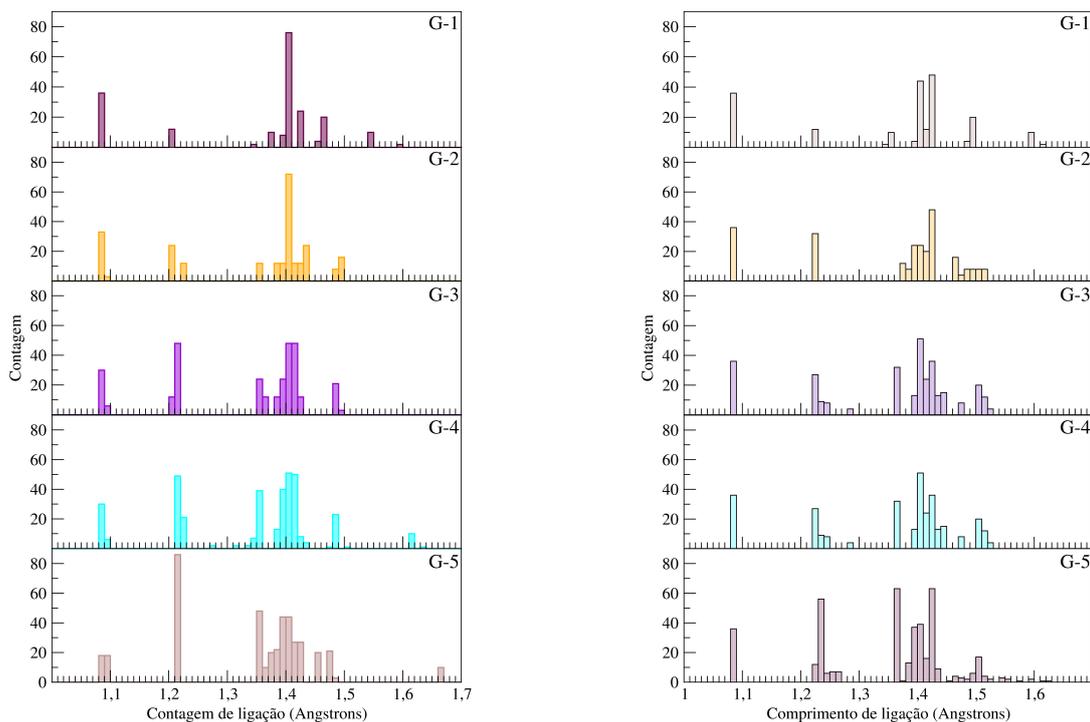


Figura 29 – Histograma dos tamanhos de ligações referente as estruturas bicamadas com configuração **E** via **PM6-D3** à esquerda e **DFTB** molecular à direita.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

Assim como definido anteriormente, os histogramas relativos as estruturas com configuração **E**, figura (29), também apresentam os tipos **(C-H)**, **(C≡C)**, **(C=C)** e **(C≈C)** em sua composição, nas mesmas regiões. Ademais, duas novas espécies de ligações são percebidas. As ligações, nos histogramas, que se concentram próximas de 1.5 Å, representam **(C–C)**<sup>23</sup>. Por fim, as ligações as que concentram em valores próximos, ou maiores, que 1.6 Å, representam **(C>C)**<sup>24</sup>. Para os dois métodos, a estrutura que apresentou a menor energia de formação por átomo foi a Grafino-5-E, porém é importante ressaltar que o histograma referente ao método **PM6-D3**, (29), apresenta um problema referente a existência de ligações dispostas numa região distante da distância de equilíbrio interatômico natural do carbono, portanto, a referente, mesmo sendo a mais estável, pode apresentar um sério problema de quebra com o passar do tempo<sup>25</sup>.

<sup>23</sup>Essa representação simboliza as ligações simples entre Carbonos (C) localizadas em qualquer ligação não pertencente aos anéis benzênicos.

<sup>24</sup>Essa representação simboliza as ligações entre Carbonos (C) mais frágeis, devido ao distanciamento da distância de equilíbrio entre os carbonos.

<sup>25</sup>Quando digo "ao passar do tempo" me refiro a realizar uma dinâmica ou aumento nítido de temperatura, no caso, aumentar a vibração.

### 3.5.3 ESTRUTURAS EMPILHADAS

O cálculo da energia de coesão também foi realizado para as estruturas empilhadas, porém apenas utilizando uma metodologia periódica.

Tabela 11 – Energia de Coesão por átomo das redes de grafino em *bulk* (**3OB**).

Tipo de Grafino	Energia de Coesão por átomo 2D (eV/atm)	Energia de Coesão por átomo 3D (eV/atm)
Grafite	-	-8.8360
Grafino-1	-8.2210	-8.2213
Grafino-2	-8.0608	-8.0633
Grafino-3	-7.9794	-7.9796
Grafino-4	-7.9266	-7.9299
Grafino-5	-7.8923	-7.9055

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Assim como denotado anteriormente, a estrutura empilhada de menor energia continua sendo a estrutura com o menor número de ligações triplas, no caso a oriunda do grafino-1, como denotado na tabela 11. Importante ressaltar que as estruturas empilhadas apresentam uma energia de coesão menor, portanto, uma menor estabilidade, fato este que pode ser explicado devido a interação oriunda de *Van der Waals* apresentar uma intensidade menor com relação a ligações covalentes, logo, gerando uma estrutura menos estável.

### 3.6 CARACTERIZAÇÃO ELETRÔNICA

Assim como a análise estrutural, a caracterização eletrônica possui um grande valor para qualificar estruturas moleculares em diferentes âmbitos. Uma dessas caracterizações é baseado na capacidade do material em conduzir corrente elétrica, ou seja, em definir se o material está contido nos conjuntos de condutor, semicondutor ou isolante<sup>26</sup>. Condutores são estruturas que apresentam uma facilidade na mobilidade eletrônica, na linguagem de orbital de fronteira, o respectivo possui uma sobreposição significativa entre a banda de valência e a banda de condução. Isolantes apresentam uma grande resistência ao fluxo de corrente elétrica, logo, apresenta uma "distância" energética<sup>27</sup> grande entre os respectivos orbitais de fronteira. Por fim, semicondutores são materiais que compreendem o espaço entre os condutores e os isolantes, a definição energética do referente varia de âmbito em âmbito.

<sup>26</sup>Também obviamente existe outras terminologias, tais como, super condutores.

<sup>27</sup>Uma referência ao **GAP**.

Neste trabalho, calculamos tanto os valores de **GAP** molecular para as diversas estruturas de grafino, monocamadas e bicamadas, quanto as estruturas de bandas e densidades de estados eletrônicos para as estruturas monocamadas de grafino via métodos computacionais atomísticos, além de comparar a diferença dos valores obtidos entre os diferentes métodos.

### 3.6.1 GAP MOLECULAR

Para as estruturas monocamadas, via **PM6-D3**, notamos que os valores de **GAP**'s moleculares obtidos apresentam um fator de energia superestimado, com relação ao obtido via **DFTB** molecular.

Tabela 12 – Valores de **GAP** molecular e comparação das diferenças entre métodos.

Estrutura	MOPAC (PM6-D3) [eV]	DFTB (DFTB+) [eV]	MOPAC - DFTB [eV]
Grafeno	3.8201	0.0170	3.8031
Grafino-1	6.862	2.036	4.826
Grafino-2	7.013	2.149	4.864
Grafino-3	6.947	1.879	5.068
Grafino-4	6.999	1.915	5.084
Grafino-5	6.979	1.774	5.205
Grafino-1-E	6.694	1.534	5.160
Grafino-2-E	6.746	1.676	5.070
Grafino-3-E	6.751	1.642	5.109
Grafino-4-E	6.753	1.532	5.221
Grafino-5-E	6.156	0.624	5.532
Grafino-1-T	7.908	1.532	6.376
Grafino-2-T	7.013	1.287	5.726
Grafino-3-T	6.705	0.477	6.228
Grafino-4-T	5.954	0.469	5.485
Grafino-5-T	6.432	0.188	6.244
Grafino-1-I	7.702	1.761	5.941
Grafino-2-I	6.979	0.944	6.035
Grafino-3-I	6.283	1.64	4.643
Grafino-4-I	5.594	0.094	5.500
Grafino-5-I	6.061	0.302	5.759

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A tabela (12) denota que o valor referente ao **GAP** molecular, via MOPAC, apresenta uma grande variação, na ordem de 4 a 6 eV. Notamos também que o valor do **GAP** molecular apresenta uma variação ínfima com relação ao aumento de ligações triplas nas cadeias carbônicas entre os anéis benzênicos nas estruturas bases. Porém, no caso das estruturas bicamadas os resultados não seguem essa linearidade<sup>28</sup>.

<sup>28</sup>Os resultados gráficos relacionados as estruturas bicamadas do tipo total e interno estão dispostos nos anexos localizados no final do trabalho.

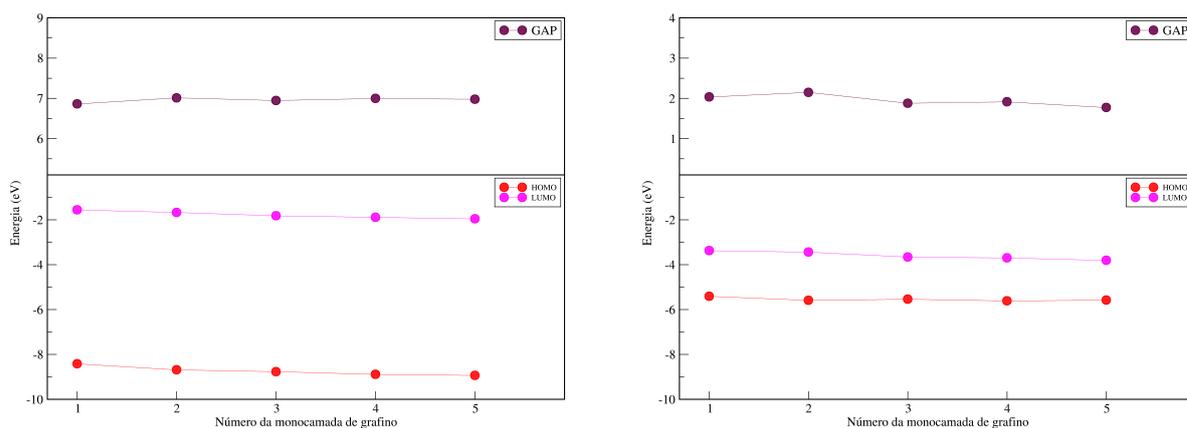


Figura 30 – Valores dos **GAP**'s para as **G(1-5)** via **PM6-D3** à esquerda e **DFTB** molecular à direita.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

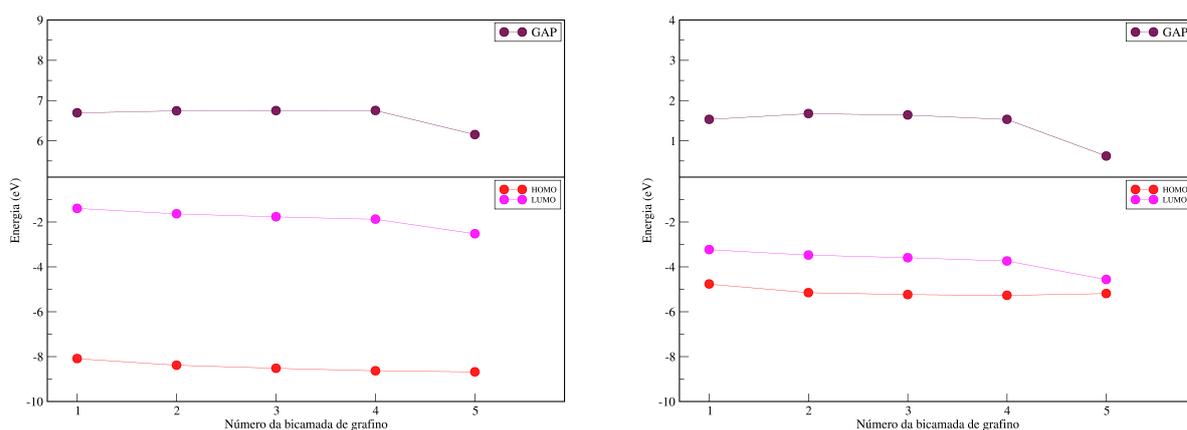


Figura 31 – Valores dos **GAP**'s referente as estruturas bicamadas com configuração **E** via **PM6-D3** à esquerda e **DFTB** molecular à direita.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

### 3.6.2 ESTRUTURA DE BANDAS

Mediante ao estudo realizado neste trabalho sobre redes cristalinas de grafinos em *bulk*, também podemos inferir e obter o valor referente ao **GAP**, observando a diferença, em *eV*, entre a banda de condução, faixa de níveis que permitem a mobilidade eletrônica interna ao material, e a banda de valência, faixa de nível de energia com elétron mais fortemente ligados aos átomos. Calculamos e analisamos as respectivas estruturas de bandas utilizando o programa **DFTB+**, com os conjuntos de parâmetros **3OB** e **Matsci**. Importante ressaltar que todas as imagens estão dispostas da esquerda para a direita e de cima para baixo, logo possuindo a ordem, grafino-1 até 5 e, por fim, grafeno<sup>29</sup>.

<sup>29</sup>Os pontos de simetria são, na respectiva ordem,  $\Gamma = 0\ 0\ 0$ ,  $Y = 0\ 1/2\ 0$ ,  $K_1 = 1/3\ 2/3\ 0$ ,  $\Gamma = 0\ 0\ 0$ ,  $K_1 = 1/3\ 2/3\ 0$ ,  $X = 1/2\ 1/2\ 0$ ,  $\Gamma = 0\ 0\ 0$ .

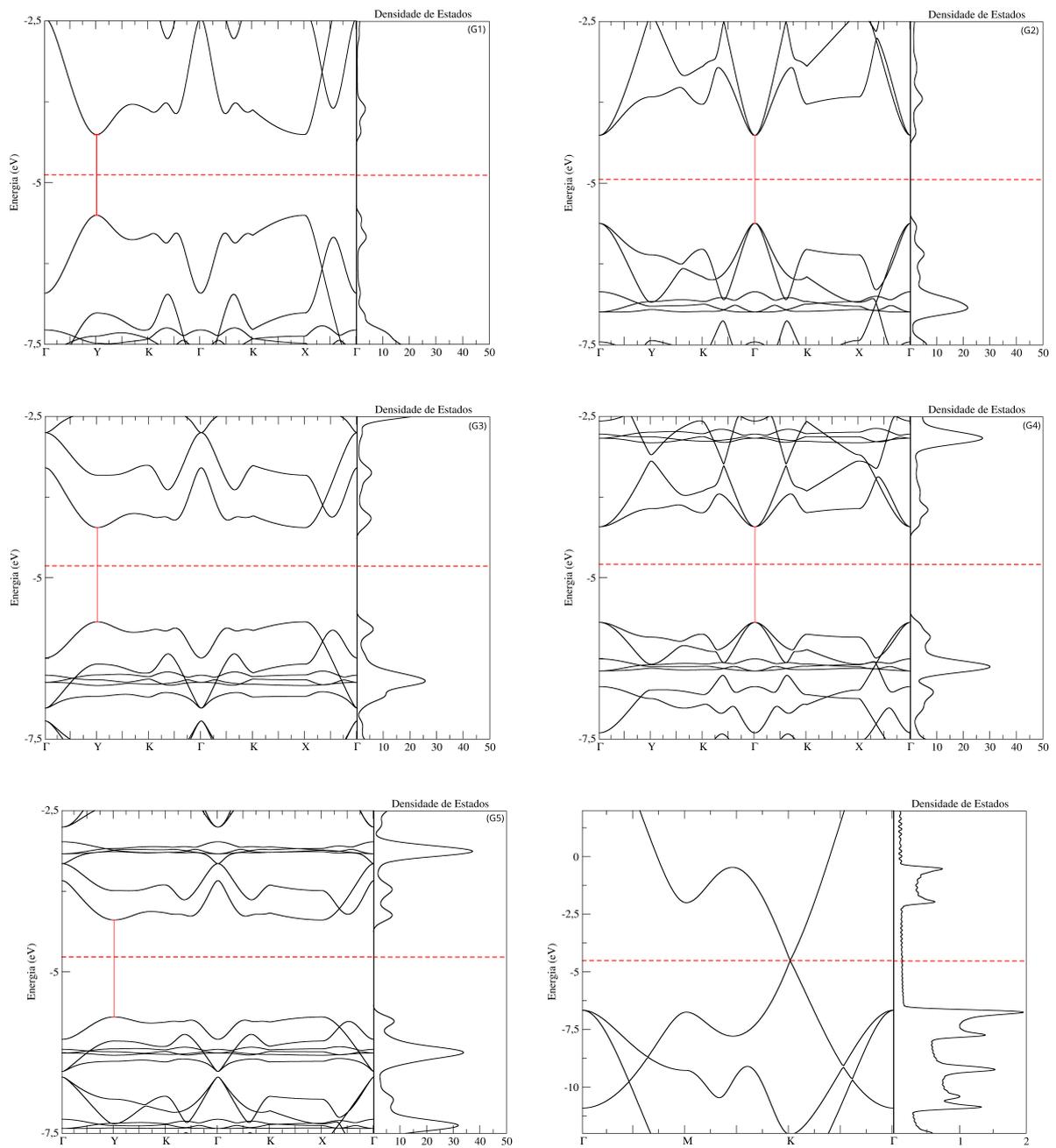


Figura 32 – Gráficos referente as estruturas de bandas e densidades de estados das estruturas de grafinos e grafeno (última figura) via **3OB**.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

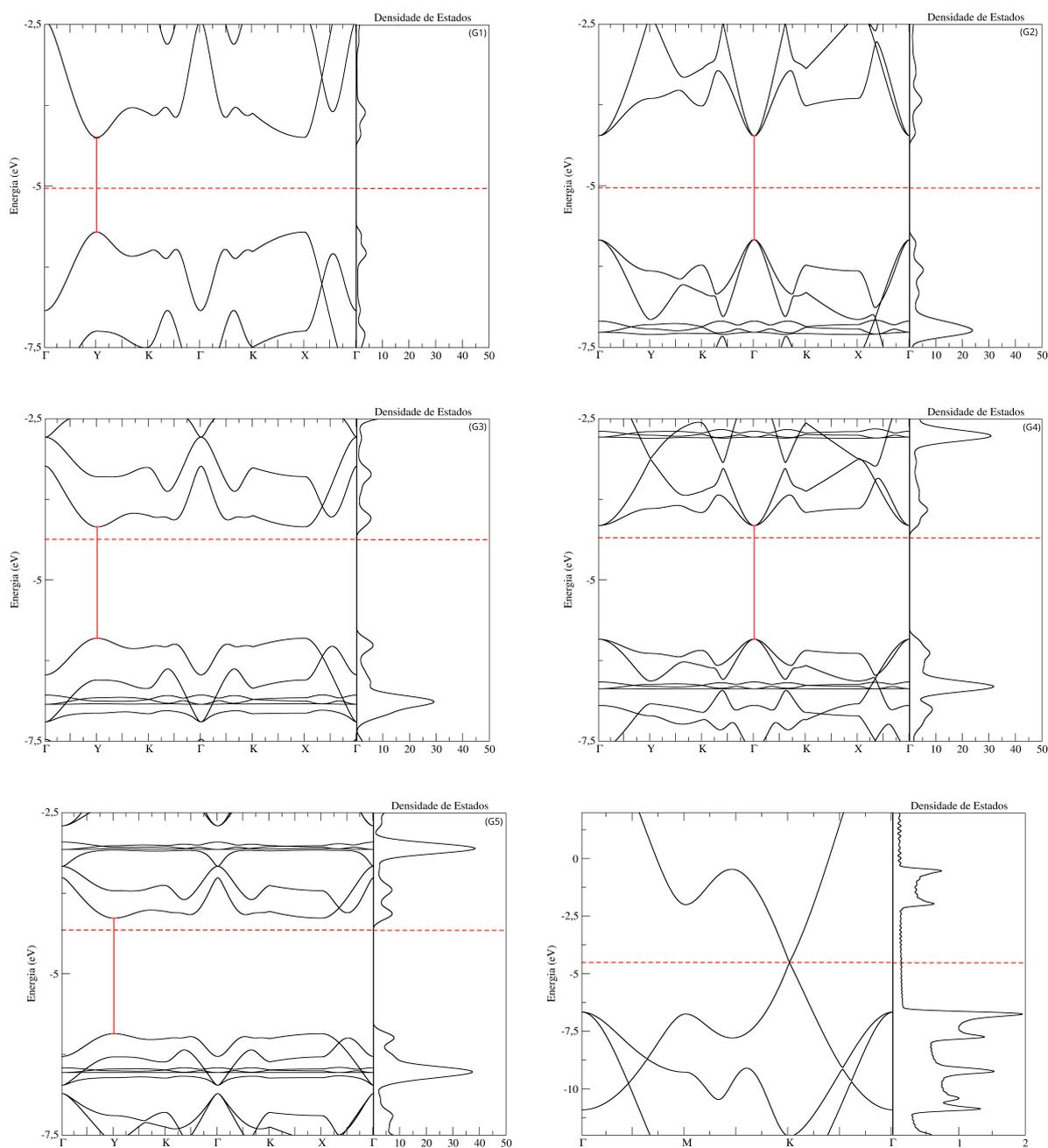


Figura 33 – Gráficos referente as estruturas de bandas e densidades de estados das estruturas de grafinos e grafeno (última figura) via **Matsci**.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

Nitidamente, para os resultados referentes aos conjuntos de parâmetros **3OB** e **Matsci**, conseguimos perceber que nas estruturas com números ímpares de ligações triplas nas cadeias carbônicas entre os anéis benzênicos o **GAP** se localiza no ponto de simetria **Y**. No entanto, para as estruturas com número pares de ligações triplas, o **GAP** se localiza no ponto de simetria  $\Gamma$ . Por fim, segue uma tabela referente aos respectivos valores do nível de fermi e **GAP** para cada um dos grafinos e grafeno, em respeito aos dois diferentes conjuntos de parâmetros **3OB** e **Matsci**.

Tabela 13 – Tabela de nível de fermi e valor do **GAP** em *bulk*.

Estruturas	Fermi ( <b>3OB</b> ) [eV]	Fermi ( <b>Matsci</b> ) [eV]	<b>GAP</b> ( <b>3OB</b> ) [eV]	<b>GAP</b> ( <b>Matsci</b> ) [eV]
Grafino-1	-4.8809	-4.9788	1.2480	1.4550
Grafino-2	-4.9405	-5.0326	1.3610	1.6130
Grafino-3	-4.8143	-4.3693	1.4610	1.7290
Grafino-4	-4.7886	-4.3445	1.4810	1.7630
Grafino-5	-4.7671	-4.3214	1.5030	1.7920
Grafeno	-4.5094	-4.6698	0.0000	0.0000

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Nitidamente conseguimos inferir que, independente do conjunto de parâmetros analisado, o aumento de ligações triplas nas cadeias carbônicas entre os anéis benzênicos gera um aumento do **GAP** relacionado a rede cristalina. Esse aumento não é linear, visto que esse acréscimo diminui a medida que aumentamos o número de triplas, valor esse que provavelmente tenderá para algum valor de máximo<sup>30</sup>.

### 3.7 MODULO DE YOUNG

Com intuito de estudar a rigidez de uma material, necessitamos de analisar a relação entre a tensão e a deformação, em uma dada direção, de um respectivo material. A grandeza que está intimamente ligada a suscetibilidade a deformação do material submetido a uma dada tensão é denominada como módulo de Young. Quanto maior a intensidade do módulo de Young, menos suscetível a deformações e mais rígido será o material. Neste trabalho, conseguimos obter o módulo de Young, nas direções perpendiculares aos vetores da rede, através da variação do tamanho das constantes de rede, juntamente com a otimização das estruturas tensionadas. Nesta etapa utilizamos o programa **DFTB+**, juntamente com apenas o conjunto de parâmetros **3OB**, visto que o **Matsci** não teve a capacidade reproduzir resultados satisfatórios.

<sup>30</sup>O termo utilizado para esse valor de máximo normalmente é denotado como "platô".

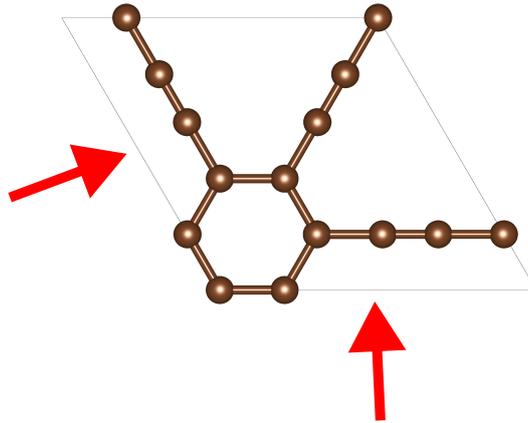


Figura 34 – Direções de simetria relacionado ao módulo de Young calculado (**3OB**).

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

Por fim, através de programas<sup>31</sup> de ajuste da equação (2.145), desenvolvidos na linguagem de programação *Python*, mediante a pontos calculados via simulações computacionais, mediante aos pontos calculados, obtemos os respectivos módulos de Young nas direções de simetria denotadas em (34).

Tabela 14 – Energia de Coesão por átomo das redes de grafino em *bulk* (**3OB**).

Estruturas	Módulo de Young [ $eV/\text{Å}^3$ ]	Módulo de Young [ $TPa$ ]
Grafeno	7.1551	1.1464
Grafino-1	3.8072	0.6100
Grafino-2	2.9226	0.4683
Grafino-3	2.2444	0.3596
Grafino-4	1.7352	0.2780
Grafino-5	1.3745	0.2202

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Ao comparar os resultados obtidos para o grafeno com valores da literatura, observamos que o resultado obtido via **DFTB** foi bastante satisfatório, visto que os valores presentes na literatura giram em torno de  $1\ TPa$  [55]. Outro fato importante a ser analisado se refere a diminuição no módulo de Young a medida que aumentamos o número de ligações triplas nas cadeias carbônicas entre os anéis benzênicos, acarretando em uma rede cristalina mais porosa, menos estável, mais suscetível a deformações e menos rígida, resultado este casando com o resultado estrutural. Por fim, é importante denotar que essa diminuição da intensidade do módulo de Young não é linear, visto que o decréscimo diminui a medida que aumentamos o número de ligações triplas.

<sup>31</sup>No final do trabalho estão dispostos os gráficos necessários para a obtenção dos módulos de Young.

## 4 CONCLUSÃO

Com este trabalho, conseguimos expandir o estudo relacionado as propriedades estruturais e eletrônicas de estruturas moleculares e redes cristalinas oriundas do  $\gamma$ -*graphyne* em diferentes, mediante a métodos semi-empíricos (**PM6-D3**) e métodos baseados em **DFT** (**DFTB**). Iremos discretizar a conclusão entre resultados moleculares e resultados cristalinos.

Para os resultados referentes as estruturas moleculares monocamadas de grafino, denotadas por **G(1-5)**. Nota-se que, o aumento de ligações triplas nas cadeias carbônicas entre os anéis benzênicos geram uma diminuição direta da energia de formação por átomo das estruturas. Ademais, o resultado eletrônico é diretamente relacionado as intensidades dos **GAP**'s moleculares, que tiveram resultados relativamente constantes, com relação ao número de triplas presente na estrutura, segundo uma pequena flutuação. Para o método **PM6-D3**, calculado via o programa **MOPAC**, é denotado uma intensidade de aproximadamente 7 eV, com variações de no máximo 0.15 eV. Todavia, para o método **DFTB**, calculado via o programa **DFTB+**, é denotado uma intensidade de aproximadamente 2 eV, com variações de no máximo 0.23 eV. Importante denotar que o método **PM6-D3** superestima a intensidade do **GAP** molecular, para as estruturas monocamadas, em torno de 5 eV, com relação ao **DFTB**, como denotado em (12). Por fim, em ambos métodos, a estrutura **G2**, ou grafino-2<sup>1</sup>, apresenta o maior **GAP** molecular das estruturas monocamadas.

Para os resultados referentes as estruturas moleculares bicamadas de grafino, distintas por **T**, **E** e **I**. Nota-se que, para as estruturas relacionadas a **E** e **I**, o aumento de ligações triplas nas cadeias carbônicas entre os anéis benzênicos geram uma diminuição direta da energia de formação por átomo das estruturas, por outro lado, para as estruturas relacionadas a **T** não observamos este padrão. Analisando os histogramas dos tamanhos de ligações, (29,35,36), denota-se que a configuração de união artificial que apresenta o menor número de ligações do tipo (**C $\asymp$ C**) é a relacionada a **E**, fato este que contribui positivamente para a possível existência dessas respectivas estruturas<sup>2</sup>. Ademais, o resultado eletrônico é diretamente relacionado as intensidades dos **GAP**'s moleculares, que apresentaram resultados variados, denotados em (31,37,38), com flutuações em torno de 2 eV. Por fim, para o método **PM6-D3** a estrutura que detém o maior **GAP** molecular das estruturas bicamadas é denotada por grafino-1-T, porém, para o método **DFTB**, a estrutura molecular de maior **GAP** é denotada por grafino-1-I.

Para os resultados referentes as redes cristalinas de grafino. Nota-se que em ambos conjuntos de parâmetros, **3OB** e **Matsci**, o aumento de ligações triplas nas cadeias

---

<sup>1</sup>Também denotada como grafidino.

<sup>2</sup>Em especial vale a pena ressaltar as estruturas grafino-2-E e grafino-3-E que não possuem nenhuma ligação do tipo (**C $\asymp$ C**) em nenhum dos métodos.

carbônicas entre os anéis benzênicos acarretam em um aumento direto da energia de coesão por átomo das redes cristalinas em *bulk*. Ademais, a intensidade do módulo de Young, na direção de simetria denotada em (34), decai, de forma não linear, com o aumento de ligações triplas nas cadeias carbônicas entre os anéis benzênicos, como denotado em (14), resultado este conivente com a realidade, visto que o aumento de ligações triplas acarreta em uma estrutura com maior porosidade, fato este que gera uma rede cristalina mais suscetível a deformação. Em especial vale a pena citar que a rede cristalina referente ao grafino-1 apresenta uma elevada intensidade do módulo de Young de  $0.61 \text{ TPa}$ , valor este referente a aproximadamente 53 % da intensidade do módulo de Young do grafeno<sup>3</sup>. Aliás, o resultado eletrônico é descrito pelas estruturas de bandas, denotadas por (32,33), em conjunto com as intensidades do **GAP** para cada rede cristalina. Em ambos os métodos, **3OB** e **Matsci**, conseguimos denotar que as redes cristalinas com números ímpares de ligações triplas nas cadeias carbônicas entre os anéis benzênicos apresentam o **GAP** localizado no ponto de simetria  $\mathbf{Y}$ , todavia, para o caso de números pares de ligações triplas, o **GAP** localiza-se no ponto de simetria  $\Gamma$ . Por fim, vale a pena ressaltar que, em ambos os conjuntos de parâmetros, o aumento de ligações triplas nas cadeias carbônicas entre os anéis benzênicos acarretam em um aumento, não linear, do **GAP** das redes cristalinas<sup>4</sup>, denotado em (13).

Por fim, tentaremos unir os dois respectivos resultados. As estruturas moleculares apresentam hidrogênios nas bordas devido a hibridização do carbono, gerando assim uma região de menor força intramolecular. Essa menor força intramolecular<sup>5</sup> localizada nas bordas produz estruturas mais relaxadas como um todo, conseqüentemente, a existência de um número maior de ligações triplas, entre carbonos, acarreta em uma diminuição da energia de formação. Contudo, no caso periódico, estamos analisando uma rede cristalina, devidamente tensionada, pois não existe a necessidade das adições de hidrogênio. Então, nesta nova configuração, o maior número de ligações triplas agora se torna prejudicial para a estabilidade da estrutura, visto que a referente se torna cada vez mais tensionada, assim, acarretando em um aumento da energia de coesão. Por fim, de forma lúdica, é como se o resultado periódico representasse uma rede de cama elástica, com um número de molas equivalente ao de ligações triplas, portanto, quanto maior o número de molas, mais tensionado o tecido da rede se torna, portanto, maior a chance da rede romper.

Para os resultados referentes as estruturas periódicas empilhadas de grafino. Nota-se que a disposição estrutural da configuração de empilhamento, denotadas em (23,24,25,26,27), apresenta um padrão bem definido, visto que os anéis benzênicos da rede de baixo está exatamente disposto abaixo da vacância entre as cadeias carbônicas da rede

---

<sup>3</sup>Valor este obtido via o conjunto de parâmetros **3OB**, o conjunto de parâmetros **Matsci** não foi capaz de gerar resultados satisfatórios.

<sup>4</sup>Para o método **3OB** o maior valor de **GAP** foi de  $1.503 \text{ eV}$ , ademais, para **Matsci** o maior valor foi de  $1.792 \text{ eV}$ .

<sup>5</sup>Menor força intramolecular com relação as triplas de carbono.

de cima. Estas respectivas configurações de empilhamento podem ser bem definidas a partir dos parâmetros do sistema cristalino, denotado em (??), tal que, as constantes de rede definidas por  $a$  e  $b$  são nitidamente equivalentes, visto que elas representam uma rede cristalina com simetria rotacional de  $\pi/6$ , a constante de rede definida por  $c$  está nitidamente relacionada a conexão entre os planos, distantes entre si na ordem de  $3.4 \text{ \AA}$ , aumentando com o acréscimo de ligações triplas entre as cadeias carbônicas, em contraponto, o ângulo  $\alpha$  é intimamente ligado ao ângulo entre os planos, valor este que decai com o aumento de ligações triplas entre as cadeias carbônicas. Por fim, em ambas configurações de empilhamento, constata-se que o aumento de ligações triplas nas cadeias carbônicas é diretamente proporcional ao aumento da energia de coesão por átomo das redes cristalinas<sup>6</sup>

---

<sup>6</sup>Importante ressaltar que as configurações de empilhamento 2D e 3D apresentaram energias de coesão por átomo extremamente semelhantes, favorecendo a veracidade dos resultados.

## 5 PERSPECTIVAS FUTURAS

Com a metodologia e técnicas desenvolvidas neste trabalho, conseguimos expandir ainda mais o estudo relacionado as estruturas oriundas do  $\gamma$ -*graphyne* com diferentes conformações. Em primeiro passo, será interessantes realizar um estudo mais elaborado com enfoque nas estruturas moleculares bidimensionais, calculando e desenvolvendo as respectivas através de dinâmica molecular, com intuito de observar o comportamento das ligações do tipo ( $\text{C}\asymp\text{C}$ ), analisando o possível rompimento das respectivas devido a ligação ser mais frágil.

Em seguida, seria interessante realizar o estudo estrutural, relacionado ao cálculo do módulo de Young, e eletrônico, relacionado ao cálculo da estrutura de bandas, para as estruturas periódicas empilhadas, devido a grande semelhança com relação a estrutura periódica do grafite.

O estudo referente a eficiência do armazenamento de hidrogênio com relação a variação de ligações triplas nas cadeias carbônicas entre os anéis benzênicos também parece ser um ótimo caminho de estudo, visto que o referente está intimamente ligado com a pesquisa voltada para obtenção de energia limpa, área está que está em alta nos dias atuais.

Por fim, acredito que o estudo relacionado a substituição de átomos de carbono por outros elementos, em posições estratégicas, gerará resultados interessantes, devido a capacidade desta ação poder gerar mudanças estruturais e eletrônicas significativas.

## REFERÊNCIAS

- 1 Xin Li, Jiaguo Yu, S. Wageh, Ahmed A. Al-Ghamdi, and Jun Xie. Graphene in photocatalysis: A review. *Small*, 12(48):6640–6696, 2016.
- 2 Gordon E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits, reprinted from electronics, volume 38, number 8, april 19, 1965, pp.114 ff. *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*, 11(3):33–35, 2006.
- 3 Simon M. Sze. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. Wiley, 2002.
- 4 Samsung begins chip production using 3nm process technology with gaa architecture, 2022.
- 5 Jitendra N. Tiwari, Rajanish N. Tiwari, and Kwang S. Kim. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science*, 57(4):724–803, 2012.
- 6 Kuriakose S. Cheeseman S. et al. Shaw, Z.L. Antipathogenic properties and applications of low-dimensional materials. *Nature Communications*, 2020.
- 7 Nadeem Baig. Two-dimensional nanomaterials: A critical review of recent progress, properties, applications, and future directions. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 165:107362, 2023.
- 8 A K Geim. Graphene prehistory. *Physica Scripta*, 2012(T146):014003, jan 2012.
- 9 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- 10 Jun Kang, Zhongming Wei, and Jingbo Li. Graphyne and its family: Recent theoretical advances. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(3):2692–2706, 2019. PMID: 29663794.
- 11 Wikipedia contributors. Graphynes, 2016. Acessado em: 2024-06-07.
- 12 R. H. Baughman, H. Eckhardt, and M. Kertesz. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp<sup>2</sup> and sp atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 87(11):6687–6699, 12 1987.
- 13 Guoxing Li, Yuliang Li, Huibiao Liu, Yanbing Guo, Yongjun Li, and Daoben Zhu. Architecture of graphdiyne nanoscale films. *Chem. Commun.*, 46:3256–3258, 2010.
- 14 A.L. Ivanovskii. Graphynes and graphdienes. *Progress in Solid State Chemistry*, 41(1):1–19, 2013.
- 15 C. Quej, J. Medina, G. Canto, M.L. Casais-Molina, C. Cab, and A. Tapia. Electronic and structural properties of hydrogen adsorption on  $\gamma$ -graphyne and  $\gamma$ -bnyne. *Computational Materials Science*, 232:112677, 2024.

- 16 Xun Hou, Zhongjing Xie, Chunmei Li, Guannan Li, and Zhiqian Chen. Study of electronic structure, thermal conductivity, elastic and optical properties of alpha, beta, gamma-graphyne. *Materials (Basel, Switzerland)*, 11, 01 2018.
- 17 Qing Peng, Albert Dearden, Jared Crean, Liang Han, Sheng Liu, Xiao-Dong Wen, and Suvranu De. New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: Review of properties, synthesis, and application in nanotechnology. *Nanotechnology, science and applications*, 7:1–29, 04 2014.
- 18 Ira N. Levine. *Quantum Chemistry*. Pearson, 7 edition, 2013.
- 19 M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- 20 Wikipedia contributors. Unidades atômicas, 2011. Acessado em: 2024-06-07.
- 21 J. Daintith. *A Dictionary of Chemistry*. Oxford Paperback Reference. OUP Oxford, 2008.
- 22 McGraw-Hill. *Concise Encyclopedia of Chemistry*. McGraw-Hill Professional, 1 edition, 2004.
- 23 Wikipedia contributors. Atomic orbital, 2008. Acessado em: 2024-06-07.
- 24 D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1):111–132, 1928.
- 25 J. C. Slater. The self consistent field and the structure of atoms. *Phys. Rev.*, 32:339–348, Sep 1928.
- 26 V. Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 32, 1930.
- 27 C. C. J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23:69–89, Apr 1951.
- 28 A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry. Dover Publications, 1996.
- 29 C.J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Wiley, 2004.
- 30 F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2017.
- 31 J. A. Pople, D. P. Santry, and G. A. Segal. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. I. Invariant Procedures. *The Journal of Chemical Physics*, 43(10):S129–S135, 11 1965.
- 32 Michael J. S. Dewar and Walter Thiel. Ground states of molecules. 38. the mndo method. approximations and parameters. *Journal of the American Chemical Society*, 99(15):4899–4907, 1977.
- 33 Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.

- 34 Haidi Wang, Tao Li, Xiaofeng Liu, Weiduo Zhu, Zhao Chen, Zhongjun Li, and Jinlong Yang. mech2d: An efficient tool for high-throughput calculation of mechanical properties for two-dimensional materials, 04 2023.
- 35 Wikipedia contributors: JoaoXP. Célula de wigner-seitz, 2011. Acessado em: 2024-06-07.
- 36 Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 8 edition, 2004.
- 37 L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5):542–548, 1927.
- 38 P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, 1964.
- 39 W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965.
- 40 Klaus Capelle. A bird’s-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36(4a):1318–1343, 2006.
- 41 Lorrán Tesch da Silva. Estudo de propriedades estruturais e mecânicas de cristais de silício dopados com carbonos via simulações atomísticas, 2023.
- 42 Igor Peixoto Rodrigues. Investigação teórica do efeito de impurezas substitucionais no bulk de silício na presença de lítio. Master’s thesis, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2023.
- 43 Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976.
- 44 James D. Pack and Hendrik J. Monkhorst. "special points for brillouin-zone integrations—a reply. *Phys. Rev. B*, 16:1748–1749, Aug 1977.
- 45 Pekka Koskinen and Ville Mäkinen. Density-functional tight-binding for beginners. *Computational Materials Science*, 47(1):237–253, 2009.
- 46 James J. P. Stewart. *MOPAC User Manual*. OpenMOPAC, 2016. Accessed on June 10, 2024.
- 47 J. S. Griffith and L. E. Orgel. Ligand-field theory. *Q. Rev. Chem. Soc.*, 11:381–393, 1957.
- 48 Kenichi Fukui, Teijiro Yonezawa, and Haruo Shingu. A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 20(4):722–725, 04 1952.
- 49 James J. P. Stewart. Optimization of parameters for semiempirical methods i. method. *Journal of Computational Chemistry*, 10(2):209–220, 1989.
- 50 James J. P. Stewart. Optimization of parameters for semiempirical methods v: Modification of nddo approximations and application to 70 elements. *Journal of Molecular Modeling*, 13(12):1173–1213, Dec 2007.

- 51 Michael Gaus, Albrecht Goez, and Marcus Elstner. Parametrization and benchmark of dftb3 for organic molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(1):338–354, 2013. PMID: 26589037.
- 52 Regina Luschtinetz, Augusto Oliveira, Johannes Frenzel, Jan-Ole Joswig, Gotthard Seifert, and Hélio Duarte. Adsorption of phosphonic and ethylphosphonic acid on aluminum oxide surfaces. *Surface Science*, 602:1347–1359, 04 2008.
- 53 Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, and Helge Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15):154104, 04 2010.
- 54 V. Prakash Reddy. Chapter 1 - general aspects of organofluorine compounds. In V. Prakash Reddy, editor, *Organofluorine Compounds in Biology and Medicine*, pages 1–27. Elsevier, Amsterdam, 2015.
- 55 F. Memarian, A. Fereidoon, and M. Darvish Ganji. Graphene young’s modulus: Molecular mechanics and dft treatments. *Superlattices and Microstructures*, 85:348–356, 2015.

## APÊNDICE A – TIPOS DE LIGAÇÃO

Durante os estudos sobre átomos mono eletrônicos e complexos, nos encaramos com diversas propriedades e qualidades da matéria, onde elas se baseiam em um único núcleo rodeado por uma nuvem eletrônica. Porém esse estudo é limitado, visto que não estamos analisando o comportamento de estruturas com mais de um núcleo, com isso em mente chegamos na motivação para estudar sobre as moléculas, que por definição, são estruturas compostas por agregados de dois ou mais núcleos onde os elétrons associados são submetidos a energias discretas e que contribuem para o processo de ligação molecular.

### A.1 LIGAÇÃO POR TUNELAMENTO DA MOLÉCULA DE $H_2^+$

Devido a grande diferença entre a massa dos prótons em relação a massa dos elétrons, podemos utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer, que consiste em separar os termos referentes ao movimento nuclear e eletrônico, assim construindo um referencial onde os núcleos do  $H_2^+$  estejam fixos e consequentemente as energias e funções de onda dos elétrons dependam da sua própria posição e as posições fixas dos núcleos.

#### A.1.1 TUNELAMENTO

Tunelamento é definido como um fenômeno quântico no qual uma partícula com energia total  $E$ , consegue vencer um potencial barreira  $V$ , mesmo que  $E < V$ .

Classicamente, no caso de  $E < V$ , sabemos que a partícula com energia total  $E$ , oscila entre os pontos  $r_1$  e  $r_2$  devido a não conseguir vencer o potencial  $V$ , logo nunca chegando no ponto  $r_3$ , mostrando que na mecânica clássica o potencial barreira é absoluto e nada com energia menor consegue ultrapassá-lo.

Na mecânica quântica, no caso de  $E < V$ , devido as propriedades probabilísticas e ondulatórias da matéria, a partícula com energia potencial  $E$ , tem a probabilidade de vencer esse potencial  $V$ , esse fator de passagem pode ser visto observando a transmitância e a reflectância, que respectivamente são, o termo referente ao quanto da onda conseguiu vencer o potencial, a parte do tunelamento, e o termo referente ao quanto da onda foi refletido.

#### A.1.2 POTENCIAL DA ESTRUTURA

O potencial da estrutura do íon diatômico de hidrogênio ( $H_2^+$ ), é dividido em 3 termos, o termo referente a interação entre os 2 núcleons ( $V_{1,2}$ ), no caso, prótons, o termo referente a interação do próton 1 com o elétron ( $V_{e,1}$ ) e o termo referente a interação do próton 2 com o elétron ( $V_{e,2}$ ).

$$V_{1,2} = \frac{ke^2}{|\vec{R}|}, \quad (.1)$$

$$V_{e,1} = -\frac{ke^2}{|\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}|}, \quad (.2)$$

$$V_{e,2} = -\frac{ke^2}{|\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}|}, \quad (.3)$$

onde  $k = (4\pi\epsilon_0)^{-1}$  é conhecida como a constante de Coulomb,  $(\vec{R})$  é o vetor que liga o próton 1 com o próton 2 e  $(\vec{r})$  um ponto qualquer do espaço.

Por fim, o potencial geral da estrutura do íon diatômico de hidrogênio ( $H_2^+$ ) é definido como:

$$V_{H_2^+}(\vec{r}) = V_{1,2} + V_{e,1} + V_{e,2} \quad (.4)$$

### A.1.3 EQUAÇÃO DE SCHRODINGER INDEPENDENTE DO TEMPO PARA A AUTOFUNÇÃO DO ELÉTRON

Com os conhecimentos da mecânica quântica, álgebra linear e definição do potencial geral da estrutura do íon diatômico de hidrogênio ( $H_2^+$ ), conseguimos escrever a equação de schrodinger independente do tempo para a autofunção do elétron ( $\psi_e$ ), com autovalor  $E_e$ .

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 - V_{H_2^+}(\vec{r}) \right] \psi_e(\vec{r}) = E_e \psi_e(\vec{r}) \quad (.5)$$

As linhas azuis representam a posição dos prótons e as curvas pretas representam o gráfico de potencial. Em pontos próximos dessas linhas azuis, sabemos que em pontos próximos dessas duas regiões, o problema começa a se tornar cada vez mais parecido com a estrutura do átomo de hidrogênio no estado fundamental, onde o autovalor dessa energia ( $E_{1s}$ ) é representado pela linha vermelha. As curvas tracejadas representam os poços de potenciais iguais, a menos de um termo de transladação, formados por átomos de hidrogênio centrados nos pontos de localidade dos prótons com autovalor de energia ( $E_{1s}$ ). O problema está em pontos localizados  $\vec{r} \rightarrow \vec{0}$ , pois nesses locais, a energia total do elétron é menor que a energia potencial ( $V_{H_2^+}$ ), logo, a molécula de  $H_2^+$  não deveria ser um sistema ligado.

É esperado que a probabilidade de encontrar o elétron seja igual nos dois prótons, levando a existência de uma invariância de paridade do tipo  $P(-\vec{r}) = P(\vec{r})$ . Como as funções de onda estão presentes nessa função de densidade de probabilidade é esperado que elas possuam uma espécie de paridade ou anti-paridade do tipo  $\psi(-\vec{r}) = \pm\psi(\vec{r})$ , onde

o termo com paridade é denominado como gerade (par) e o termo com anti-paridade é denominado como ungerade (ímpar).

Devido ao formato da função energia potencial da molécula de  $H_2^+$ , sabemos que ela pode ser aproximada a uma combinação linear das funções do átomo de hidrogênio ( $\phi_{1s}(\vec{r})$ ) no estado fundamental relativos a posições dos prótons.

$$\phi_{1s}(\vec{r}) = \psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \frac{e^{-\frac{r}{a_0}}}{\sqrt{\pi a_0^3}}, \quad (.6)$$

onde  $a_0 = 5.2917721067 \times 10^{-11}m$  é conhecido como raio de bohr.

$$\psi(\vec{r}) = C_1 \phi_{1s} \left( \vec{r} - \frac{\vec{R}}{2} \right) + C_2 \phi_{1s} \left( \vec{r} + \frac{\vec{R}}{2} \right) \quad (.7)$$

Como existe a simetria da molécula, temos que as duas constantes de proporcionalidade são iguais a um fator de normalização  $C_1 = C_2 = (\sqrt{2})^{-1}$ . Diante destas informações conseguimos construir funções com propriedades de paridade e antiparidade. O termo  $\psi_+(\vec{r})$  é referente ao termo de orbital molecular ligante, onde a sua respectiva densidade de probabilidade define uma região de alta densidade de probabilidade de encontrar o elétron. O termo  $\psi_-(\vec{r})$  é referente ao termo de orbital molecular anti-ligante, onde a sua respectiva densidade de probabilidade define uma região de baixa densidade de probabilidade de encontrar o elétron.

$$\psi_{\pm}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ C_1 \phi_{1s} \left( \vec{r} - \frac{\vec{R}}{2} \right) \pm C_2 \phi_{1s} \left( \vec{r} + \frac{\vec{R}}{2} \right) \right] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{\vec{r}-\vec{R}/2} \pm \phi_{\vec{r}+\vec{R}/2}] \quad (.8)$$

#### A.1.4 DENSIDADE DE PROBABILIDADE DOS ORBITAIS MOLECULARES

As equações das densidades de probabilidades dos orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes são dados pelas relações das autofunções, onde o termo final se refere a uma região de interferência quântica.

$$|\psi_{\pm}(\vec{r})|^2 = \frac{1}{2} \left[ \left| \phi_{1s} \left( \vec{r} - \frac{\vec{R}}{2} \right) \right|^2 + \left| \phi_{1s} \left( \vec{r} + \frac{\vec{R}}{2} \right) \right|^2 \pm 2 \phi_{1s} \left( \vec{r} - \frac{\vec{R}}{2} \right) \phi_{1s} \left( \vec{r} + \frac{\vec{R}}{2} \right) \right] \quad (.9)$$

Devido a existência do termo de interferência quântica, é possível deferir que a densidade de probabilidade do orbital molecular ligante é maior que a densidade de probabilidade do orbital molecular anti-ligante.

Classicamente como a energia  $E_{1s}$ , em pontos distantes de  $\vec{r} = \pm \vec{R}/2$ , é menor que a energia potencial  $V_{H_2^+}$ , então não deveria ser possível existir uma ligação para gerar essa

molécula. Porém, como existe a densidade de probabilidade de encontrar o elétron nessas regiões, devido ao efeito de tunelamento, gerada pela autofunção  $\psi_+$ , então existe uma recepção ou doação de elétron entre os núcleos, caracterizando uma ligação química, que é a denominada ligação por tunelamento, que também pode ser descrita como uma ligação covalente de um único elétron.

## A.2 LIGAÇÃO COVALENTE E A MOLÉCULA DE $H_2$

Ligação covalente é definida como uma ligação química que envolve o compartilhamento de elétrons para formar pares de elétrons nos átomos ligantes. Esse fenômeno permite que os átomos da ligação completem suas respectivas camadas de valência gerando uma configuração eletrônica estável.

### A.2.1 PRINCÍPIO DE EXCLUSÃO DE PAULI

O princípio de exclusão de Pauli, desenvolvido em 1925, é fundamentado por duas condições.

- Condição Fraca: *"Em um átomo multieletrônico nunca pode haver mais de um elétron no mesmo estado quântico"*;
- Condição Forte: *"Um sistema contendo vários elétrons deve ser descrito por uma autofunção total antissimétrica"*.

Corroborando com as condições fundamentais e definindo autofunções  $\psi_\alpha(1)$  e  $\psi_\alpha(2)$ , onde  $\alpha$  define um estado quântico qualquer do tipo  $\alpha = (n, j, m_j)$  e o número indicando os elétrons, podemos construir essa autofunção antissimétrica ( $\psi_A$ ).

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2) - \psi_\alpha(2)\psi_\alpha(1)] \equiv 0 \quad (.10)$$

Então, concluímos que, partículas no mesmo estado quântico cujo o sistema composto por elas deve ser descrito por uma autofunção antissimétrica, apresenta uma autofunção nula, logo uma densidade de probabilidade nula, fato este que comprova a condição fraca do princípio da exclusão de Pauli partindo da premissa da fraca.

### A.2.2 O HIDROGÊNIO MOLECULAR ( $H_2$ )

A esquematização base do hidrogênio molecular ( $H_2$ ) consiste em um sistema com dois prótons e dois elétrons, onde cada um dos elétrons possuem um vetor posição associado, o elétrons 1 e 2 possuem respectivamente vetores posição  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$ .

Inicialmente trabalharemos com a suposição que os prótons da molécula de  $H_2$  estejam na mesma posição, que seria a origem do nosso sistema de coordenadas. Neste caso, teríamos uma distribuição eletrônica aproximadamente igual a distribuição do átomo de Hélio ( $H_e$ ). Devido a essa aproximação, as autofunções desses elétrons estão conditas em um sistema cujo estado fundamental eletrônico apresenta uma configuração do tipo  $1s^2$ , possuindo uma autofunção do tipo

$$\psi(1, 2) = \phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2)X^A(1, 2), \quad (.11)$$

onde  $X^A(1, 2)$  é conhecido como o estado de singleto.

$$X^A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\uparrow_1\downarrow_2) - (\downarrow_1\uparrow_2)] \quad (.12)$$

O princípio de exclusão de Pauli é respeitado neste estrutura, pois como os dois elétrons estão nos mesmos orbitais atômicos ( $1s^2$ ), temos que se um tem o spin up o outro necessariamente possui o spin down, fazendo com que a autofunção  $\psi(1, 2)$  seja antissimétrica, ( $\psi(1, 2)=-\psi(2, 1)$ ). Por fim, podemos descrever as funções simétrica ( $\psi_S$ ) e antissimétrica, baseada nas forças de troca, ( $\psi_T$ ).

$$\psi_S(1, 2) = \left[ \phi_{1s} \left( \vec{r}_1 - \frac{\vec{R}}{2} \right) \phi_{1s} \left( \vec{r}_2 + \frac{\vec{R}}{2} \right) + \phi_{1s} \left( \vec{r}_2 - \frac{\vec{R}}{2} \right) \phi_{1s} \left( \vec{r}_1 + \frac{\vec{R}}{2} \right) \right] X^A(1, 2) \quad (.13)$$

$$\psi_T(1, 2) = \left[ \phi_{1s} \left( \vec{r}_1 - \frac{\vec{R}}{2} \right) \phi_{1s} \left( \vec{r}_2 + \frac{\vec{R}}{2} \right) - \phi_{1s} \left( \vec{r}_2 - \frac{\vec{R}}{2} \right) \phi_{1s} \left( \vec{r}_1 + \frac{\vec{R}}{2} \right) \right] X^S(1, 2) \quad (.14)$$

onde  $X^S(1, 2)$  é conhecido como o estado de tripleto.

$$X^S(1, 2) = \begin{cases} \uparrow_1\uparrow_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2) \\ \downarrow_1\downarrow_2 \end{cases} \quad (.15)$$

Possuindo as autofunções, podemos calcular as densidades de probabilidade nos dois casos.

$$P_{S,T} = \frac{1}{2} \left[ \left| \phi_{1s} \left( \vec{r}_1 - \frac{\vec{R}}{2} \right) \right|^2 \left| \phi_{1s} \left( \vec{r}_2 + \frac{\vec{R}}{2} \right) \right|^2 + \left| \phi_{1s} \left( \vec{r}_2 - \frac{\vec{R}}{2} \right) \right|^2 \left| \phi_{1s} \left( \vec{r}_1 + \frac{\vec{R}}{2} \right) \right|^2 \right. \\ \left. + 2 \left| \phi_{1s} \left( \vec{r}_1 - \frac{\vec{R}}{2} \right) \right|^2 \left| \phi_{1s} \left( \vec{r}_1 + \frac{\vec{R}}{2} \right) \right|^2 \left| \phi_{1s} \left( \vec{r}_2 - \frac{\vec{R}}{2} \right) \right|^2 \left| \phi_{1s} \left( \vec{r}_2 + \frac{\vec{R}}{2} \right) \right|^2 \right] \quad (.16)$$

O termo final se refere a interferência quântica. A autofunção  $\psi_S$ , referente ao singleto, gera o orbital molecular ligante e a autofunção  $\psi_T$ , referente ao tripleto, gera o

orbital molecular anti-ligante. Com isso, os elétrons ficam emparelhados ocorrendo uma troca cooperativa entre os átomos.

### A.2.3 A NÃO EXISTÊNCIA DA LIGAÇÃO COVALENTE $H_e - H$

Supondo que exista uma ligação covalente entre os elétrons, que estão no orbital 1s do spin up do Hélio com o spin down do Hidrogênio. Nesse caso o orbital do Hélio ficaria com dois elétrons com spin down, violando a condição fraca do princípio de exclusão de Pauli, com esses resultados em mente, podemos afirmar que não existe ligação covalente entre os átomos de Hélio com os átomos de Hidrogênio.

## A.3 LIGAÇÃO IÔNICA E A MOLÉCULA DE FLUORETO DE LÍCIO ( $LiF$ )

A ligação iônica é um tipo de ligação química que envolve atração eletrostática entre dois íons de cargas opostas ou com átomos com eletronegatividades evidentemente diferentes.

Os elementos alcalinos apresentam apenas um elétron 's' na camada de valência, os halogênios apresentam apenas a falta de um elétron 'p' na última camada. Quando um elemento alcalino se aproxima de um elemento halogênio, temos que esse elétron 's' do elemento alcalino se ocupa no espaço vazio no orbital 'p' do halogênio, gerando dois íons de cargas opostas e conseqüentemente uma atração eletrostática, esse é o fenômeno da ligação iônica.

### A.3.1 EFEITO DE BLINDAGEM E CARGA NUCLEAR EFETIVA ( $Z_{ef}$ )

O efeito de blindagem tem a capacidade de descrever a atração entre um elétron e um núcleo em qualquer átomos não mono eletrônico. Ele pode ser definido como uma redução na carga nuclear efetiva na nuvem eletrônica. A carga nuclear efetiva ( $Z_{ef}$ ) é definida como a carga nuclear positiva experimentada por um elétron em um átomo multieletrônico.

### A.3.2 TERMINOLOGIAS IMPORTANTES

- Afinidade Eletrônica (A): Definida como a energia liberada na ligação e posterior formação de um ânion;
- Energia de Ionização (I): Definida como a energia necessária para o elétron se desprender da estrutura atômica. Onde  $I_0$  é a energia de ionização do átomo mais externo;

- Calor de Formação (Q): Definido como a energia necessária para a formação de íons a partir de átomos neutros. Onde  $Q = I - A$ ;
- Distância Internuclear de Equilíbrio ( $R + 0$ ): Definida como o ponto de mínimo na função da energia potencial total da molécula ( $V_T(R)$ );
- Energia de Dissociação (D): Definida como a energia necessária para que a molécula formada por íons seja dissociada, ou seja, ocorre a separação dos íons. Onde  $D = -V_T(R_0) - Q$ .

### A.3.3 FUNÇÃO ENERGIA POTENCIAL TOTAL

A função  $V_T(R)$  é dividida em 3 termos, o termo referente a energia potencial eletrostática ( $V_e(R)$ ), gerada pela interação dos íons, distantes a uma intensidade R, o termo referente a energia de repulsão ( $E_p(R)$ ), gerada pela repulsão dos caroços dos íons e o termo do calor de formação (Q).

$$V_e(R) = -k \frac{e^2}{R}, \quad (.17)$$

$$E_p(R) = \frac{a}{R^n}, \quad (.18)$$

onde a e n são constantes diferentes para cada molécula.

Então a função energia potencial total será descrita por:

$$V_T(R) = -k \frac{e^2}{R} + \frac{a}{R^n} + Q \quad (.19)$$

Para a molécula de fluoreto de lítio ( $L_iF$ ), temos que a função energia potencial total será descrita por:

$$V_T(R) = -k \frac{e^2}{R} + \frac{0.021 \text{ eV nm}^3}{R^{2.89}} + (2.0 \text{ eV}) \quad (.20)$$

### A.4 INTERAÇÃO DE VAN DER WAALS

A Van der Waals é uma interação dependente da distância entre átomos ou moléculas. Diferentemente das ligações iônicas e covalentes, essa interação não é resultado de uma ligação química eletrônica e é fraca em comparação as interações citadas. A natureza física desta interação é originada no efeito de um momento de dipolo induzido por átomos. Também podemos descrever essa interação pelo somatório de três forças. Força de Keesom, definida como a força entre dois dipolos permanentes. Força de Debye, definida

como a força entre um dipolo permanente e um dipolo induzido. Forças de dispersão de London, definida como a força entre dois dipolos instantaneamente induzidos.

#### A.4.1 INTERAÇÃO DE VAN DE WAALS NOS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO

Definindo a não existência de forças covalentes entre dois átomos de H nessa modelagem, seja 'R' a distância entre os dois átomos de hidrogênio e seja 'a' a distância entre o elétron do átomo de H com o núcleo, no caso, um próton, do próprio. O sistema de um dos hidrogênios forma um dipolo elétrico, denotado por  $p_1$ , que gera um campo elétrico do dipolo ( $\vec{E}_d$ ) que conseqüentemente gera um momento de dipolo magnético induzido ( $\mu_2$ ). Vale ressaltar que a intensidade do campo elétrico  $\vec{E}_d$ , no caso onde 'R' é bem maior que 'a', é dado por:

$$E_d \approx \frac{p_1}{4\pi\epsilon_0 R^3} = \frac{p_1}{\alpha} \left(\frac{a}{R}\right)^3. \quad (.21)$$

O momento de dipolo magnético induzido ( $\mu_2$ ) é proporcional ao vetor dipolo elétrico.

$$\vec{\mu}_2 = \alpha \vec{E}_d = p_1 \left(\frac{a}{R}\right)^3. \quad (.22)$$

Então a energia potencial armazenada nesse dipolo é dado por:

$$V(R) = -\langle \vec{\mu}_2, \vec{E}_d \rangle = -\left(\frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0 a}\right) \left(\frac{a}{R}\right)^6 \propto -I_0 \left(\frac{a}{R}\right)^6 \quad (.23)$$

Para a interação de Van der Waals entre dois átomos de hidrogênio, temos que o fator indicado em parêntesis é equivalente a  $13I_0$ . Por fim, é importante ressaltar que a energia total presente na interação entre dois átomos de H recebe tanto a interação covalente quanto a interação de Van de Waals em sua formação, porém a última decai rapidamente com o crescimento da distância interatômica, devido a  $R^6$ .

## APÊNDICE B – RESULTADOS NÃO UTILIZADOS

Segue neste apêndice alguns resultados que não serão devidamente abordados neste trabalho, devido a problemas de confiança com a metodologia ou outros motivos externos.

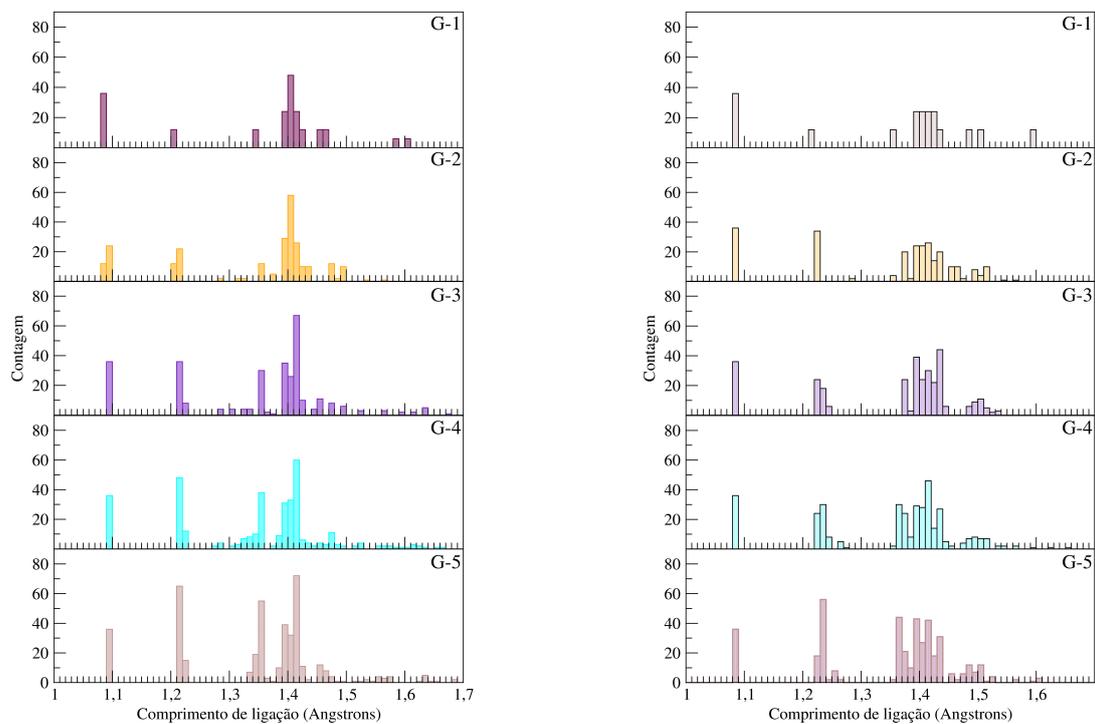


Figura 35 – Histograma dos tamanhos de ligações referente as estruturas bicamadas com configuração **I** via PM6-D3 à esquerda e DFTB molecular à direita.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

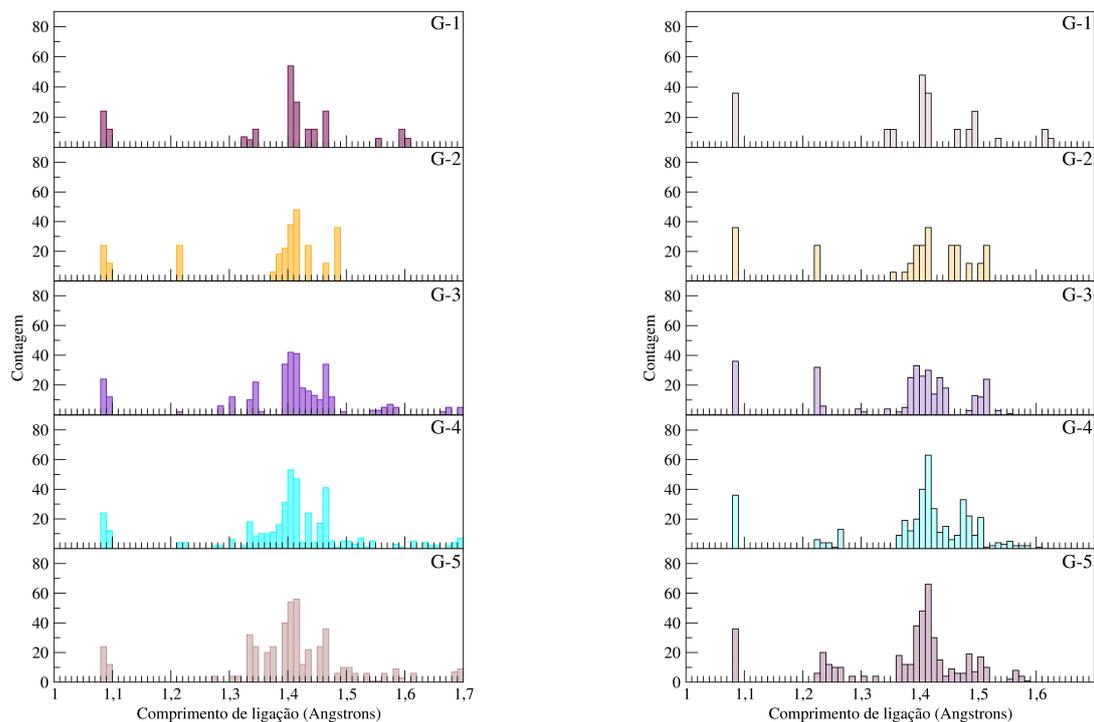


Figura 36 – Histograma dos tamanhos de ligações referente as estruturas bicamadas com configuração **T** via PM6-D3 à esquerda e DFTB molecular à direita.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

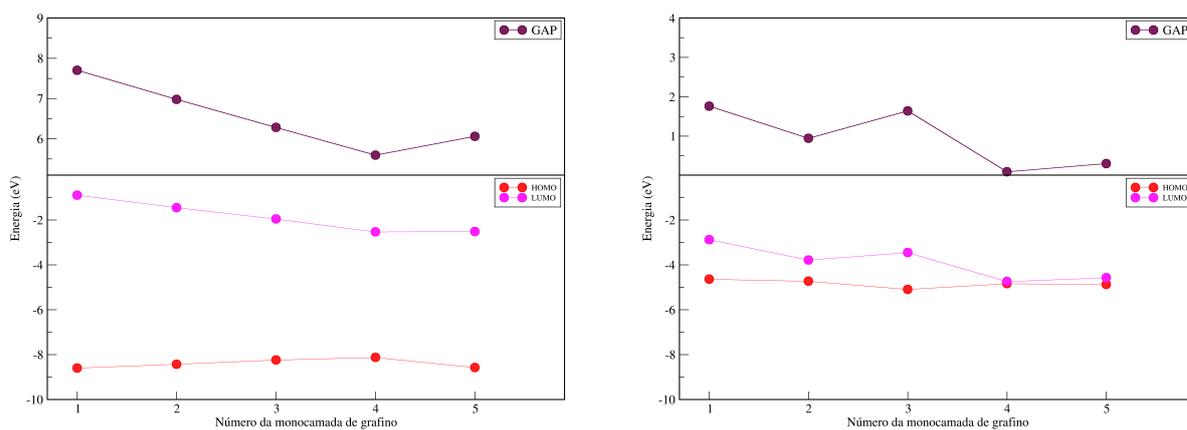


Figura 37 – Valores dos **GAP**'s referente as estruturas bicamadas com configuração **I** via PM6-D3 à esquerda e DFTB molecular à direita.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

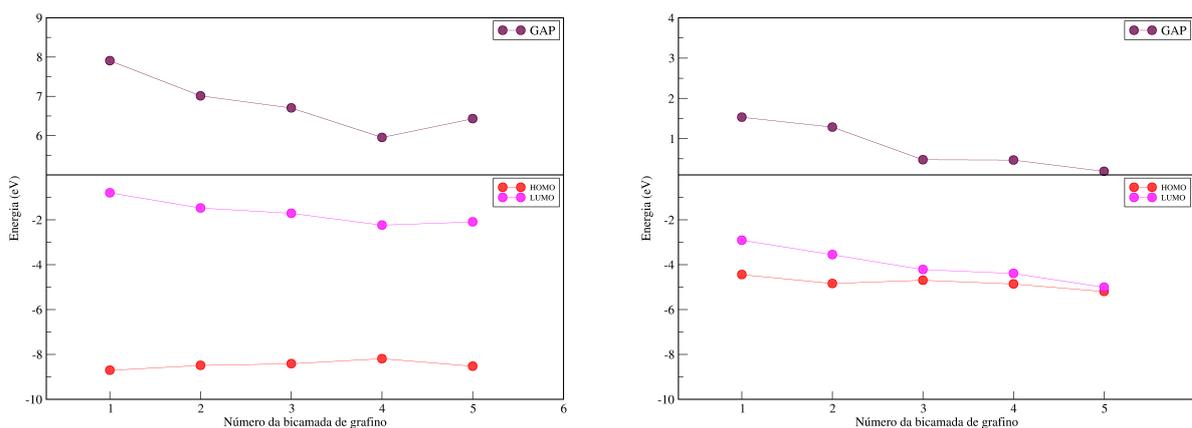


Figura 38 – Valores dos **GAP**'s referente as estruturas bicamadas com configuração **T** via PM6-D3 à esquerda e DFTB molecular à direita.

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

Tabela 15 – Energia dos grafinos bases via MOPAC (**PM3**)

Tipo de Grafino	Energia Total (eV)	Energia de Coesão (eV)	Energia de Coesão por átomo (eV/atm)	Número de Átomos
Grafino-1	-8071.2009	-668.3254	-7.9563	84
Grafino-2	-10891.9041	-882.6447	-8.1726	108
Grafino-3	-13712.6422	-1096.9988	-8.3106	132
Grafino-4	-16533.4017	-1311.3744	-8.4062	156
Grafino-5	-19354.1598	-1525.7486	-8.4764	180
Carbono (Iso)	-108.59933	-	-	1
Hidrogênio (Iso)	-13.07332	-	-	1

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Tabela 16 – Energia dos grafinos bases via ORCA (**PM3**)

Tipo de Grafino	Energia Total (eV)	Energia de Coesão (eV)	Energia de Coesão por átomo (eV/atm)	Número de Átomos
Grafino-1	-8071.2009	-668.3254	-7.9563	84
Grafino-2	-10767.4521	-758.1926	-7.0203	108
Grafino-3	-13697.4870	-1081.8436	-8.1958	132
Grafino-4	-16533.2151	-1311.1878	-8.4051	156
Grafino-5	-18980.0289	-1151.6176	-6.3979	180
Carbono (Iso)	-108.59933	-	-	1
Hidrogênio (Iso)	-13.07332	-	-	1

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Tabela 17 – Energia dos grafinos bicamadas via ORCA (**PM3**)

Tipo de Estrutura	Energia Total (eV)	Energia de Formação (eV)	Energia de Formação por átomo (eV/atm)	Número de Átomos
Grafino-1-I	-16133.2391	-1327.4880	-7.9017	168
Grafino-2-I	-21752.0987	-1733.5797	-8.0258	216
Grafino-3-I	-27371.8523	-2140.5656	-8.1082	264
Grafino-4-I	-32949.6442	-2505.5896	-8.0307	312
Grafino-5-I	-38560.4835	-2903.6610	-8.0657	360
Grafino-1-E	-16131.6447	-1325.8936	-7.8922	168
Grafino-2-E	-21750.3639	-1731.8449	-8.0178	216
Grafino-3-E	-27169.4859	-1938.1991	-7.3417	264
Grafino-4-E	-32987.9259	-2543.8713	-8.1534	312
Grafino-5-E	-38267.8332	-2611.0107	-7.2528	360
Grafino-1-T	-16127.0469	-1321.2958	-7.8649	168
Grafino-2-T	-21719.9290	-1701.4101	-7.8769	216
Grafino-3-T	-27318.1500	-2086.8633	-7.9048	264
Grafino-4-T	-32913.9580	-2469.9034	-7.9164	312
Grafino-5-T	-38502.7219	-2845.8995	-7.9053	360
Carbono (Iso)	-108.59933	-	-	1
Hidrogênio(Iso)	-13.07332	-	-	1

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

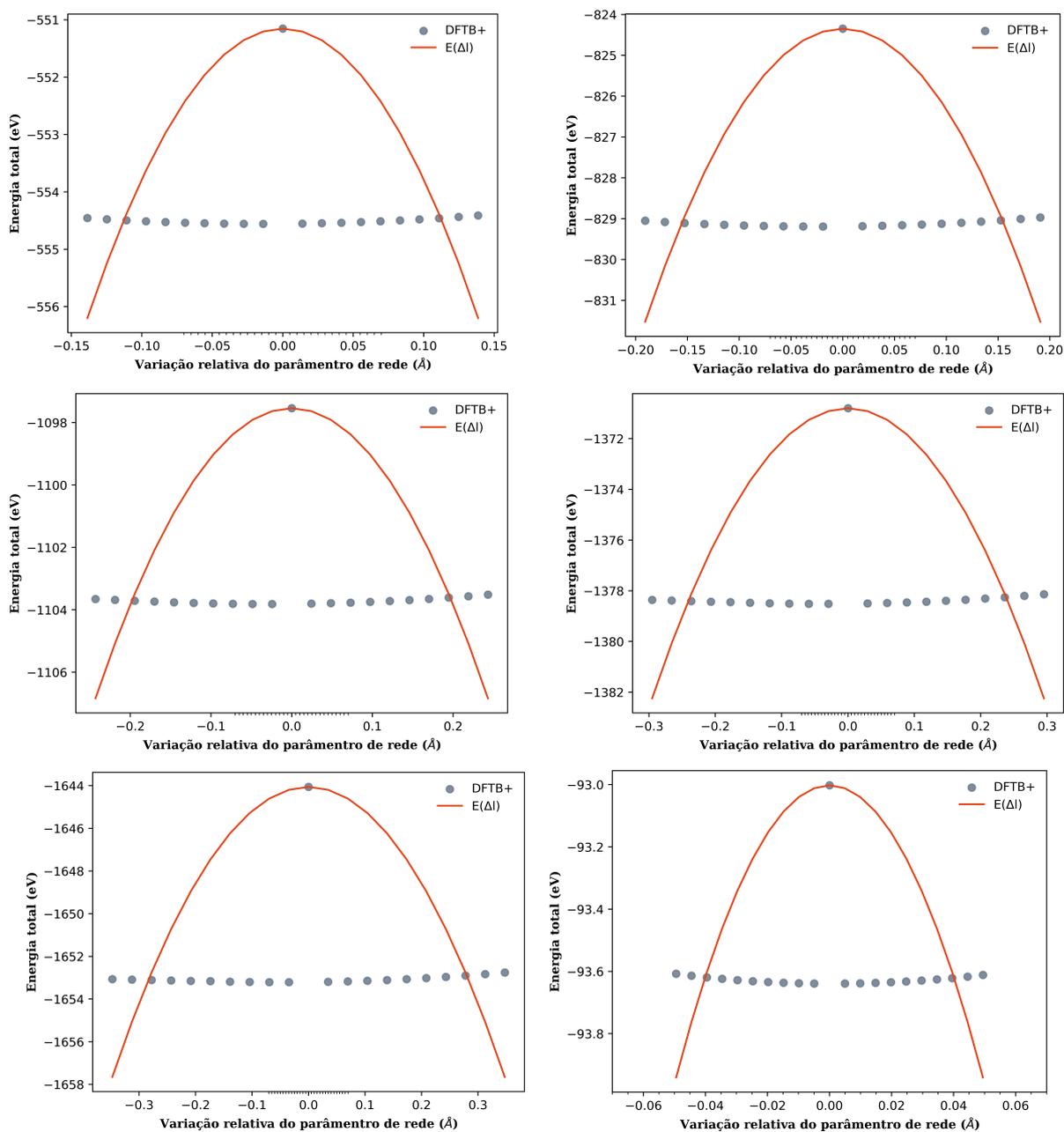


Figura 39 – Gráficos referente ao fitagem das curvas referentes ao módulo de Young das estruturas do grafino e grafeno (última figura) via **Matsci**

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

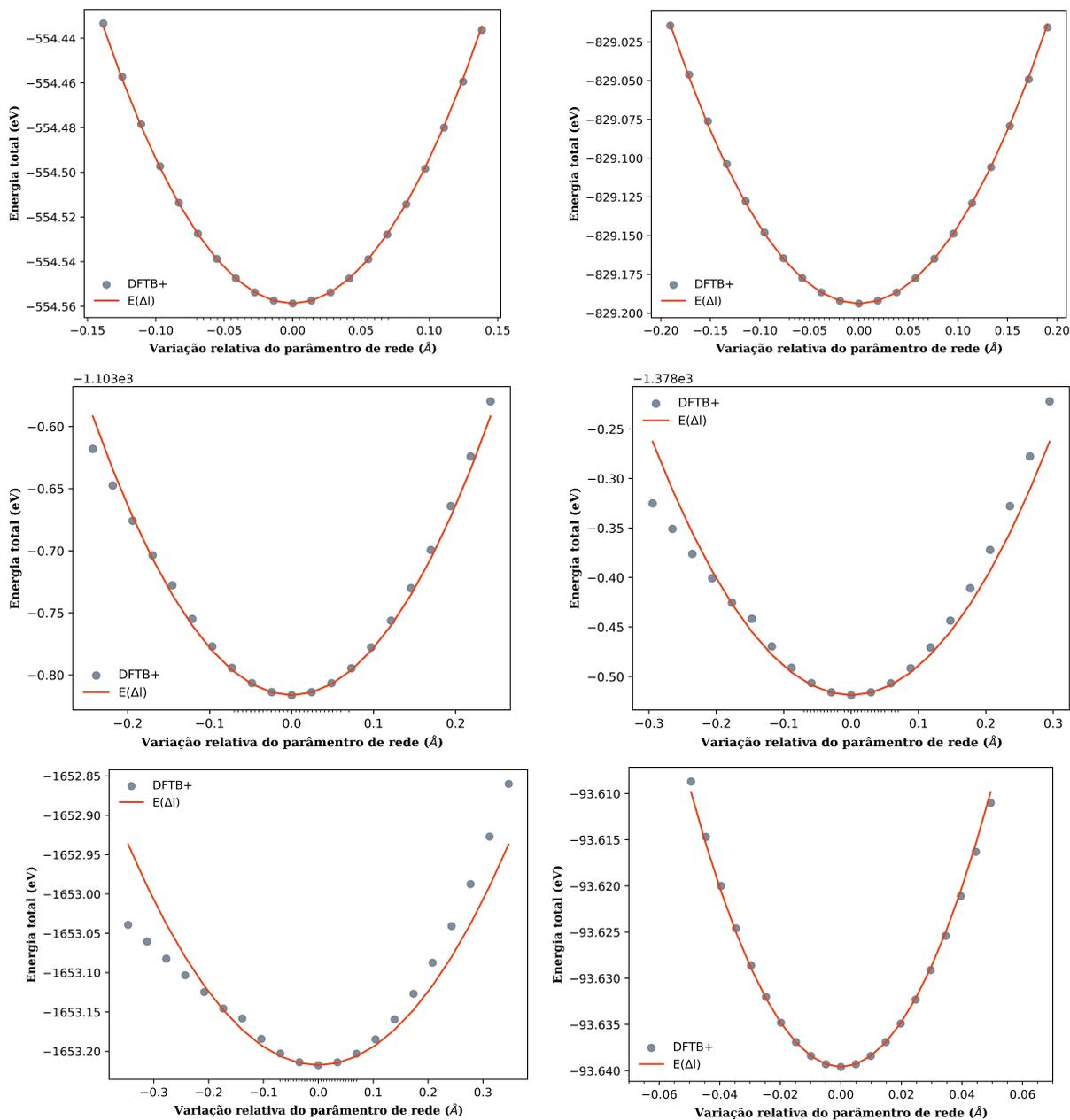


Figura 40 – Gráficos referente a fitagem das curvas referentes ao módulo de Young das estruturas do grafino e grafeno (última figura) via **3OB**

Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.