



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de cadeias de carbono
quasi-unidimensionais

Derek Roosel Ribeiro Antunes

Dezembro 2020
Cuiabá/MT



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de cadeias de carbono
quasi-unidimensionais

Derek Roosel Ribeiro Antunes

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação
em Física da Universidade Federal de Mato Grosso
como parte dos requisitos necessários para a obtenção
do título de Mestre em Física.

Orientador: *Prof. Dr. Teldo Anderson da Silva
Pereira.*

Co-Orientador: *Prof. Dr. Luis Craco.*

Dezembro 2020
Cuiabá/MT

Dados Internacionais de Catalogação na Fonte.

R484e Ribeiro Antunes, Derek Roosel.
Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de cadeias de carbono quasi-unidimensionais / Derek Roosel Ribeiro Antunes. -- 2020
xiii, 68 f. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Teldo Anderson da Silva Pereira.

Co-orientador: Prof. Dr. Luis Craco..

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Cuiabá, 2020.

Inclui bibliografia.

1. Propriedades estruturais e eletrônicas. 2. Cadeias de Carbono. 3. Alótropos de carbono. 4. DFT. 5. CASTEP. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Permitida a reprodução parcial ou total, desde que citada a fonte.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

TÍTULO: "Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de cadeias de carbono quasi-unidimensionais"

AUTOR : MESTRANDO Derek Roosel Ribeiro Antunes

Dissertação defendida e aprovada em 16 de DEZEMBRO de 2020.

COMPOSIÇÃO DA BANCA EXAMINADORA

1. Doutor Teldo Anderson da Silva Pereira (Presidente Banca / Orientador)
2. Doutor Francisco Franciné Maia Júnior (Examinador Externo)
3. Doutor Eralci Moreira Terézio (Examinador Interno)

CUIABÁ, 16 DE DEZEMBRO DE 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Francisco Franciné Maia Júnior, Usuário Externo**, em 16/12/2020, às 12:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **ERALCI MOREIRA TEREZIO, Docente da Universidade Federal de Mato Grosso**, em 16/12/2020, às 12:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **TELDO ANDERSON DA SILVA PEREIRA, Coordenador(a) de Programas de Pós-Graduação em Física - IF/UFMT**, em 16/12/2020, às 12:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufmt.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3113114** e o código CRC **02D61A60**.

"Muitas das falhas da vida acontecem quando as pessoas não percebem o quão perto estão quando desistem." (Thomas Edison)

Agradecimentos

- Primeiramente, quero agradecer ao meu orientador Teldo Anderson da Silva Pereira e ao meu coorientador Luis Craco pela dedicação e auxílio na elaboração deste trabalho, bem como, ao apoio do professor Francisco Franciné Maia Jr. que esteve presente em grande parte das discussões, indagações e dúvidas sobre os resultados desta pesquisa.
- Agradeço à minha família, em especial à minha mãe Rosemeire Carvalho Ribeiro Antunes que passou horas conversando comigo, dando força para continuar. Ao auxílio e conforto que meu pai Nilson Antunes da Silva proporcionou em todo esse tempo, e ao apoio emocional e social de forma íntegra da Karoline Vieira Sant'ana nessa etapa muito importante da minha vida.
- Agradeço à Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT) e ao Instituto de Física da UFMT, por me proporcionar essa chance de conquistar uma formação adequada para minha futura carreira.
- Agradeço a cooperação dos professores Renato Garcia de Freitas Sobrinho e Sabrina Silva Carara pela colaboração e esclarecimento de dúvidas e discussões a respeito dos resultados encontrados neste trabalho.
- Agradeço aos professores das disciplinas de mestrado Alesandro Ferreira dos Santos, Thiago Werlang e Jorge Luiz Brito de Faria por toda dedicação em repassar o conhecimento necessário para obter o título de Mestre em Física. Ao meu amigo Elpidio Souza de Santana pela ajuda na compreensão dos códigos-fontes do overleaf.
- Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro que foi o fundamental para conquistar esse título, bem como o Programa de Pós-Graduação em Física e a UFMT pela infraestrutura para fazer as pesquisas.

Agradecimentos	vi
Lista de Figuras	ix
Resumo	xii
Abstract	xiii
1 Introdução	1
2 Fundamentação teórica	8
2.1 O problema eletrônico de muitos corpos	9
2.2 A Teoria do Funcional da Densidade	11
2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	11
2.3 Equação de Kohn-Sham	13
2.4 Aproximação dos potenciais de troca e correlação	16
2.4.1 Aproximação de Densidade Local	16
2.4.2 Aproximação do Gradiente Generalizado	17
2.5 Método das Ondas Planas	17
2.6 Método do Pseudopotencial	19
2.7 Bandas de energia	21
2.8 Amostragem dos pontos k	22
2.9 Implementações computacionais para o cálculo de primeiros princípios	23
3 Resultados e Discussões	25
3.1 Descrição estrutural das cadeias de carbono quasi-unidimensionais	26
3.1.1 Estudo da Convergência	27
3.2 Detalhes Computacionais	29
3.3 Estudo de propriedades estruturais e eletrônicas	30
4 Conclusão e perspectivas	44

Appendices	48
Apêndice	48
A Periodicidade de sólidos	48
A.1 A rede de translação	48
A.2 Rede de Bravais	49
B Rede recíproca e zona de Brillouin	50
B.1 Rede recíproca	50
B.2 Primeira Zona de Brillouin	52
B.3 Condição de Contorno Cíclico	52
C Descrição estrutural e eletrônica do grafite e do grafeno	54
C.1 Descrição estrutural e eletrônica do Grafite	54
C.2 Descrição estrutural e eletrônica do Grafeno	57
Referências Bibliográficas	63

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática da distribuição eletrônica do átomo de carbono no (a) estado fundamental, (b) estado excitado e as hibridizações (c) sp^3 ; (d) sp^2 ; e (e) sp . Esta Figura foi reproduzida a partir da Referência	2
1.2	As hibridização do átomo de carbono. Na segunda coluna é mostrado a geometria espacial para cada tipo e a terceira coluna mostra estruturas conhecidas que representam esse tipo de distribuição.	3
1.3	Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) Grafite; b) Diamante; c) Fulereo; d) Nanotubo de carbono de parede simples; e) Nanotubo de carbono de parede múltipla; f) Grafeno. Figura retirada da Referência	4
1.4	Representação esquemática da camada de grafeno para criar CNT conforme um ângulo <i>chiral</i> em (a) é possível definir em (b) três tipos diferentes de CNT. Figura retirada da Referência	5
1.5	Representação das cadeias de carbono: (a) <i>cumulene</i> e (b) <i>polyyne</i> . Inclusive as suas respectivas distribuição eletrônicas $\rho(t)$. Figura produzida a partir da Referência	5
1.6	Estrutura molecular do polímero conjugado da PANI. Figura reproduzida a partir da Referência	6
2.1	Fluxograma do cálculo auto-consistente para encontrar a solução da equação de Kohn-Sham.	15
2.2	Representação esquemática do conceito de energia de corte.	19
2.3	Fluxograma para a solução da equação de Schrödinger no método das ondas planas.	20
2.4	Diagramas de nível de energia para um metal, um semiconductor e um isolador. Os metais têm uma banda parcialmente ocupada (sombreada). Para semicondutores e isoladores, o nível de Fermi situa-se entre a banda de valência ocupada e a banda de condução desocupada. Figura reproduzida a partir da Referência	22
2.5	Gráfico comparativo dos pacotes computacionais em relação (a) ao total de publicações por ano e (b) ao total de citações por artigos por ano. O nome de cada pacote foi utilizado como palavra-chave na pesquisa. Dados retirados da <i>Web of Science</i> - Portal .periodicos. CAPES, no dia 06/04/2020.	24

3.1	Estrutura não otimizada da conformação 1A1C contendo um anel aromático e um átomo de carbono por célula unitária em duas perspectivas diferentes.	27
3.2	Estruturas não otimizadas das conformações 2A2C-CIS e 2A2C-TRANS contendo dois anéis aromáticos e dois átomos de carbono por célula.	27
3.3	Convergência da energia total em função da energia de corte e da malha de pontos k	28
3.4	As posições atômicas do sistema 1A1C após o cálculo de otimização geométrica utilizando o funcional GGA.	32
3.5	As posições atômicas do sistema 2A2C-TRANS após o cálculo de otimização geométrica utilizando o funcional GGA.	33
3.6	As posições atômicas do sistema 2A2C-CIS após o cálculo de otimização geométrica utilizando o funcional GGA.	34
3.7	As posições atômicas do sistema 4A4C-TRANS após o cálculo de otimização geométrica utilizando o formalismo GGA.	35
3.8	As posições atômicas do sistema 4A4C-CIS após o cálculo de otimização geométrica utilizando o formalismo GGA.	36
3.9	A primeira zona de Brillouin para as estruturas (a) 1A1C e (b) 2A2C-TRANS otimizadas. A caixa preta é representada no espaço direto enquanto a caixa azul é representada na zona recíproca.	37
3.10	Estrutura de banda e densidade de estados da estrutura 1A1C otimizada.	37
3.11	Estrutura de banda e densidade de estados da estrutura 1A1C otimizada próxima da energia de Fermi.	38
3.12	Densidade de estados da estrutura 1A1C e da estrutura 2A2C-CIS utilizando o funcional LDA.	39
3.13	Estrutura de banda e densidade de estados da estrutura 2A2C-TRANS otimizada.	39
3.14	Estrutura de banda e densidade de estados da estrutura 2A2C-TRANS otimizada próxima da energia de Fermi.	40
3.15	Isosuperfícies dos orbitais moleculares no plano xy para o sistema 1A1C utilizando os funcionais LDA e GGA. Em (a, d) é mostrado o orbital referente a terceira banda com energia abaixo da energia de Fermi; (b, e) orbital referente a segunda banda e; (c, f) orbital referente a primeira banda ou a banda HOMO.	42
3.16	Isosuperfícies dos orbitais moleculares no plano xy para o sistema 2A2C-TRANS utilizando os funcionais LDA e GGA. Em (a, d) é mostrado o orbital referente a terceira banda com energia abaixo da energia de Fermi; (b, e) orbital referente a segunda banda e; (c, f) orbital referente a primeira banda ou a banda HOMO.	43
C.1	Representação da estrutura cristalina do grafite tridimensional. Figura reproduzida a partir da Referência	55
C.2	Representação de uma única camada do grafite. Figura reproduzida a partir da Referência	55
C.3	(a) Célula unitária do grafite; a estrutura repetida tendo em (b) uma perspectiva entre os planos e (c) uma perspectiva das redes empilhadas alternadamente.	56

C.4	Densidade de estados total para a estrutura do grafite feita pelo código computacional CASTEP. A linha verde estrela foi obtida pelo método de Hartree-Fock pela Referência	57
C.5	Estrutura de banda para o grafite obtida pelo código computacional CASTEP. A linha verde estrela foi obtida pelo método de PPW pela Referência	58
C.6	(a) Uma pequena visualização do plano do grafeno com a representação dos três orbitais σ no plano e o orbital π perpendicular ao plano; e (b) as bandas desses orbitais no ponto Γ na 1 ^o zona de Brillouin. Figura retirado da Referência	58
C.7	(a) A rede hexagonal do grafeno com seus vetores bases \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 e (b) a rede recíproca com seus vetores bases \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , incluindo as posições dos pontos de alta simetria. Figura retirado da Referência	59
C.8	A célula unitária repetida nas direções x e y do grafeno.	60
C.9	Densidade de estado total para a estrutura do grafeno obtida pelo CASTEP em comparação com os resultados feito por um colaborador usando o pacote computacional SIESTA.	61
C.10	Estrutura de banda da estrutura do grafeno obtida pelo CASTEP. Os resultados do DFT-LDA, estrela verde, foram retirados da Referência	62

Resumo

O carbono e seus diferentes alótropos, incluindo cadeias monoatômicas de carbono, vêm atraindo grande atenção em pesquisas científicas. Tendo em vista a importância dos materiais alótropos formados por carbono tanto na física quanto na química, neste trabalho estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas de cadeias de carbono quasi-unidimensionais usando cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), no método de ondas planas, pseudopotencial de norma conservada, aproximação LDA-CA-PZ e GGA-PBE. Os cálculos foram implementados no pacote computacional CASTEP. Neste trabalho nós exploramos as geometrias otimizadas e suas propriedades eletrônicas a partir da estrutura de bandas e densidade de estados. Como subproduto de nossas análises, revelamos um gap direto de energia de 4,185 eV e 4,043 eV para as estruturas 1A1C e 2A2C-TRANS utilizando o funcional GGA. Os valores encontrados para o gap de energia para esses sistemas indicam que as estruturas estudadas apresentam comportamento de um material isolante. O cálculo da energia total obtida para a estrutura 2A2C-CIS apresentou um valor maior do que a energia total calculada para o sistema 2A2C-TRANS, o que revela que a conformação 2A2C-CIS representa um mínimo local de energia enquanto a conformação 2A2C-TRANS representa um mínimo global. A estrutura de banda dos sistemas apresentam bandas de energias com estados de energias bem localizadas ao longo dos caminhos ΓZ e $X\Gamma$. Os orbitais moleculares ocupados com nível de energia mais elevados da estrutura 1A1C apresentam estados mais localizados enquanto para a estrutura 2A2C-TRANS apresenta estados mais espalhados.

Palavras-chave: Propriedade estruturais e eletrônicas; Cadeias de Carbono; Alótropos de Carbono; DFT; CASTEP.

Abstract

Elemental Carbon and its different allotropes, including monoatomic carbon chains, have been attracting great attention in scientific research. In view of the importance of materials formed by carbon in both physics and chemistry, in this work we study the structural and electronic properties of quasi-one-dimensional carbon chains using *ab initio* calculations based on the density functional theory (DFT), the method of plane waves, Norm-Conserving pseudopotential, LDA-CA-PZ and GGA-PBE approximations. The calculations are implemented on CASTEP computational package. We explore its optimized geometries, its electrical conductivity from the electronic structure and state density. As a by-product of our analysis, we revealed a direct energy gap of 4.185 eV and 4.043 eV for the 1A1C and 2A2C-TRANS structures, respectively, using the GGA functional. The values found for the energy gap for these systems indicate that the studied structures show the behavior of an insulating material. The calculation of the total energy obtained for the 2A2C-CIS structure showed a higher value than the total energy calculated for the 2A2C-TRANS system, which reveals that the 2A2C-CIS conformation represents a minimum local energy while the 2A2C-TRANS conformation represents a global minimum. The band structure of the systems has energy bands with energy states well located along the paths ΓZ and $X\Gamma$. The molecular orbitals occupied with higher energy levels of the 1A1C structure show more localized states, while for the 2A2C-TRANS structure they present more scattered states.

Keywords: Structural and electronic properties; Carbon Chains; Carbon allotropes; DFT; CASTEP.

Pedras com brilhos naturais sempre chamaram a atenção do homem, seja por sua raridade ou pelo uso ornamental que foi dado a estes objetos no início de suas explorações. Entre as inúmeras pedras de brilho natural, o diamante, cristal sob uma forma alotrópica do carbono, foi um entre aqueles que mais movimentaram a economia e a busca por objetos preciosos. Além do diamante, o carbono pode também ser encontrado em outras formas alotrópicas, o que faz este elemento químico ser um dos mais versáteis da tabela periódica, em termos das estruturas que ele pode adotar. Isto se deve principalmente aos tipos de ligações que o átomo de carbono pode formar, simples, dupla ou tripla, bem como o número de diferentes elementos que o carbono pode se ligar.

A configuração eletrônica do estado fundamental do átomo carbono, $1s^2 2s^2 2p^2$, é formada por dois elétrons no orbital $1s$ denominados elétrons de *core* (ou caroço), os quais não participam da ligação química. Os quatro elétrons dos orbitais $2s$ e $2p$ são denominados elétrons de valência e participam da ligação química que formam os alótropos de carbono. A Figura 1.1 (a) descreve uma representação esquemática da distribuição dos elétrons nos orbitais [1], para o estado fundamental de um átomo de carbono isolado. A partir deste estado fundamental, o átomo de carbono pode apresentar apenas duas ligações, visto que o orbital $2p$ apresentam dois elétrons e o orbital $2s$ encontra-se totalmente preenchido. Entretanto, uma vez que a formação de ligações químicas induz um decréscimo da energia do sistema, o átomo de carbono maximiza o número de ligações formadas através de uma reorganização de sua configuração eletrônica. E esse processo é chamado de hibridização, onde apenas os elétrons dos orbitais $2s$ e $2p$ são afetados. Neste processo, um elétron do orbital $2s$ é promovido para um orbital $2p$ vazio, formando um estado excitado, conforme é mostrado na Figura 1.1 (b). Este processo de hibridização permite que o átomo de carbono realize quatro ligações químicas.

Uma das possíveis hibridizações consiste em misturar quatro orbitais atômicos: o orbital $2s$ mais três orbitais $2p$, resultando na formação de quatro orbitais híbridos sp^3 , cada qual, preenchido com um único elétron, conforme é mostrado na Figura 1.1(c). Para minimizar a repulsão coulombiana, os orbitais sp^3 otimizam suas posições espaciais formando uma geometria tetraédrica onde quatro ligações σ são formadas com ângulos de 109.5° uma com a outra. A molécula de metano é um exemplo típico que satisfaz o arranjo tetraédrico das ligações, conforme pode ser observado na Figura 1.2(a) [1]. O diamante também é um exemplo de estrutura cristalina que satisfaz o arranjo tetraédrico, onde todos os átomos de carbono apresentam hibridização sp^3

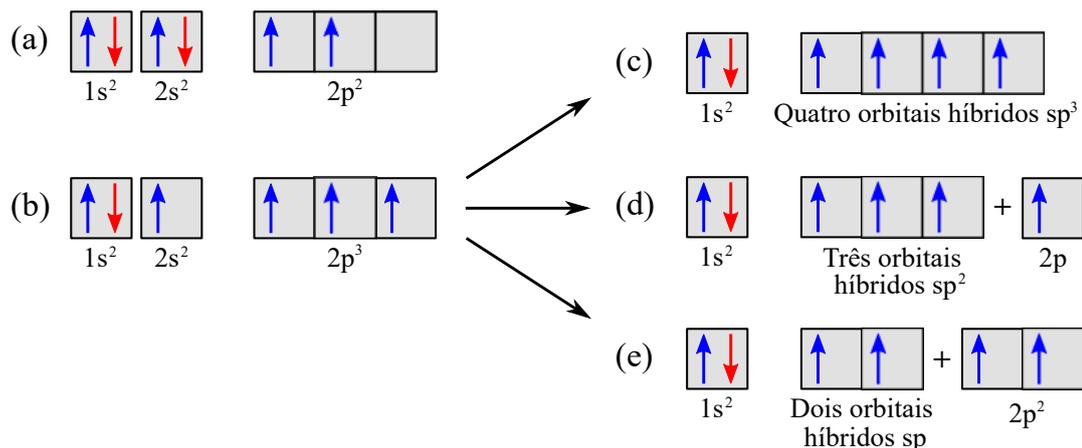


Figura 1.1: Representação esquemática da distribuição eletrônica do átomo de carbono no (a) estado fundamental, (b) estado excitado e as hibridizações (c) sp^3 ; (d) sp^2 ; e (e) sp . Esta Figura foi reproduzida a partir da Referência [1].

e ligação σ com quatro átomos de carbono primeiros vizinhos.

Outra possibilidade de hibridização consiste em misturar o orbital $2s$ com dois orbitais $2p$ resultando na formação de três orbitais sp^2 híbridos, cada qual preenchido com apenas um elétron, conforme é mostrado na Figura 1.1(d) [1]. O arranjo espacial dos orbitais sp^2 são otimizados para reduzir a repulsão coulombiana, de forma que as ligações apresentam uma distribuição espacial trigonal planar com ângulo de 120° entre si, como pode ser observado na Figura 1.2(b). O orbital p_z que não faz parte da hibridização forma um ângulo reto com o plano trigonal. Os orbitais híbridos sp^2 formam ligações simples σ com os orbitais dos átomos vizinhos, enquanto que o orbital p_z restante é responsável pelas ligações duplas, denominadas ligações π . O grafite é um exemplo de cristal tridimensional formado por átomos de carbono que apresentam orbitais com hibridização sp^2 . Cada átomo de carbono no grafite está conectado à outros três átomos de carbono por meio de fortes ligações covalentes σ que formam ângulos de 120° entre si e separados por uma distância de $1,42\text{\AA}$, formando estruturas planares que são ligadas por meio de fracas ligações π . As ligações π são mais fracas do que uma ligação σ pois não há sobreposição dos orbitais.

A última possibilidade de hibridização consiste em misturar o orbital $2s$ com um orbital $2p$, resultando na formação de dois orbitais híbridos sp , cada qual preenchido com um único elétron, conforme mostra a Figura 1.1(e). A hibridização sp consiste em uma estrutura com geometria linear em que as ligações formam entre si ângulos de 180° , enquanto que os dois orbitais p restantes não se misturam e formam ângulos retos entre si, veja a representação esquemática na Figura 1.2 (c) [1]. Nesta configuração os orbitais híbridos sp formam ligações σ com dois primeiros vizinhos e os orbitais p que não se misturam formam ligações π com átomos de carbono, dando origem às ligações triplas, sendo duas ligações π e uma ligação σ . Como exemplos de materiais que apresentam essa hibridização podemos citar o acetileno ($H - C \equiv C - H$). O átomo de carbono também apresenta a capacidade de formar cadeias unidimensionais, denominadas *carbino*, os quais podem se apresentar na forma de cadeias *Polyyne* ($-C \equiv C - C \equiv C -$) ou *Cumulene* ($= C = C = C = C =$) [2].

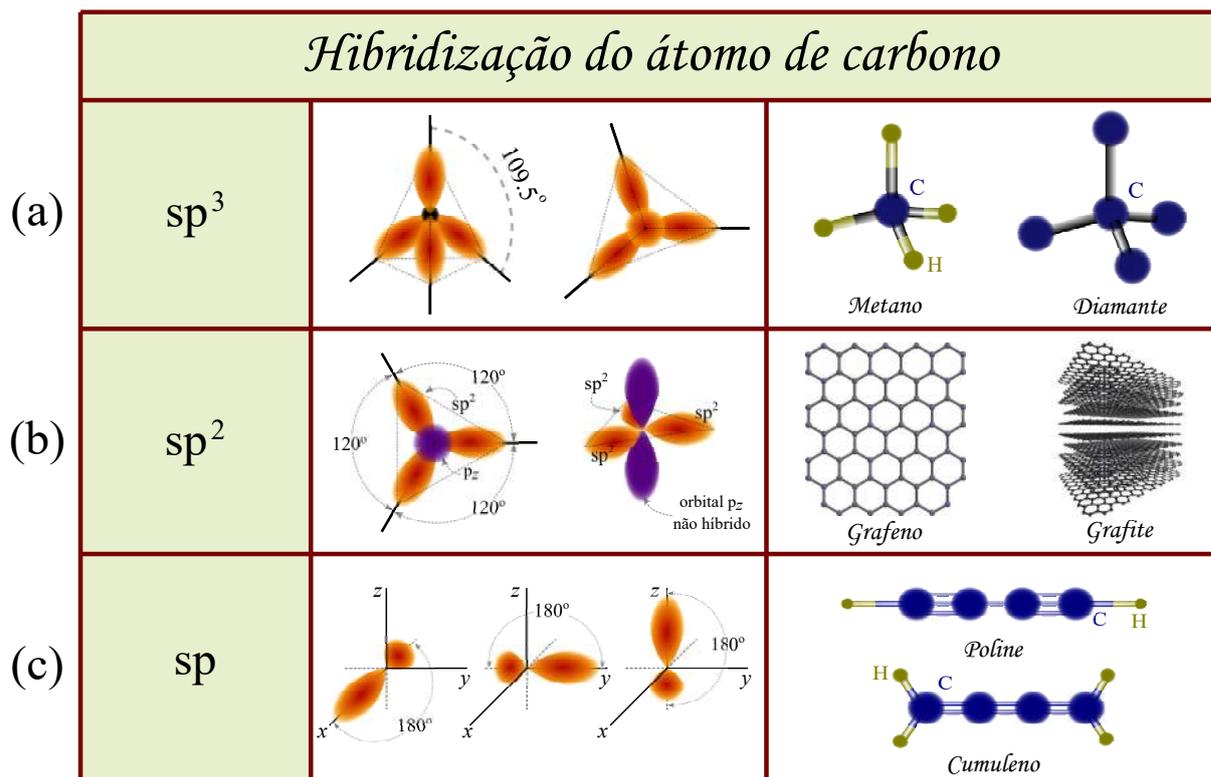


Figura 1.2: As hibridização do átomo de carbono. Na segunda coluna é mostrado a geometria espacial para cada tipo e a terceira coluna mostra estruturas conhecidas que representam esse tipo de distribuição.

As propriedades do diamante contam com altos valores de dureza, alta condutividade térmica, é um isolante elétrico e transparente para luz visível [3], enquanto que o grafite apresenta propriedades de um condutor térmico e elétrico, famoso lubrificante e refletor da luz visível [4]. Os ganhadores do prêmio Nobel em Física do ano de 2010, Geim e Novoselov [5], tiveram grande mérito na produção, isolamento, identificação e caracterização do grafeno por um método bastante simples para extrair e identificar amostras a partir do grafite. Eles e seus colaboradores mostraram que uma simples camada de grafite pode ser isolada e transferida para outro substrato e as caracterizações elétricas do grafeno podem ser feitas a partir de uma ou múltiplas camadas. O processo de obtenção dessa simples camada consistiu na desfoliação mecânica do grafite por meio de uma fita adesiva. A fita foi empregada de forma a grudar e desgrudar sobre uma lâmina de grafite repetidas vezes até se obter camadas bidimensionais do átomo de carbono, o grafeno. O grafeno em sua estrutura bidimensional é composto por átomos de carbono rearranjados periodicamente em uma rede infinita hexagonal, tipo *honeycomb* ou "favos de mel".

Em 1993, Sumio Iijima e Toshinari Ichihashi conseguiram sintetizar em laboratório estruturas ocas de carbono no formato cilíndrico, denominados de nanotubos de carbono (do inglês, *carbon nanotubes* - CNTs) [7, 8], um exemplo dessa estrutura é mostrada na Figura 1.3(d). O CNT é uma forma alotrópica de carbono caracterizada por uma nanoestrutura longa e oca em forma cilíndrica, com uma relação comprimento/diâmetro que pode atingir 10^8 [9]. As suas paredes são formadas por folhas de carbono com um átomo de espessura e enroladas em ângulos específicos

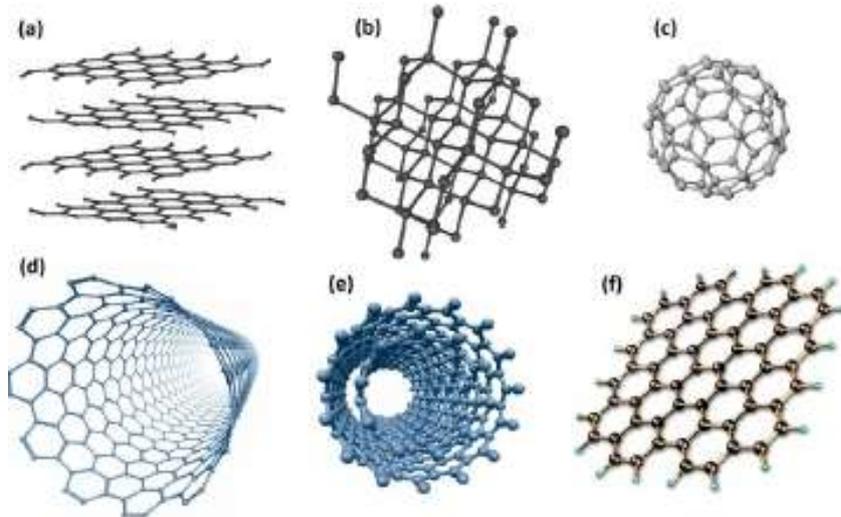


Figura 1.3: Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) Grafite; b) Diamante; c) Fulerenos; d) Nanotubo de carbono de parede simples; e) Nanotubo de carbono de parede múltipla; f) Grafeno. Figura retirada da Referência [6].

e discretos, Figura 1.4(b), descrita pelo vetor quiralidade¹ da seguinte forma [10],

$$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2, \quad (1.1)$$

na qual n e m são inteiros, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores da célula unitária da rede bidimensional formada pelas folhas de grafeno. Na Figura 1.4(a), θ é ângulo quiral que varia entre 0° e 30° . O valor de θ leva à três tipos possíveis de CNTs, definidos por *zig-zag* ($\theta = 0^\circ$), *armchair* ($\theta = 30^\circ$) e *chiral* ($0^\circ < \theta < 30^\circ$). Na Equação 1.1, os coeficientes na forma $(n, 0)$ definem uma estrutura *zig-zag*, (n, n) uma estrutura *armchair* e (n, m) a estrutura *chiral*. Cabe notar que a maneira como se recorta a folha do grafeno para formar o nanotubo tem muita influência em suas propriedades condutoras podendo ser isolante, semicondutor ou condutor [11]. Devido as suas propriedades mecânicas, condutividade elétrica e térmica, os CNTs apresentam uma grande variedades de aplicações científica e tecnológica, como por exemplo, em aditivos em materiais compósitos², peças de carros, materiais esportivos, dispositivos eletrônicos, entre outros [1].

A versatilidade das hibridizações do átomo de carbono, que levam à diferentes tipos de ligações covalentes, dando origem à sistemas definidos por estados de hibridização sp^3 , como ocorrem nas ligações químicas do metano e do diamante, e estados de hibridizações sp^2 como ocorrem em materiais como grafite e grafeno, é natural pensarmos na existência de estados poliméricos unidimensionais com hibridização sp . A primeira tentativa de sintetizar esse tipo de estrutura foi dada por Baeyer em 1885, por meio do desenvolvimento de uma teoria de deformação em que se postulou a impossibilidade de preparar um polímero de cadeia de carbono, intitulado

¹Quiralidade é um termo usado para definir um objeto que não pode ser sobreposto à sua imagem especular (espelho), ou seja, um quiral (*chiral*). Já um objeto aquiral a sua imagem especular pode ser sobreposta a sua imagem original.

²Os compósitos são formados pela união de outros materiais com o objetivo de se obter um produto de maior qualidade. A síntese de materiais compósitos se dá por misturar compostos de naturezas diferentes com o intuito de imprimir novas propriedades aos materiais.

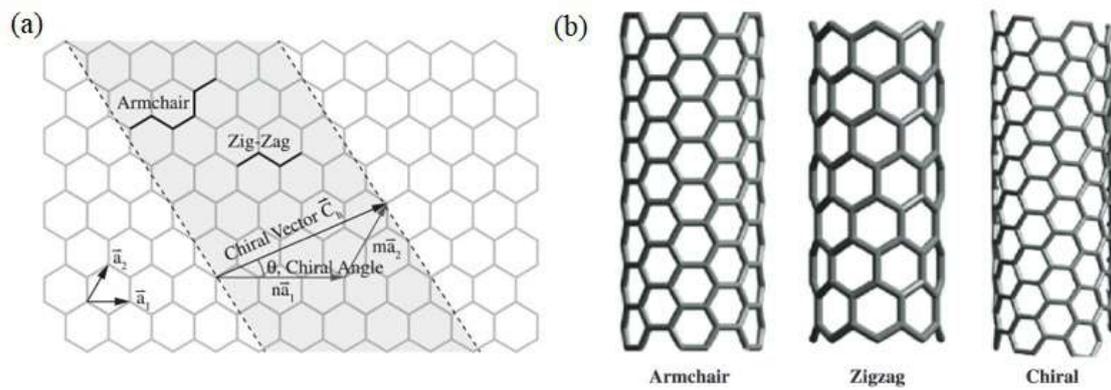


Figura 1.4: Representação esquemática da camada de grafeno para criar CNT conforme um ângulo *chiral* em (a) é possível definir em (b) três tipos diferentes de CNT. Figura retirada da Referência [12].

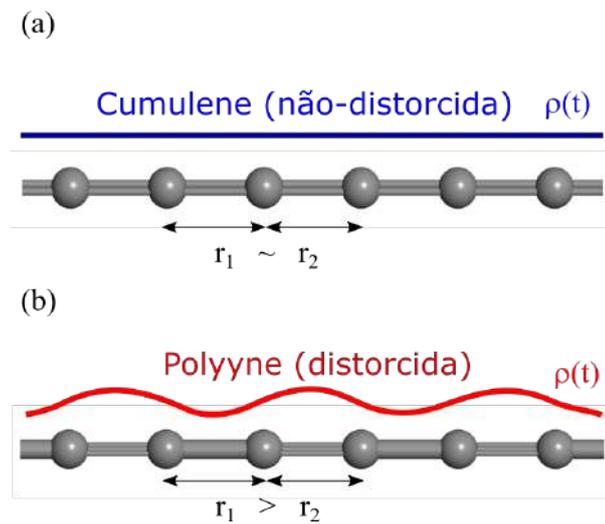


Figura 1.5: Representação das cadeias de carbono: (a) *cumulene* e (b) *polyynes*. Inclusive as suas respectivas distribuição eletrônica $\rho(t)$. Figura produzida a partir da Referência [16].

de "diamante explosivo" [13,14]. Essas cadeias, também chamadas de carbino (do inglês, *carbyne* ou *linear acetylenic carbon*), são arranjos de cadeia lineares de átomos de carbono, podendo ter dois casos para a configuração eletrônica: a primeira contendo ligações duplas, Figura 1.5(a), e a segunda contendo alternâncias entre ligações simples e triplas, Figura 1.5(b), chamadas *cumulene* e *polyynes*, respectivamente [2]. No primeiro caso, *cumulene*, as ligações duplas contínuas são constituídas por uma distribuição de ligações π , e este arranjo contribui para a condução de elétrons ao longo da cadeia, isto é, favorece o estado metálico. No segundo caso, *polyynes*, ocorre uma quebra da distribuição de ligações π , devido às ligações simples, dando ao material um caráter semiconductor. As cadeias unidimensionais de carbono são suscetíveis a distorção de Peierls [15], como ocorre no caso da *polyynes* que há um alongamento da distância das ligações entre carbono, conforme é mostrado na Figura 1.5(b).

Os sistemas unidimensionais metálicos foram previstas por Rudolfo Peierls para serem instável na temperatura absoluta [15]. Nesses metais é possível encontrar uma distorção da rede (chamada de distorção de Peierls) que abre uma lacuna de gap na estrutura eletrônica e cada energia

ganhada pela abertura do gap compensa a tensão induzida pela deformação [15, 17]. A medida que a temperatura aumenta, estados com energia acima do nível de Fermi começam a ficar populados por elétrons, e isto reduz o valor do gap de energia. Assim, distorções Peierls (PD - do inglês *Peierls distortion*) são estáveis apenas com temperatura abaixo da temperatura crítica, T_{PD} . Esta temperatura crítica é conhecida como temperatura de transição metal-semicondutor, e sua determinação é importante para entender a relação entre um possível estado supercondutor e uma PD [18]. A T_{PD} depende apenas da estrutura eletrônica do sistema, e não da energia térmica da rede [17]. Assim, as PD são características das dispersões fonônicas que dependem diretamente das vibrações da rede cristalina, entretanto, os fônons podem ter dependência de temperatura devido à anarmonicidade [19].

No ano de 2000, o prêmio nobel em Química conferido à Alan J. Heeger, Allan Mac Diarmid e Hideki Shirakawa pela descoberta e desenvolvimento de polímeros condutores de eletricidade, proporcionou um novo campo de pesquisa na fronteira entre Química e a Física da Matéria Condensada [20]. Este novo campo de pesquisa teve origem no estudo das propriedades magnéticas, elétricas e ópticas do poliacetileno, bem como a sua síntese e investigações fundamentais sobre sua estrutura eletrônica.

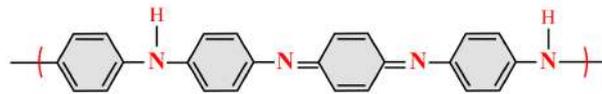


Figura 1.6: Estrutura molecular do polímero conjugado da PANI. Figura reproduzida a partir da Referência [20].

Posteriormente, outros polímeros condutores foram descobertos, tal como a polianilina (PANI), Figura 1.6, que é um polímero condutor da família dos polímeros flexíveis. Por volta de 1990, haviam poucos exemplos de polímeros que pudessem ser processados na forma metálica e ter amplo uso industrial, logo, a PANI foi a solução obtida para a fabricação de polímeros condutores a base de monômeros de baixo custo e que apresenta reação de polimerização direta mantendo alto rendimento e com boa estabilidade [20, 21].

Os materiais formados por carbono tem grande importância devido ao seu potencial para aplicações em (nano)ciência e (nano)tecnologia. Muitas pesquisas relacionadas com este tema foram Laureadas com Prêmios Nobel tanto na Física quanto na Química. Assim, motivado pelas grandes descobertas a partir de materiais a base de carbono, neste trabalho temos como objetivo estudar propriedades estruturais e eletrônicas de cadeias de carbono quasi-unidimensionais. O estudo é baseado em cálculos de primeiros princípios utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT). Os cálculos computacionais utilizam o método de ondas planas, pseudopotencial de norma conservada, aproximação da densidade local (LDA) e aproximação do gradiente generalizado (GGA).

Escopo da dissertação

O presente trabalho está dividido em quatro partes, sendo elas, a introdução, a fundamentação teórica, resultados e discussões e a conclusão. Neste capítulo introdutório foi feita uma breve

revisão literária, apresentando alótropos de carbonos, bem como a redução da dimensionalidade destes materiais que surgem devido à suas diferentes hibridizações. No Capítulo 2, Fundamentação Teórica, apresentamos o formalismo teórico utilizado dentro dos cálculos computacionais para a descrição das propriedades estruturas e eletrônicas de materiais: a Teoria do Funcional da Densidade; as aproximações para os potenciais de troca e correlação; o software utilizado no cálculos computacionais; os tipos de pseudopotenciais e conceitos auxiliares que contribuem na compreensão dos resultados. No Capítulo 3, Resultados e Discussões, apresentamos os detalhes computacionais utilizados na descrição das cadeias estudadas nesse trabalho; o estudo da convergência; as estruturas relaxadas obtidas pelo cálculo de otimização geométrica; as densidade de estados e as respectivas estruturas de bandas, bem como os orbitais moleculares de bandas próximas ao nível de Fermi. No Capítulo 4, Conclusão e Perspectivas, apresentamos os principais resultados obtidos sobre os sistemas investigados neste trabalho bem como as perspectivas para a continuidade do estudo de sistema de baixa dimensionalidade baseados em carbono.

Fundamentação teórica

Neste capítulo será apresentado o formalismo teórico para cálculo estrutural e eletrônico de materiais cristalinos. Os conceitos e técnicas serão mostrados para resolver um problema eletrônico de muitos corpos, a fim de estabelecer as bases para a discussão teórica sobre a Teoria do Funcional da Densidade. Este método é representado por um modelo Hamiltoniano que consiste da soma de todos os operadores de energia cinética e operadores de energia de interação presentes no sistema, ou seja, as energias cinéticas de todos os elétrons e núcleos de cada átomo do sistema e suas respectivas interações coulombianas. Inclusive, esse formalismo aborda três questões: a primeira, como relacionar as funções de onda de partícula única com a função de onda de muitos corpos; a segunda, quais equações satisfazem as funções de onda de partícula única; e terceira, como determinar a energia total do sistema [22]. Esta teoria teve um impacto enorme nos cálculos realistas das propriedades das moléculas e dos sólidos, e suas aplicações a diferentes problemas continuam a se expandir [23]. Os cálculos computacionais para encontrar a solução numérica do problema envolvendo muitos corpos, bem como aproximações teóricas a esse problema, são baseados nesse formalismo. Com a importância e sucesso da teoria, o seu principal desenvolvedor, W. Kohn compartilhou o prêmio Nobel de Química de 1998 com J. A. Pople [23–27]. As ideias essenciais da DFT será revisada no Capítulo 3 para o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de cadeias de carbono quasi-unidimensionais.

2.1 O problema eletrônico de muitos corpos

A equação de Schrödinger independente do tempo, não relativística, para um sistema formado por M núcleos, descritos pelas coordenadas $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M\}$ e N elétrons descritos pelas coordenadas $\mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ é dada por:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}), \quad (2.1)$$

sendo Ψ uma autofunção do operador Hamiltoniano \hat{H} e E o seu autovalor correspondente. O Hamiltoniano do sistema contendo as energias cinéticas e potenciais, na ausência de campos externos é representado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

na qual M_A é a massa nuclear, m_e é a massa do elétron, $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ são posições relativas entre núcleo-elétron, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. Os Laplacianos $\nabla_{\mathbf{R}_A}^2$ e $\nabla_{\mathbf{r}_i}^2$ envolvem diferenciação em relação as coordenadas do A -ésimo núcleo e i -ésimo elétron, respectivamente.

Na Equação 2.2, o primeiro e o segundo termo descrevem as energias cinética do elétron e do núcleo, respectivamente. A interação entre o elétron e o núcleo (atração colombiana) é dada pelo terceiro termo, na qual Z_A é o número atômico. A interação entre elétrons (repulsão) é dada pelo quarto termo, na qual e é a carga do elétron, enquanto que o quinto termo descreve a interação (repulsão) entre os núcleos. A Equação 2.2 envolve muito graus de liberdade, o que a torna difícil de ser resolvida analiticamente. Assim, é preciso impor algumas considerações, como a aproximação de Born-Oppenheimer [28].

Aproximação de Born-Oppenheimer

Essa aproximação explora o fato de que os núcleos são muito mais pesados do que os elétrons, consequentemente os elétrons se movimentam muito mais rápidos do que os núcleos. Assim, é considerado que os elétrons se movimentam em um campo de núcleo fixo, permitindo que a dinâmica dos elétrons e dos núcleos se desacoplem. Assim, na Equação 2.2 podemos desprezar o segundo termo e a repulsão entre os núcleos pode ser tratada como uma constante. Portanto, os termos restantes constituem um termo chamado de operador Hamiltoniano eletrônico, ao qual descreve o movimento de N elétrons em um campo de M pontos de núcleos, assim temos,

$$\hat{H}_{ele} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2.3)$$

na qual o segundo termo, a energia Coulombiana, é também chamado de potencial externo V_{ext} por Hohenberg e Kohn [29]. A solução do Hamiltoniano eletrônico é a função de onda eletrônica

Ψ_{ele} , Equação 2.4, e a energia total, Equação 2.5, será a soma da energia eletrônica mais o termo de repulsão nuclear constante, ou seja,

$$\widehat{H}_{ele}\Psi_{ele} = E_{ele}\Psi_{ele}, \quad (2.4)$$

e

$$E_{tot} = E_{ele} + E_{nuc}. \quad (2.5)$$

Considerando que o estado fundamental é não degenerado, a energia total do sistema é dada por:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi | \widehat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi(\mathbf{R}; \mathbf{r})^* \widehat{H} \Psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}) d\mathbf{R} d\mathbf{r} \\ &= \langle \Psi | \widehat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \widehat{V}_{int} | \Psi \rangle + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + E_{II}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

na qual o valor esperado do potencial externo foi explicitamente escrito como uma integral sobre a função densidade $\rho(\mathbf{r})$ e o termo final E_{II} é a interação eletrostática núcleo-núcleo, essencial no cálculo da energia total, contudo sendo apenas um termo aditivo clássico na teoria da estrutura eletrônica. A Equação 2.3 ainda é complicada de resolver devido a natureza dos elétrons e será preciso levar em conta duas propriedades importantes nesses cálculos. A primeira propriedade, chamada propriedade de troca, leva em consideração o termo de troca das posições de elétrons de mesmo spin devendo respeitar o princípio da exclusão de Pauli, que afirma que dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente. A segunda propriedade, chamada propriedade de correlação, leva em consideração a interação de cada elétron devido aos movimentos de outros elétrons do sistema. A Equação 2.3, levando em conta essas duas propriedades, pode ser simplificada se descrevermos o sistema como um conjunto de núcleos clássicos e partículas mecânicas quânticas únicas que descrevem o comportamento dos elétrons, ou seja, a aproximação de partícula única não-interagente. Essa aproximação estará inserida na contribuição feita por Kohn e Sham [29] que será explicada mais adiante.

A abordagem da mecânica quântica se baseia em especificar o potencial, resolver a equação de Schrödinger para obter a função de onda Ψ e calcular os observáveis tomando valores esperados dos operadores com essa função de onda. Um dos observáveis calculados dessa maneira é a densidade eletrônica

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_4 \dots \int d^3r_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.7)$$

que descreve a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons dentro do elemento de volume $d\mathbf{r}$. Diferente da função de onda, a densidade eletrônica é um observável e pode ser medida experimentalmente, por exemplo, em uma difração de raios X [24].

Muitos métodos para resolver a equação de Schrödinger do problema de muitos corpos foram desenvolvidos, como a teoria diagramática das perturbações na física, e a interação de configuração na química. Os sistemas que envolvem pequena quantidade de elétrons são mais fáceis de serem resolvidos, como por exemplo, o CO_2 que possui 22 elétrons. Nesse caso, encontrar a função de onda desse sistema envolverá três coordenadas para cada posição eletrônica, assim, a equação de Schrödinger torna-se um problema de 66 dimensões. Por outro lado, se o sistema for muito

grande, como por exemplo, um *nanocluster*¹ de Pb (82 elétrons por átomo) contendo 100 átomos, temos um problema contendo 8200 elétrons correlacionados em um problema eletrônico de 24600 dimensões. Claramente, resolver um sistema desse porte demorará muito mais tempo para ser resolvido do que o exemplo anterior pois há muitos graus de liberdade. Desse modo, para encontrar uma alternativa versátil foi se atentar na densidade eletrônica como a variável principal, pois ela é capaz de reduzir de $3N$ dimensões para apenas 3 (sem incluir o *spin*), e foi esse caminho abordado na Teoria do Funcional da Densidade.

2.2 A Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade ou *Density Functional Theory* (DFT) é uma teoria da mecânica quântica voltada na solução de sistemas de muitos corpos e está entre os métodos mais populares e versáteis em física da matéria condensada e química computacional. Historicamente, essa teoria nasceu com os manuscritos publicados por Hohenberg e Kohn em 1964 [29], partindo do pressuposto de que qualquer propriedade de um sistema de muitas partículas interagentes pode ser visto como um funcional² da densidade do estado fundamental. Na determinação das propriedades físicas do sistema, eles preocupavam-se em encontrar a função de onda, não mais como a variável principal, mas sim a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ como uma forma de obter a solução da equação de Schrödinger do estado fundamental. A energia total de um sistema cristalino constituído de muitas partículas pode ser obtida a partir da sua densidade eletrônica. Este método teórico tem por base dois teoremas fundamentais propostos por Hohenberg e Kohn. A formulação teórica da teoria do funcional da densidade pode ser encontrada em diversos livros e artigos encontrados na literatura [1, 22–27, 30, 31].

2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em 1964, P. Hohenberg e W. Kohn mostraram pela primeira vez que a densidade eletrônica pode ser tratada como uma variável e descrever todas as propriedades do sistema como funcionais únicos da densidade do estado fundamental. Os dois teoremas a seguir são fundamentais para a compreensão do DFT.

[Teorema I] Para qualquer sistema de partículas interagentes com um potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, esse potencial é determinado exclusivamente, exceto por uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

PROVA: Sendo a energia e a densidade em termos da função de onda de muitos corpos as Equações 2.6 e 2.7 respectivamente. Suponha que existem dois potenciais externos diferentes $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ e $V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$ que diferem por uma constante e que levam à mesma densidade do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$. Os dois potenciais externos levam a dois hamiltonianos diferentes, $\hat{H}^{(1)}$ e $\hat{H}^{(2)}$, que tem funções de onda de estado fundamental diferentes, $\Psi^{(1)}$ e $\Psi^{(2)}$, cuja hipótese é que tenham a mesma densidade de estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Desde que $\Psi^{(2)}$ não seja o estado fundamental de $\hat{H}^{(1)}$, podemos escrever que

¹Nanoclusters de metal consistem em um pequeno número de átomos, no máximo nas dezenas. Esses nanoclusters podem ser compostos de um único ou de vários elementos e geralmente medem menos de 2 nm.

²Funcional é uma função que tem como argumento uma outra função.

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (2.8)$$

Assumindo que o estado fundamental é não-degenerado, o ultimo termo da Equação 2.8 pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] \rho_0(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.9)$$

assim,

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] \rho_0(\mathbf{r}). \quad (2.10)$$

Por outro lado, se considerarmos $E^{(2)}$ exatamente da mesma maneira, encontraremos a mesma equação com os sobrescritos (1) e (2) trocados,

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) \right] \rho_0(\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

Somando as Equações 2.10 e 2.11, temos a seguinte desigualdade

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)},$$

que é absurda, logo, não pode haver dois potenciais externos diferentes, na qual a diferença entre eles é uma constante, que dá origem à mesma densidade de carga não-degenerada do estado fundamental. Destarte, a densidade eletrônica determina exclusivamente o potencial externo dentro de uma constante.

[Teorema II] Um funcional universal para a energia $E[\rho]$ em termos da densidade $\rho(\mathbf{r})$ pode ser definido, válido para qualquer potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Para qualquer $V_{ext}(\mathbf{r})$ específico, a energia exata do estado fundamental do sistema é o valor mínimo global desse funcional, e a densidade $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza o funcional é a densidade exata do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

PROVA: Pode ser facilmente provado quando se define cuidadosamente o significado de uma função da densidade e restringe o espaço das densidades. A prova original é restrita às densidades $\rho(\mathbf{r})$, "representáveis em V ", que são densidades do estado fundamental do Hamiltoniano de elétrons com algum potencial externo V_{ext} . E isso define um espaço de densidades possíveis dentro das quais podemos construir funcionais da densidade. Tendo especificado $\rho(\mathbf{r})$ é possível determinar todas as propriedades do sistema, como a anergia cinética, entre outros, então, cada uma dessas propriedades pode ser vista como um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, incluindo a energia funcional total

$$\begin{aligned} E_{HK}[\rho] &= T[\rho] + E_{int}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{II} \\ &\equiv F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{II}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

O funcional $F_{HK}[\rho]$ inclui todas as energias internas, cinética e potencial, da interação do sistema eletrônico,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{int}[\rho]. \quad (2.13)$$

Considerando um sistema com a densidade do estado fundamental $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ correspondendo a um potencial externo $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$. O funcional de Hohenberg-Kohn é igual ao valor esperado do hamiltoniano do estado fundamental, que possui a função de onda $\Psi^{(1)}$

$$E^{(1)} = E_{HK}[\rho^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (2.14)$$

Agora, considerando uma densidade diferente, $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$, que corresponde necessariamente a uma função de onda diferente $\Psi^{(2)}$. Temos que a energia $E^{(2)}$ é maior que $E^{(1)}$,

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}. \quad (2.15)$$

Então, a energia dada pela Equação 2.12 correspondente a densidade correta do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$, a qual é realmente o menor valor dessa expressão para qualquer outra densidade $\rho(\mathbf{r})$. Portanto, se for conhecido o funcional de Hohenberg-Kohn, e então por minimização da energia total do sistema, Equação 2.12, com relação às variações na função de densidade $\rho(\mathbf{r})$, é possível encontrar a densidade e energia exatas do estado fundamental, lembrando que o funcional determina apenas as propriedades do estado fundamental, logo, não fornece nenhuma idéia sobre os estados excitados do sistema.

2.3 Equação de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn-Sham introduziram a ideia de substituir o problema original de muitos corpos interagentes, Equação 2.2, por um problema auxiliar de partículas não-interagentes ou independentes [29]. Assim, tem-se o pressuposto de que existe um sistema não-interagente com uma densidade eletrônica do estado fundamental igual à densidade do sistema interagente, levando as equações de partículas independentes que podem ser consideradas exatamente solucionáveis com todos os termos de muitos corpos mais o funcional de troca-correlação da densidade. E resolvendo as equações, encontramos a densidade e energia do estado fundamental da interação original, com a precisão limitada apenas pela aproximação do funcional de troca-correlação.

A construção de Kohn-Sham [29] para esse sistema auxiliar se baseia em duas suposições:

1. A densidade exata do estado fundamental pode ser representada pela densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não-interagentes.
2. O Hamiltoniano auxiliar tem o operador cinético usual e um potencial local $V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})$ agindo sobre um elétron de spin σ no ponto \mathbf{r} .

O Hamiltoniano auxiliar é definido por

$$\hat{H}_{aux}^\sigma = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^\sigma(\mathbf{r}), \quad (2.16)$$

na qual são utilizadas as unidades atômicas de Hartree, $\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$, e o potencial $V^\sigma(\mathbf{r})$ não está especificado. As expressões devem ser aplicadas para todo $V^\sigma(\mathbf{r})$ em algum intervalo, para definir funcionais em um intervalo de densidades. Para um sistema de elétrons

independentes, $N = N^\uparrow + N^\downarrow$ sendo $N^{\uparrow(\downarrow)}$ o número de partículas de *spin up* (*down*), que obedecem a esse Hamiltoniano, o estado fundamental possui um elétron em cada um dos N^σ orbitais com os menores autovalores ϵ_i^σ do Hamiltoniano da Equação 2.16. A densidade do sistema auxiliar é dada pela soma dos quadrados dos orbitais para cada spin, ou seja,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \rho(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\phi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2. \quad (2.17)$$

A energia cinética de partícula independente é dada por

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \langle \phi_i^\sigma | \nabla^2 | \phi_i^\sigma \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \int d^3r |\nabla \phi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2, \quad (2.18)$$

e a energia de interação colombiana clássica da densidade eletrônica, também chamada de energia de Hartree, é dada por

$$E_{Hartree}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.19)$$

A abordagem de Kohn-Sham para um problema de muitos corpos é reescrever a expressão de Hohenberg-Kohn para a energia do estado fundamental funcional na forma

$$E_{KS} = T_s[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{Hartree}[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (2.20)$$

na qual $V_{ext}(\mathbf{r})$ é o potencial externo devido ao núcleo e quaisquer outros campos externos (independentes de spin). A energia cinética de partículas independentes T_s é dada explicitamente como uma função dos orbitais ϕ_i^σ ; no entanto, T_s para cada spin σ deve ser um funcional da densidade $\rho(\mathbf{r}, \sigma)$ pela aplicação dos argumentos de Hohenberg-Kohn aplicados ao Hamiltoniano de partículas independentes, Equação 2.16. As equações de Kohn-Sham a serem resolvidas para cada orbital ϕ_i^σ são descritas como

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}^\sigma(\mathbf{r}) \right] \phi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_i^\sigma \phi_i^\sigma(\mathbf{r}). \quad (2.21)$$

Todos os efeitos de troca e correlação de muitos corpos são agrupados na energia de correção de troca E_{XC} , a qual pode ser escrita em termos da função de Hohenberg-Kohn como

$$E_{XC}[\rho] = F_{HK}[\rho] - (T_s[\rho] + E_{Hartree}[\rho]), \quad (2.22)$$

ou na forma

$$E_{XC}[\rho] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[\rho] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[\rho], \quad (2.23)$$

na qual $[\rho]$ denota um funcional da densidade $\rho(\mathbf{r}, \sigma)$ que depende da posição \mathbf{r} e do spin σ . Pode-se observar que esta equação descreve $E_{XC}[\rho]$ em termos da diferença entre as energias cinéticas \hat{T} (energia cinética de um sistema de muitos corpos) e $T_s[\rho]$ (energia cinética de partícula independente) e da diferença entre as energias relacionadas com a interação coulombiana clássica $\langle \hat{V}_{int} \rangle$ e $E_{Hartree}[\rho]$. Se o funcional universal $E_{XC}[\rho]$ definido na Equação 2.23 fosse conhecido, então a energia exata do estado fundamental e a densidade do problema de elétrons

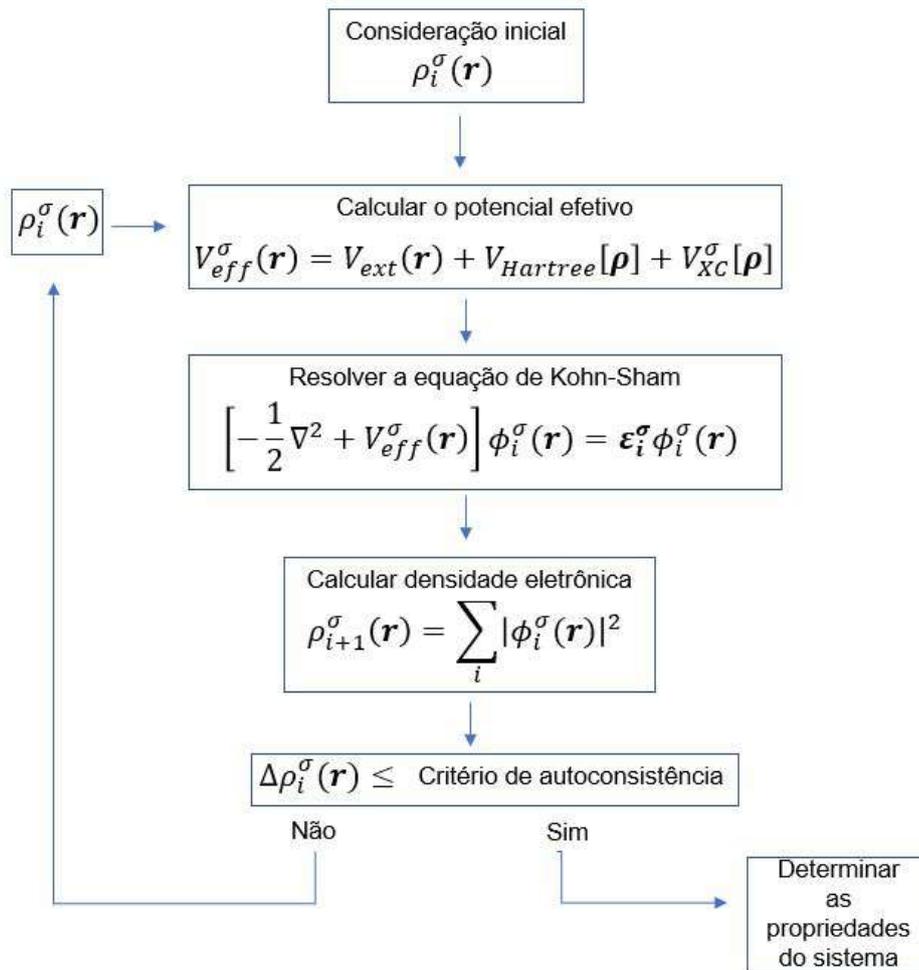


Figura 2.1: Fluxograma do cálculo auto-consistente para encontrar a solução da equação de Kohn-Sham.

de muitos corpos poderiam ser encontradas resolvendo as equações de Kohn-Sham para partículas independentes. Na medida que uma forma aproximada para $E_{XC}[\rho]$ descreve a energia de correção de troca e correlação, o método de Kohn-Sham fornece uma abordagem viável para calcular as propriedades do estado fundamental do sistema de elétrons de muitos corpos. A importância desse desenvolvimento da teoria do funcional da densidade, Walter Kohn dividiu igualmente o prêmio Nobel de Química de 1998 com John A. Pople por seu desenvolvimento de métodos computacionais em química quântica [32].

Esquema de Kohn-Sham

As equações de Kohn-Sham fornecem um caminho para se obter a densidade e energia do estado fundamental de um problema de muitos corpos usando método de partículas únicas. A solução desse problema deve ser obtida sob a condição de que o potencial efetivo e a densidade sejam consistentes conforme a Figura 2.1.

O primeiro passo é supor uma densidade eletrônica, o segundo passo é inserir essa densidade eletrônica dentro do Hamiltoniano e resolver as equações de Kohn-Sham 2.21, que compõe o

conjunto de equações, na qual há uma equação para cada elétron. O terceiro passo é obter um conjunto de funções de onda, e assim, calcula-se a nova densidade eletrônica. O quarto passo é comparar essa nova densidade com a densidade inicial, se for igual, é obtido o estado fundamental verdadeiro, se não, a última densidade eletrônica calculada se torna a consideração inicial. Quando se encontra o resultado final é possível achar os estados fundamentais iônicos, inclusive, é possível encontrar outras informações do sistema. Este ciclo é repetido até que a auto-consistência seja atingida, e a solução encontrada satisfaz tanto a equação de Schrödinger para o sistema não interagente como também uma descrição aproximada para o funcional densidade do sistema interagente.

2.4 Aproximação dos potenciais de troca e correlação

O funcional de energia pode ser dividido em duas partes principais, uma é conhecida e a outra não. A parte conhecida compõe basicamente todos os termos de energia que já vimos, a energia cinética e todas as energias potenciais relacionadas as interações colombianas. E a parte não conhecida é o funcional de troca e correlação que leva em conta todas as interações da mecânica quântica entre elétrons, logo, precisa ser tratada de forma aproximada. Entre as mais conhecidas estão a Aproximação da Densidade Local (LDA, do inglês: *Local Density Approximation*) [33, 34] e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, do inglês: *Generalized Gradient Approximation*) [35].

2.4.1 Aproximação de Densidade Local

Nessa aproximação, Kohn e Sham apontaram que os sólidos geralmente podem ser considerados próximos do limite do gás de elétrons homogêneo [36]. Esse sistema é restringido dentro de uma caixa tendo o potencial dos núcleos constante e considera a repulsão de Coulomb entre os elétrons. Na aproximação LDA o termo $E_{xc}[\rho]$ é dada por

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) (\varepsilon_X[\rho] + \varepsilon_C[\rho]), \quad (2.24)$$

na qual $E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação por elétron de um gás homogêneo de elétrons com densidade $\rho = \rho(\mathbf{r})$. A abordagem do gás homogêneo de elétrons consegue determinar apenas o termo de troca ε_X . Enquanto o termo de correlação ε_C pode ser determinado por meio de simulação de Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente proposto por Ceperley e Alder [33]. Os procedimentos computacionais foram parametrizados para ficarem mais práticos e simples por Perdew e Zunger [34] tendo essas energias em função do raio de Wigner ³ r_s de forma que ε_C e conseqüentemente V_{XC} possam ser obtidos para qualquer valor de ρ dado por

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3}. \quad (2.25)$$

³O raio de Wigner é definida como o raio da esfera ocupada em média por cada elétron: $\frac{V}{N} = \frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{\rho}$, onde N é o número de elétrons e V o volume da caixa.

Embora a densidade de elétrons nos materiais possa não se parecer com o gás de elétrons homogêneo, podemos usar esta aproximação para descrever a energia de troca e correlação nas regiões em que a densidade varia lentamente.

2.4.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

Uma outra aproximação que leva em conta as inclinações da densidade eletrônica é a Aproximação do Gradiente Generalizado. Esta aproximação é um refinamento do método LDA e baseia-se em expressar o funcional $E_{XC}[\rho]$ em termos do gradiente da densidade eletrônica da seguinte maneira:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d^3r, \quad (2.26)$$

na qual f é uma função em termos da densidade eletrônica e seu respectivo gradiente. Existem várias propostas para o funcional E_{XC}^{GGA} , dentre elas, uma bem conhecida é baseada no trabalho de Perdew-Burke-Erzenhof (PBE) [35].

2.5 Método das Ondas Planas

Como foi visto, um problema de muitas partículas interagentes pode ser resolvido por meio de aproximações que levam a descrição de um sistema de partícula única, ou seja, o problema se relaciona ao cálculo de autofunções e autovalores da equação de Schrödinger para um sistema de N elétrons, por meio das equações de Kohn-Sham com Hamiltoniano efetivo de um elétron, Equação 2.16. Assim é preciso superar duas dificuldades: *i.* uma função de onda deve ser calculada para cada um dos N elétrons do sistema; e, *ii.* como cada função de onda eletrônica se estende por todo o sistema o conjunto de bases necessário para expandir cada função de onda é grande. Ambas as dificuldades podem ser resolvidas executando os cálculos em sistemas periódicos (Apêndice A) e aplicando o teorema de Bloch (Apêndice B), às funções de onda eletrônicas.

Existem três abordagens básicas para o cálculo de estados eletrônicos de partículas independentes em materiais. Cada uma delas leva a maneiras instrutivas e complementares de entender a estrutura eletrônica, inclusive, algumas são mais apropriadas para uma variedade de problemas e fornece informações particularmente interessantes em seu campo de aplicação. Os três tipos de métodos são: o método de ondas planas ou *Plane Wave* (PW); ondas planas ortogonalizadas ou *Orthogonalized Plane-Wave* (OPW) [37]; e orbitais atômicos localizados ou *Localized Atomic Orbitals* (LAO) [38]. Neste trabalho, iremos descrever o método de ondas planas porque o pacote computacional escolhido utiliza essa abordagem em seus cálculos.

Para um sistema com simetria translacional, a formulação do teorema do Bloch parte do princípio de que o operador Hamiltoniano $\hat{H}(\mathbf{r})$ na posição \mathbf{r} se repete na posição $\mathbf{r} + \mathbf{R}$, sendo \mathbf{r} um vetor que define a posição do elétron e \mathbf{R} um vetor da rede direta, ou seja,

$$\hat{H}(\mathbf{r}) \equiv \hat{H}(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (2.27)$$

Podemos obter os autovalores a partir das autofunções $\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, as quais possuem a seguinte propriedade:

$$\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (2.28)$$

sendo que $u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R})$ e $\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ satisfaz a

$$\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (2.29)$$

Sendo que uma função de onda plana escrita na forma $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$, onde \mathbf{G} é um vetor de translação da rede recíproca, satisfaz o teorema de Bloch para o vetor de onda k , para um determinado estado eletrônico a função de onda pode ser expandida na forma

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.30)$$

e substituindo na equação de Schrödinger, em que o potencial $\hat{V}(\mathbf{r}) \equiv \hat{V}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ satisfaz a condição de periodicidade da rede, obtemos

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) \right] \left(\sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \right) = \varepsilon \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.31)$$

Multiplicando por $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ pela esquerda e integrando no espaço de uma célula unitária, obtemos

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + \varepsilon \right] C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} - \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = 0, \quad (2.32)$$

na qual $V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}$ é a componente de Fourier do potencial cristalino, dado por

$$V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = \int_v \hat{V}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} dv. \quad (2.33)$$

Os autovalores de energia que aparecem na Equação 2.32 são obtidos resolvendo a equação secular

$$\det \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + \varepsilon \right) \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} \right] = 0, \quad (2.34)$$

assim, os elementos de matriz do Hamiltoniano nesse método são dados em unidades atômicas por

$$H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}, \quad (2.35)$$

na qual

$$V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}^{nuc} + V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}^H + V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}^{XC}. \quad (2.36)$$

Na Equação 2.36 $V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}^{nuc}$ é a interação elétron-núcleo, $V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}^H$ é o termo de Hartree, $V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}^{XC}$ é o termo de troca e correlação. Uma boa aproximação para $V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}^{XC}$, ocorre se tivermos um número grande de ondas planas na expansão na Equação 2.30. O número de ondas planas usadas, Equação 2.30, é determinado pelo valor máximo da energia cinética escrita em termos de $|\mathbf{G}|^2$, na Equação 2.32. Esse valor máximo também é chamado de energia de corte, E_{cutoff} . Esse

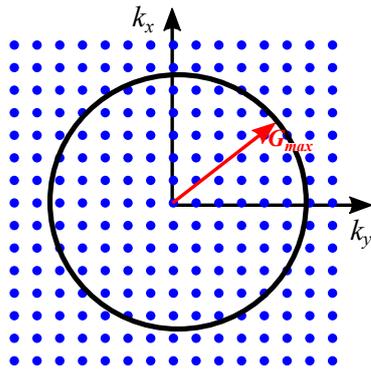


Figura 2.2: Representação esquemática do conceito de energia de corte.

parâmetro é um dos mais importantes em cálculos de ondas planas pois determina a precisão e o custo computacional. O teorema de Bloch afirma que as funções eletrônicas das ondas em cada ponto k podem ser expandidas em termos de um conjunto discreto de bases de ondas planas. Em princípio, é necessário um número infinito de ondas planas para essa expansão. Entretanto, os coeficientes, $C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$, para as ondas planas com pequenas energias cinéticas, $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$, são mais importantes do que aqueles com grandes energias cinéticas. Assim, conforme é mostrado na Figura 2.2, o conjunto de bases pode ser truncado para incluir apenas ondas planas que possuem energia cinética menor do que a energia de corte definido por G_{max} , sendo

$$E_{cutoff} = \frac{1}{2}G_{max}^2. \quad (2.37)$$

O truncamento da base definida em uma energia de corte finita é necessário em cálculos computacionais, uma vez que o limite infinito não é bem estabelecido numericamente. Esse truncamento levará a um erro na energia total calculada. Para reduzir a magnitude desse erro de forma sistemática, aumenta-se o valor da energia de corte, de forma que esse aumento seja inserido a medida que a convergência da energia total do sistema esteja dentro da tolerância requerida. A medida que a energia de corte aumenta maior será o custo computacional, dessa forma, é importante determinar qual é o melhor valor a ser utilizado. Na convergência da energia total do sistema também pode ser levado em consideração a diferença de energia, no entanto, esta converge mais rápido pois há o cancelamento de erros. A determinação da energia de corte é feita no estudo de convergência para cada sistema estudado.

2.6 Método do Pseudopotencial

Como visto na sessão anterior, o método de ondas planas requer um número muito grande de ondas planas para que se possa ter uma boa descrição dos estados eletrônicos de sistemas cristalinos. Desta forma, é importante que se tenha métodos aplicáveis e que possam reduzir a quantidade de ondas planas utilizadas sem haver perdas consideráveis na precisão do cálculo numérico. Em 1940, Herring [37] propôs um método denominado ondas planas ortogonalizadas (*Orthogonalized Plane Waves*: OPW) baseado em uma expansão envolvendo uma combinação linear de estados de caroço para poder reduzir o número de ondas planas usadas no cálculo computacional. A ideia básica do método consiste em ortogonalizar cada onda plana com as funções de estado de caroço. Entretanto, os termos da equação secular são complexos acarretando em

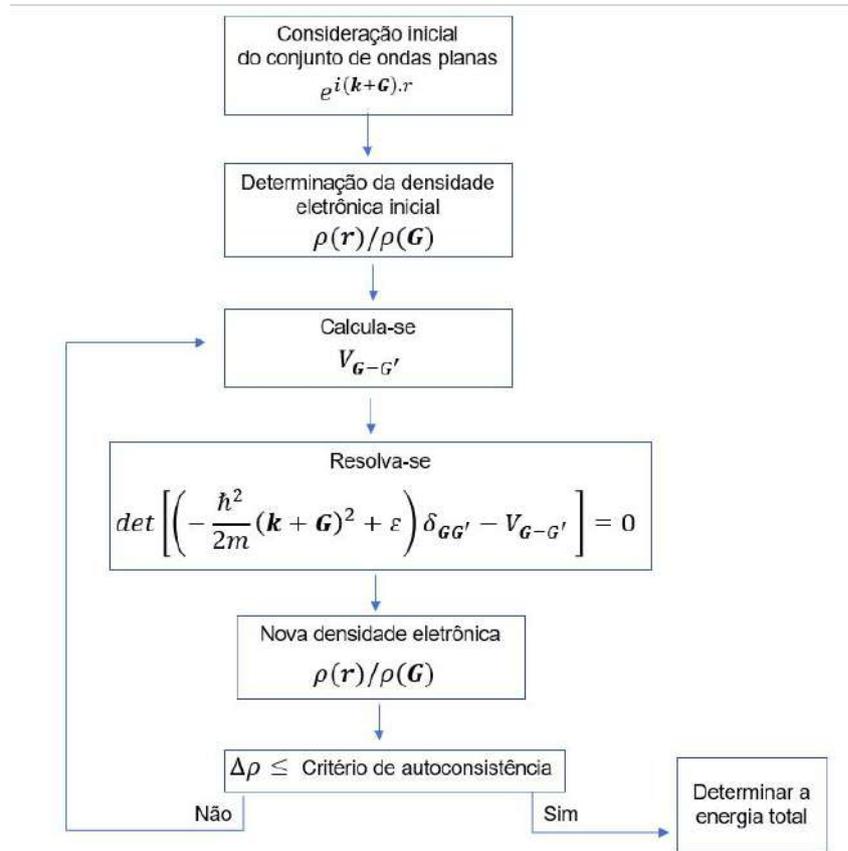


Figura 2.3: Fluxograma para a solução da equação de Schrödinger no método das ondas planas.

um cálculo mais trabalhoso. A partir do ano de 1959, uma maneira encontrada pelos cientistas Phillips e Kleinman [39]; Antoncik [40]; e Austin *et al* [41] para obter os mesmos autovalores da equação secular do método OPW e de uma forma mais sutil, foi aplicar o método de Pseudopotencial. Essa tentativa substitui os efeitos dos movimentos dos elétrons do caroço e seu potencial efetivo, de modo que a equação de Kohn-Sham tenha agora um potencial efetivo modificado no lugar do potencial coulombiano. Tendo em vista que apenas os elétrons de valência participam das ligações químicas, a separação dos estados de valência dos estados do caroço sugere uma possibilidade de executar cálculos de DFT em sistemas de muitos átomos, mantendo os elétrons do caroço como eles aparecem no átomo isolado. Dessa maneira, removendo a contribuição desses estados nas equações de Kohn-Sham haverá uma economia computacional nos cálculos, por exemplo, no caso do átomo de tungstênio, ao invés de tratar os 74 elétrons, preocupar-se-ia com apenas seis elétrons de valência. O procedimento para determinar o perfil do pseudopotencial pode ser descrito em quatro passos:

- i.* Calcula-se as funções de onda de Kohn-Sham na presença dos elétrons de caroço. Essas funções são denominadas pelo termo em inglês *all-electron wavefunction*, o qual representa que as funções aplicam todos os elétrons no cálculo;
- ii.* Determinar um raio de corte, r_c . Este raio define o limite da região onde a função de onda deve ser modificada. A região entre $0 < r < r_c$ corresponde a região de *pseudization region*;
- iii.* Dentro dessa região, substitua-se a *all-electron wavefunction* por uma função de onda mais

suave e sem nodos⁴, como por exemplo uma função polinomial simples; e

- iv.* A nova função é escolhida de modo a produzir a mesma densidade de elétrons que a função de todos os elétrons na região $0 < r < r_c$, inclusive, para corresponder ao seu valor e inclinação em $r = r_c$.

Em resumo, o método de pseudopotencial tem como objetivo satisfazer as seguintes condições: (a) para regiões em que $r > r_c$ o potencial modificado coincide com o potencial original de Kohn-Sham (do cálculo para equação de muitos elétrons); e (b) para $r < r_c$, o potencial é modificado de forma que a solução da equação Kohn-Sham produza precisamente a função da pseudo função de onda. O acréscimo das funções de ondas mais suaves nessas regiões eliminará os problemas conectados com os potenciais que possuem nodos nas funções de onda de todos os elétrons e a próxima questão será em como obter essas funções suaves diretamente resolvendo as equações de Kohn-Sham.

Tipos de pseudopotenciais

Na literatura existem várias métodos que constroem pseudopotenciais de elementos químicos para uso em códigos de cálculo de estrutura eletrônica, sendo eles empíricos ou *ab initio*, este último baseado no intuito de resolver as equações de Kohn-Sham. O segundo tipo é o mais utilizado em cálculos DFT, como por exemplo, o pseudopotencial de norma conservada (do inglês, *Norm-Conserving*), proposto por Zunger e Cohen [42], e o pseudopotencial ultra macio (do inglês, *Ultrasoft*), proposto por Valderbilt [43] e aprimorado por Blöchl [44]. Dada a escolha do pseudopotencial de interesse nos cálculos computacionais, o próximo passo será ajustar a energia de corte da expansão de ondas planas dado por E_{cutoff} . O valor desse ajuste será diferente para cada tipo de pseudopotencial e poderá ser obtido o melhor valor em um estudo de convergência para cada sistema estudado. Nos estudos deste trabalho foi utilizado o pseudopotencial de norma conservada tendo o esquema de Troullier e Martin [45] sugerido para melhorar as propriedades de convergência. Os potenciais de norma conservada no pacote computacional CASTEP [46] são gerados usando o esquema de otimização de energia cinética desenvolvido por Lin *et al.* [47] e Lee [48].

2.7 Bandas de energia

A maneira para caracterizar uma estrutura cristalina quanto a sua condutividade elétrica e térmica é através do conhecimento das bandas de energia do sistema. De uma forma qualitativa, quando combina-se dois estados fundamentais do átomo de hidrogênio dão origem a dois estados, um ligante e um anti-ligante. Se adicionarmos mais um elétron teríamos três níveis de energia, logo, a medida que se aumenta o número de elétrons haveriam infinitos níveis e dando origem a uma banda de energia. Os elétrons nos cristais são organizados em faixas de energia separadas por regiões nas quais não existem estados eletrônicos acessíveis. A região onde não existem estados eletrônicos acessíveis são denominadas de região de gap. Este gap separa duas bandas de energia com estados acessíveis para elétrons: banda de valência (BV) e a banda de condução

⁴Nodo é o ponto ao longo de uma onda estacionária que apresenta mínimo de amplitude.

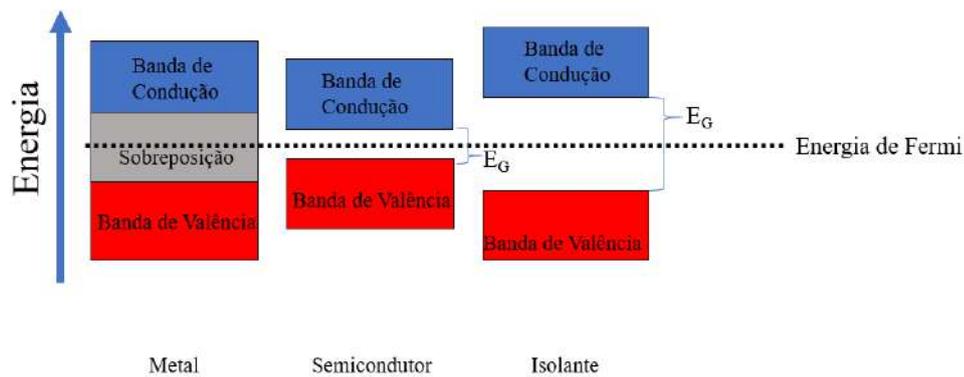


Figura 2.4: Diagramas de nível de energia para um metal, um semicondutor e um isolador. Os metais têm uma banda parcialmente ocupada (sombreada). Para semicondutores e isoladores, o nível de Fermi situa-se entre a banda de valência ocupada e a banda de condução desocupada. Figura reproduzida a partir da Referência [49].

(BC). Considerando a temperatura absoluta $T = 0\text{K}$, todos os estados acessíveis na banda de valência estão ocupados com elétrons, levando em consideração o princípio de exclusão de Pauli, enquanto que os estados acessíveis na banda de condução estão desocupados. A energia do último estado ocupado na banda de valência, à $T = 0\text{K}$ é denominado energia de Fermi, E_F . Uma quantidade de energia E_G representa a energia mínima necessária para excitar um elétron que ocupa um estado eletrônico no topo da BV até um estado eletrônico no mínimo da BC. Desta forma, o valor desta energia E_G pode definir se o material apresenta propriedades de um metal, de um semicondutor ou de um isolante, como é mostrado esquematicamente na Figura 2.4. A Tabela 2.1 mostra o gap de alguns óxidos e materiais semicondutores.

Tabela 2.1: Tabela com o gap de óxidos e materiais semicondutores.

Material	Gap (eV)
Silício (Si) [19]	1,17 (T = 0 K)
Germânio (Ge) [19]	0,75 (T = 0 K)
Carbono - Diamante (C) [19]	5,50 (T = 300 K)
Arsenato de Gálio (GaAs) [19]	1,40 (T = 300 K)
Dióxido de Silício (SiO ₂) [50]	9,10 (T = 0 K)
Fósforo Negro - <i>bulk</i> (P) [51]	0,33 (T = 300 K)
Dióxido de Titânio (TiO ₂) [52]	3,05 (T = 0 K)

2.8 Amostragem dos pontos k

Os estados eletrônicos são permitidos apenas para um conjunto discreto de pontos k e determinados pelas condições de contorno que se aplicam ao sólido *bulk*⁵ [53]. Esse conjunto de pontos k permitidos é proporcional ao volume do sólido. Em um sólido, o número infinito de elétrons é explicado por um número infinito de pontos k , e apenas um número finito de estados

⁵*bulk* significa a região de um corpo em que as suas propriedades físicas não são influenciadas por sua superfície.

eletrônicos é ocupado para cada ponto k . O teorema de Bloch altera o problema de calcular um número infinito de estados eletrônicos para um problema que envolve o cálculo de um número finito de funções de ondas eletrônicas para um número infinito de pontos k . Todos os estados ocupados para cada ponto k contribuem para o potencial eletrônico no sólido de forma que um número infinito de cálculos é necessário para se obter este potencial. Entretanto, as funções de ondas eletrônicas em pontos k muito próximos são idênticas, de forma que é possível representar as funções de ondas eletrônicas em uma região do espaço k por uma função de onda em um único ponto k . Dessa forma, os estados eletrônicos de um número finito de pontos k são imprescindíveis para calcular o potencial eletrônico e, logo, definir a energia total do sólido.

Métodos para cálculos do potencial eletrônico foram propostos e fornecem uma aproximação mais precisa do potencial eletrônico e da energia total para um isolante ou semicondutor, usando estados eletrônicos associados a um número pequeno de pontos k [54–57]. Um dos esquemas mais populares para construir os pontos k foi proposto por Monkhorst e Pack [56]. Este esquema foi posteriormente modificado para incluir sistemas hexagonais [58], o qual produz uma grade uniforme de pontos k ao longo dos três eixos no espaço recíproco.

O cálculo da energia total e do potencial eletrônico para sistemas metálicos é mais complicado em relação aos sistemas isolantes e semicondutores porque é necessário usar uma densidade maior de pontos k para definir a superfície de Fermi com precisão. Uma maior precisão em sistemas metálicos é importante pois as mudanças rápidas na estrutura eletrônica podem ocorrer ao longo da banda de energia próxima ao nível de Fermi. A precisão da energia total do sistema está relacionada à densidade de pontos k utilizada no cálculo computacional. Pode existir erro no valor da energia total e isso ocorre devido à uma baixa quantidade de pontos k utilizado no cálculo. Este erro pode ser reduzido aumentando a quantidade de pontos k acessíveis ao sistema. A qualidade dos resultados depende fortemente do número de pontos na grade de malha, assim como o método de geração dessa grade. Assim como o parâmetro da energia de corte, o aumento da malha de pontos k melhora a precisão do cálculo e aumenta o custo computacional, dessa maneira, é importante determinar a escolha de modo que a energia total do sistema esteja dentro da tolerância requerida.

2.9 Implementações computacionais para o cálculo de primeiros princípios

Método de primeiros princípios, ou cálculos *ab initio*, são amplamente usados na literatura para descrever propriedades físicas, estruturais, eletrônicas e ópticas de materiais cristalinos. O princípio básico tem origem no número atômico e nas posições espaciais que os átomos ocupam no material cristalino. A descrição teórica das propriedades físicas dos materiais obtidas pelo método podem então ser confrontadas com resultados experimentais, apresentando bons resultados de concordâncias em muitos aspectos, como por exemplo, em características espectroscópicas em isolantes e semicondutores.

Conforme já visto nas seções anteriores, encontrar a densidade eletrônica utilizando a Teoria do Funcional da Densidade implementada a uma ferramenta computacional exigirá um custo numérico de acordo com o número de átomos dentro da célula da simulação, logo, é importante escolher o software mais adequado. Entre os diversos pacotes computacionais com a abordagem

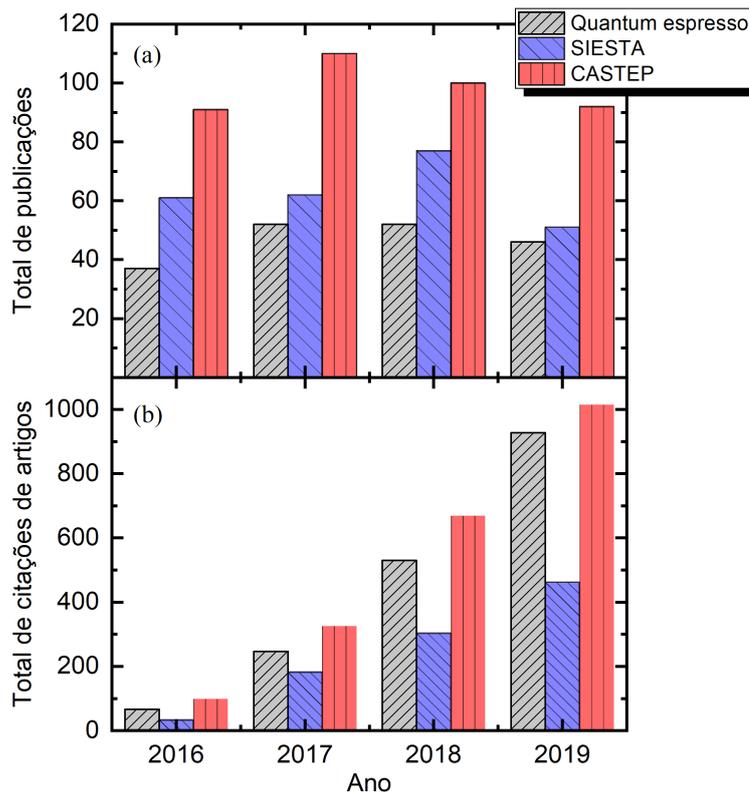


Figura 2.5: Gráfico comparativo dos pacotes computacionais em relação (a) ao total de publicações por ano e (b) ao total de citações por artigos por ano. O nome de cada pacote foi utilizado como palavra-chave na pesquisa. Dados retirados da *Web of Science* - Portal .periodicos. CAPES, no dia 06/04/2020.

da DFT, a escolha pode ser feita baseada na confiabilidade entre a precisão numérica e o tamanho do sistema. Existem diversos pacotes disponíveis, como por exemplo o Quantum Espresso (QE) [59, 60], o SIESTA [61, 62] e o CASTEP [46]. Dentre esses, foi escolhido o último pacote pois além de apresentar um ambiente gráfico com boa acessibilidade na plataforma do Windows, a Universidade Federal de Mato Grosso, por meio do seu Programa de Pós-graduação em Física possui uma licença deste pacote computacional. O pacote do Castep é amplamente utilizado por muitos grupos que desenvolvem pesquisas em ciências de materiais, como mostrado nas Figuras 2.5(a) e (b).

O CASTEP é um código computacional [46] para calcular as propriedades dos materiais a partir de primeiros princípios, e utiliza o DFT em seus cálculos. Este pacote calcula as propriedades eletrônicas de sólidos cristalinos, superfícies, moléculas, líquidos e materiais amorfos tendo como base o método de ondas planas. Inclusive, ele fornece otimização completa da geometria de célula variável, faz cálculos de dinâmica molecular, espectroscopia vibracional, propriedades dielétricas, densidade de estados, estrutura de bandas, entre outros. Ele faz parte do Materials Studio da BIOVIA que é um software para simulação e modelagem de materiais.

Resultados e Discussões

Neste trabalho, nós realizamos uma investigação teórica de sistemas baseados em cadeias quasi-unidimensionais compostas por anéis aromáticos intercalados por átomos de carbono. O formalismo teórico usado foi a Teoria do Funcional da Densidade implementado no código computacional CASTEP que faz parte da interface do *Materials Studio*. Os cálculos computacionais estão baseados no método de ondas planas, pseudopotencial de norma conservada, aproximação da densidade local (LDA-CA-PZ) e aproximação do gradiente generalizado (GGA-PBE). Estes métodos são usados para estudar as propriedades estruturais e eletrônicas de três tipos de variações das cadeias lineares de carbono, as quais denominamos: 1A1C, 2A2C-TRANS e 2A2C-CIS.

3.1 Descrição estrutural das cadeias de carbono quasi-unidimensionais

O estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de cadeias quasi-unidimensionais será feita com base em variações da estrutura da polianilina que levou ao prêmio Nobel de Química do ano de 2000. Essas variações consistem principalmente em substituir o átomo de nitrogênio por um átomo de carbono e completar a distribuição eletrônica com átomos de hidrogênios. Assim, os sistemas serão compostos por um átomo de carbono disposto entre os anéis aromáticos. Neste sistemas vamos estudar três conformações distintas:

- **1A1C**: consiste de uma célula com um anel aromático e um átomo de carbono. Esta unidade de repetição periódica é representada por uma estrutura de geometria tetragonal de parâmetros $a = 6\text{Å}$, $b = c = 15\text{Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, contendo 13 átomos por célula. Essa estrutura é mostrada na Figura 3.1;
- **2A2C-TRANS**: consiste de uma célula unitária com dois anéis aromáticos e dois átomos de carbono. Esta unidade de repetição periódica é representada por uma estrutura de geometria tetragonal de parâmetros $a = 12\text{Å}$, $b = c = 15\text{Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, contendo 26 átomos por célula, Figura 3.2. A repetição dessa célula após a otimização geométrica reproduz uma geometria de cadeia do tipo *zigzag*;
- **2A2C-CIS**: consiste de uma célula unitária com dois anéis aromáticos e dois átomos de carbono. Essa estrutura é semelhante à 2A2C-TRANS em relação ao tamanho e ao número de átomos da célula, no entanto, difere-se por um deslocamento do átomo de carbono central e os dois hidrogênios de $0,030\text{Å}$ na direção z , conforme mostra na Figura 3.2. A repetição da célula após a otimização geométrica reproduz uma geometria de cadeia do tipo *armchair*.

A diferença entre os sistemas 2A2C-TRANS e 2A2C-CIS está em sua geometria molecular, enquanto as nomenclaturas foram baseadas na mesma ideia adotada para as estruturas do polímero *polyacetylene* [20]. As cadeias quasi-unidimensionais foram criadas em uma supercélula, tendo o eixo x como a direção de crescimento da cadeia e os eixos y e z com tamanho grande o suficiente para evitar sobreposição de funções de ondas nessas direções. Os indicadores do eixo a , b e c nas Figuras 3.1 e 3.2 referem-se aos eixos x , y e z , respectivamente.

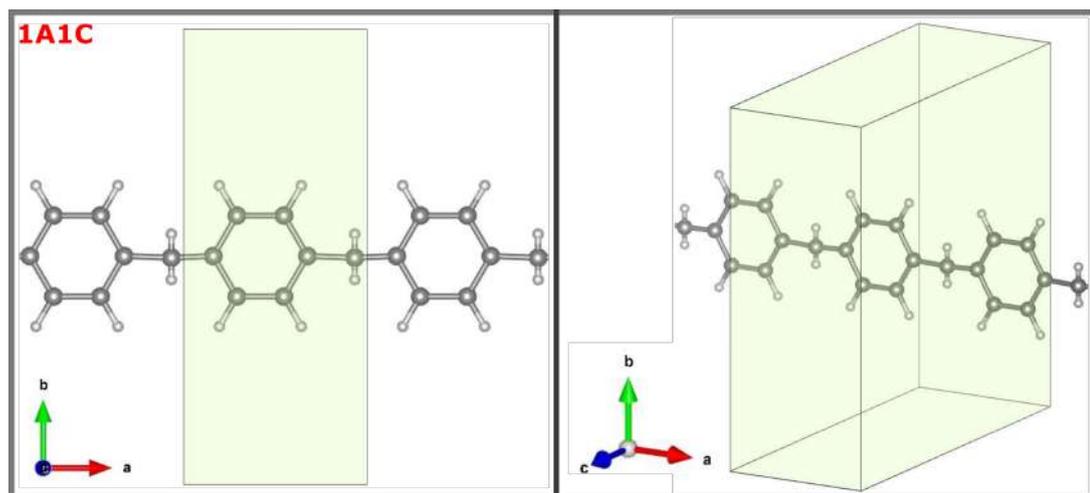


Figura 3.1: Estrutura **não otimizada** da conformação 1A1C contendo um anel aromático e um átomo de carbono por célula unitária em duas perspectivas diferentes.

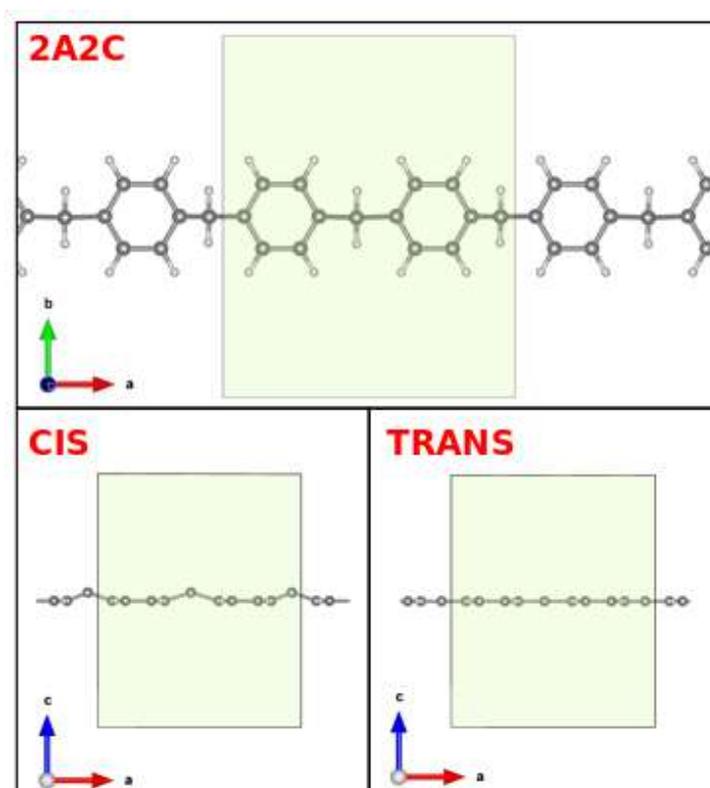


Figura 3.2: Estruturas **não otimizadas** das conformações 2A2C-CIS e 2A2C-TRANS contendo dois anéis aromáticos e dois átomos de carbono por célula.

3.1.1 Estudo da Convergência

A implementação do DFT requer aproximações importantes como a escolha do conjunto de bases; do funcional de troca e correlação; do tamanho da malha para integração da zona de Brillouin; e da energia de corte da expansão de ondas planas. Dentre essas aproximações, o

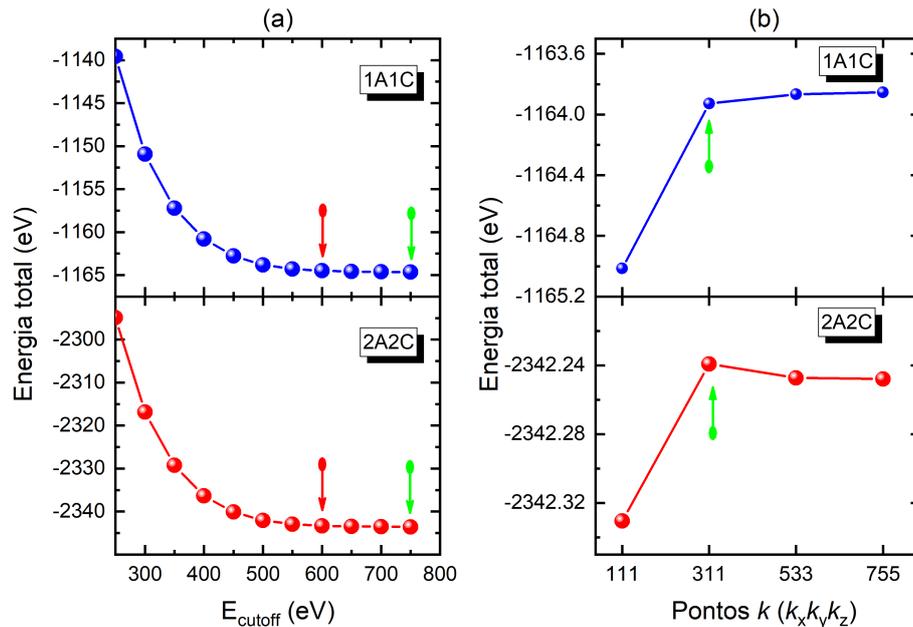


Figura 3.3: Convergência da energia total em função da energia de corte e da malha de pontos k .

tamanho da malha de pontos k e a energia de corte são parâmetros controláveis e estão fortemente ligados ao custo computacional dos cálculos. Em cálculos computacionais, utilizando funções de ondas planas, é importante determinar de forma apropriada a energia de corte das ondas planas e a malha de pontos k no espaço recíproco [63, 64]. Esses valores são obtidos por meio de um estudo de convergência da energia total do sistema com estes parâmetros. Após determinar o menor valor da energia de corte e da malha dos pontos k , para os quais a energia total do sistema apresenta convergência, é realizado o procedimento de otimização geométrica das estruturas. (No Apêndice C, esses procedimentos também foram aplicados em sistemas particulares, o grafite e o grafeno, com resultados bem estabelecidos na literatura a fim de fortalecer o aprendizado da ferramenta computacional.) O estudo da convergência dos parâmetros, a energia de corte de ondas planas e a malha dos pontos k , foram realizados variando estes parâmetros e analisando a convergência da energia total do sistema. No estudo da convergência desses dois parâmetros será escolhido ao longo deste estudo o menor valor do parâmetro que esta associado a convergência da energia total do sistema. A Figura 3.3 mostra o gráfico da convergência da energia total do sistema em função da energia de corte da função de onda e da malha de pontos k para os sistemas 1A1C e 2A2C. O cálculo foi feito usando o pseudopotencial norma conservada, com energia de corte variando entre 250 à 750 eV, com um intervalo de 50 eV. O valor da energia de corte para o qual a energia total apresenta uma variação desprezível é de 600 eV, conforme é apontado pela seta vermelha no gráfico.

No Castep é possível configurar um conjunto de parâmetros definido como qualidade do cálculo, o qual consiste em determinar um equilíbrio entre precisão e a velocidade com que os cálculos são executados e será mostrado na próxima seção. Este parâmetro pode ser configurado entre um intervalo que vai de qualidade baixa à qualidade ultra fina. Quando configurado para um cálculo usando qualidade ultra fina, a tolerância do cálculo autoconsistente é mais

rigorosa e permite obter resultados com um valor maior de amostragem de pontos k no espaço recíproco, aumentando, conseqüentemente, o número funções de onda. A energia de corte, que está relacionada à função de onda, depende do elemento químico que forma o sistema cristalino (ou molecular) a ser investigado pelo método de primeiros princípios. Um valor de referência para esta energia é fornecido no arquivo do pseudopotencial (disponível no banco de dados do programa para cada elemento químico da tabela periódica), e é usado como valor de referência para os cálculos de convergência de parâmetros no estudo de sistemas cristalinos e moleculares. A determinação da configuração de qualidade afetará os valores das tolerâncias de convergência como a otimização geométrica e o cálculo de constantes elásticas. A escolha da faixa ultra fina foi utilizada nos cálculos para os sistemas 1A1C e 2A2C, de forma que a energia de corte da função de onda é automaticamente configurada para 750 eV, como é apontada pela seta verde na Figura 3.3.

A malha dos pontos k , no Castep, é determinado pela ligação química e propriedades eletrônicas do sistema de simulação. A malha dos pontos k são gerados pelo esquema Monkhorst-Pack e essa grade criada é deslocada para que um dos pontos k fique no ponto Γ (malha 1x1x1). A contribuição do ponto Γ está ligado a quantidades físicas como a transição óptica, propriedades elásticas, entre outros. Para garantir a simetria em torno desse ponto, usa-se malha de pontos k ímpares. A determinação adequada desse parâmetro tem um papel importante na obtenção de resultados precisos.

Os pontos escolhidos para a grade Monkhorst-Pack foi de 3x1x1 para ambos os sistemas 1A1C e 2A2C. Essa grade representa uma variação no espaço recíproco de $\Delta x = 0,060 \text{ 1/\AA}$ e $\Delta y = \Delta z = 0,060 \text{ 1/\AA}$, para o sistema 1A1C, e $\Delta x = 0,033 \text{ 1/\AA}$ e $\Delta y = \Delta z = 0,060 \text{ 1/\AA}$, para o sistema 2A2C. Essa malha de pontos k escolhida é suficiente para descrever a estrutura de banda para os dois sistemas, uma vez que as diferenças da energia total em relação as malhas de pontos k posteriores são pequenas. A convergência da energia total em função dos pontos k foi realizada apenas para os sistemas 1A1C e 2A2C-TRANS. Os valores de convergência do sistema 2A2C-TRANS foram aplicados para o estudo do sistema 2A2C-CIS. O valor da energia total encontrado no sistema 2A2C é mais que o dobro do valor da energia total no sistema 1A1C, conforme pode ser observado, e isto se deve ao fato de que no sistema 2A2C a célula possuir o dobro do número de átomos em comparação com o sistema 1A1C.

3.2 Detalhes Computacionais

Os cálculos computacionais utilizando o CASTEP foram configurados em uma qualidade ultra fina. A importância de escolher uma boa qualidade dos cálculos está diretamente relacionada com o equilíbrio entre a precisão e a velocidade dos cálculos. A qualidade ultra fina apresenta os seguintes parâmetros de convergência:

- A tolerância de energia é feita por átomo.
- A tolerância do cálculo SCF (SCF, do inglês *Self-Consistent Field*) é de $5,00 \times 10^{-7}$ eV/átomo.
- Após o critério de convergência ser estabelecido é efetuado mais 3 janelas de convergência (SCF).

O estudo das propriedades estruturais foi configurado com os cálculos de otimização geométrica na qualidade ultra fina, ao qual é implementando no algoritmo BFGS (dos autores Broydon, Fletcher, Goldfarb e Shanno) [65], e apresentam as seguintes tolerâncias de convergência entre cada passo autoconsistente :

- Energia total de $5,00 \times 10^{-6}$ eV/átomo.
- Força máxima de $1,00 \times 10^{-2}$ eV/Å.
- *Stress*¹ máximo de $2,00 \times 10^{-2}$ GPa.
- Máximo deslocamento de $5,00 \times 10^{-4}$ Å.

Os cálculos foram realizados à temperatura absoluta, ou seja $T = 0$ K. Assim, os estados acima do nível de Fermi são estados desocupados e o estudo das propriedades eletrônicas dos sistemas 1A1C e 2A2C-TRANS (CIS) foi configurado para calcular 20 bandas de energias de estados desocupados na banda de condução. O Castep efetua os cálculos a partir de uma banda ocupada com menor energia até o estado desocupado mais energético, considerando o limite de bandas de condução definido previamente. O critério de convergência para os autovalores eletrônicos igual à $1,00 \times 10^{-5}$ eV. O cálculo da densidade de estados total (DOS) leva em consideração os estados de condução e valência considerando o limite de até 20 bandas acima do nível de Fermi. Este cálculo foi realizado utilizando o método de interpolação, descrito com um nível de precisão ultra fina (separação de pontos k de $0,04 \text{ \AA}^{-1}$), *broadening* de 0,05 e 200 pontos por eV. O critério de convergência para os autovalores eletrônicos durante o cálculo do DOS é de $1,00 \times 10^{-5}$ eV. O cálculo é finalizado quando todos os autovalores eletrônicos atingem um valor menor que os da iteração autoconsistente. O DOS tem a separação entre os pontos k vizinhos na grade Monkhorst-Pack [56] de $12 \times 8 \times 8$.

3.3 Estudo de propriedades estruturais e eletrônicas

Os seis átomos de carbono em um anel aromático (benzeno) formam um hexágono perfeito, no qual cada átomo de carbono tem um orbital de valência p_z , perpendicular ao plano, o qual dá origem as ligações π . Enquanto os orbitais de valência sp^2 que dão origem as ligações σ estão fortemente ligados aos átomos de carbono e hidrogênio vizinhos. As ligações π são mais fracas do que as ligações σ , conseqüentemente possuem estados com energias mais baixas e por isso estão presentes nas excitações eletrônicas de baixa energia. Uma vez que a presença do benzeno implica em uma formação planar, optamos por denominar as cadeias estudadas como estruturas quasi-unidimensionais.

Os cálculos da estrutura eletrônica em sólidos baseiam-se no uso de grupos de simetria, e essa é a principal diferença nos cálculos eletrônicos realizados em moléculas. Problemas envolvendo um cristal infinitamente grande pode ser representado por um cálculo de diversas cópias de um bloco finito, ao qual é chamado de célula unitária. O estudo de sistemas moleculares é descrito

¹Quando um corpo é submetido a uma força deformadora, uma força restauradora surge no corpo de mesma intensidade, porém sentido oposto a força deformadora, e essa força restaurada por unidade de área é conhecida como stress [$N.m^{-2}$ ou Pa].

em termos de estruturas periódicas criadas em caixas, denominadas supercélulas, e que contém a molécula que será estudada. Para tratarmos um sistema bidimensional, é necessário que a supercélula apresente uma região de vácuo suficientemente grande em uma determinada direção, para que não haja sobreposição das funções de onda entre supercélulas vizinhas. E para o sistema quasi-unidimensional, criamos uma supercélula com duas regiões de vácuo nas direções y e z , cujos valores dos parâmetros de rede b e c (sendo $b = c$) é igual à 3 vezes o valor do parâmetro de rede a na direção de crescimento da cadeia linear, conforme descrito anteriormente e mostrado nas Figuras 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1: Os parâmetros estruturais otimizados da supercelula para as cadeias quasi-unidimensionais de carbono.

Parâmetros	1A1C			2A2C-TRANS			2A2C-CIS		
	INICIAL	GGA	LDA	INICIAL	GGA	LDA	INICIAL	GGA	LDA
a (Å)	6,000	5,608	5,540	12,000	9,939	9,730	12,000	11,234	11,101
$b = c$ (Å)	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000
V (Å ³)	1350,000	1261,702	1246,402	2700,000	2236,375	2189,249	2700,000	2527,581	2497,735
Ângulo do carbono central com os hidrôgenios (°)	180,000	104,721	104,615	180,000	106,868	107,177	180,000	104,492	104,319
Comprimento da ligação do átomo de carbono central com os átomos de carbono vizinhos (Å)	1,548	1,527	1,506	1,548	1,521	1,499	1,627	1,529	1,507
Energia total (eV)		-1178,899	-1179,529		-2359,004	-2360,306		-2357,773	-2359,025

A otimização da geometria é um procedimento importante para a obtenção da estrutura com uma configuração mais estável, ou seja, para a obtenção de uma estrutura que mais próxima à estrutura real. Esse cálculo ajusta as coordenadas dos átomos e os parâmetros de rede da célula de forma que a energia total do sistema seja minimizada. O ajuste é feito baseado na redução da magnitude das forças e tensões calculadas até que se tornem menores do que as tolerâncias de convergência definidas.

No processo de otimização geométrica, mantemos fixos os parâmetros de rede b e c e os ângulos dos sistemas estudados, enquanto que o parâmetro de rede a , o qual corresponde a direção x de crescimento da cadeia, é deixado livre para o cálculo de otimização. Na Tabela 3.1 mostramos os resultados obtidos para o parâmetro de rede a otimizado através de cálculos usando aproximações de funcionais GGA e LDA. Todos os sistemas estudados tiveram o valor do parâmetro de rede a reduzido devido ao cálculo de otimização da geometria da estrutura cristalina. A otimização do sistema 1A1C, por meio do funcional GGA, alterou o parâmetro de rede a de um valor inicial $a = 6,000\text{Å}$ para o valor final $a = 5,608\text{Å}$, resultando em um volume igual a $1261,702\text{Å}^3$. O cálculo usando a aproximação LDA, gerou um parâmetro de rede $a = 5,534\text{Å}$ e volume igual a $1246,402\text{Å}^3$. No sistema 2A2C-TRANS, o cálculo usando o funcional GGA obteve o parâmetro de rede $a = 9,939\text{Å}$ e volume $2236,375\text{Å}^3$ e, usando o funcional LDA, o cálculo resultou em $a = 9,730\text{Å}$ e volume $2189,249\text{Å}^3$. O sistema 2A2C-CIS, otimizados usando o funcional GGA gerou um parâmetro de rede com valor de $a = 11,234\text{Å}$ e volume $2527,581\text{Å}^3$ e, para o funcional LDA, obteve $a = 11,101\text{Å}$ e volume $2497,735\text{Å}^3$. O átomo de carbono central no sistema 1A1C deslocou-se ao longo da direção z produzindo um ângulo de $129,646^\circ$ com os carbonos vizinhos, que estão no plano do anel, conforme pode ser observado na Figura 3.4. Com os átomos de hidrogênio, obtemos que o átomo de carbono faz um ângulo de $104,721^\circ$. O ângulo da ligação entre carbono central com os carbonos vizinhos é

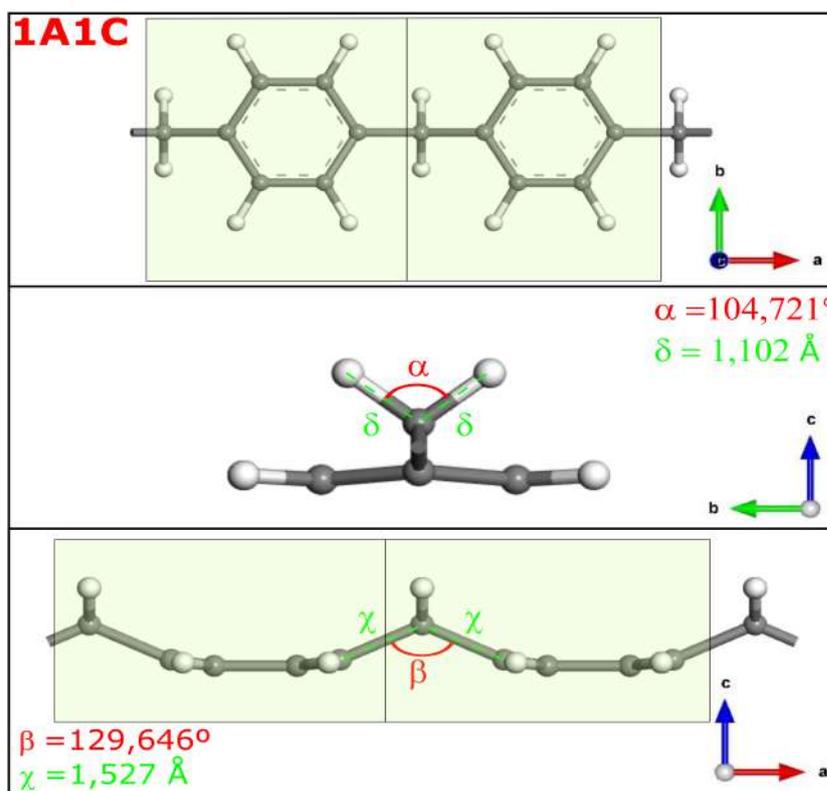


Figura 3.4: As posições atômicas do sistema 1A1C após o cálculo de otimização geométrica utilizando o funcional GGA.

próximo de 120° ao qual é o ângulo referente da hibridização sp^2 e o ângulo da ligação entre o carbono central com os hidrogênios é próximo de 109° ao qual é o ângulo referente da hibridização sp^3 . Em comparação com o ângulo das ligações de hidrogênios-oxigênio em uma molécula de água ($104,45^\circ$), nossos cálculos apresentaram uma diferença muito pequena do ângulo de ligação hidrogênios-carbono de aproximadamente 0,3%. Além disso, mediante o cálculo GGA obtivemos uma distância entre o átomo de carbono central e os átomos vizinhos nos anéis de benzeno de $0,021 \text{ \AA}$ maior do que o cálculo LDA.

As células das estruturas 1A1C e 2A2C-TRANS não otimizadas levam, por operação de translação, à estruturas com a mesma conformação periódica ao longo da direção x . Entretanto, com o cálculo de otimização, a estrutura 2A2C-TRANS apresenta coordenadas dos átomos diferentes das coordenadas dos átomos da estrutura 1A1C, como pode ser visto na Figura 3.5. Essa diferença se deve ao fato de que na célula da estrutura 2A2C-TRANS apresenta um número de átomos duas vezes maior que o número de átomos que contém a célula da estrutura 1A1C, conseqüentemente, com o aumento do número de átomos na célula o grau de liberdade das partículas, ou seja, o número de movimentos rígidos² possíveis e independentes que os átomos podem executar é alterado.

Conforme é mostrado na Figura 3.5, a conformação 2A2C-TRANS otimizada apresenta um ângulo de ligação entre o átomo de carbono central com os átomos de carbonos vizinhos pre-

²Movimentos rígidos são as transformações que preservam distância entre pontos, logo preservam a forma e o tamanho das figuras.

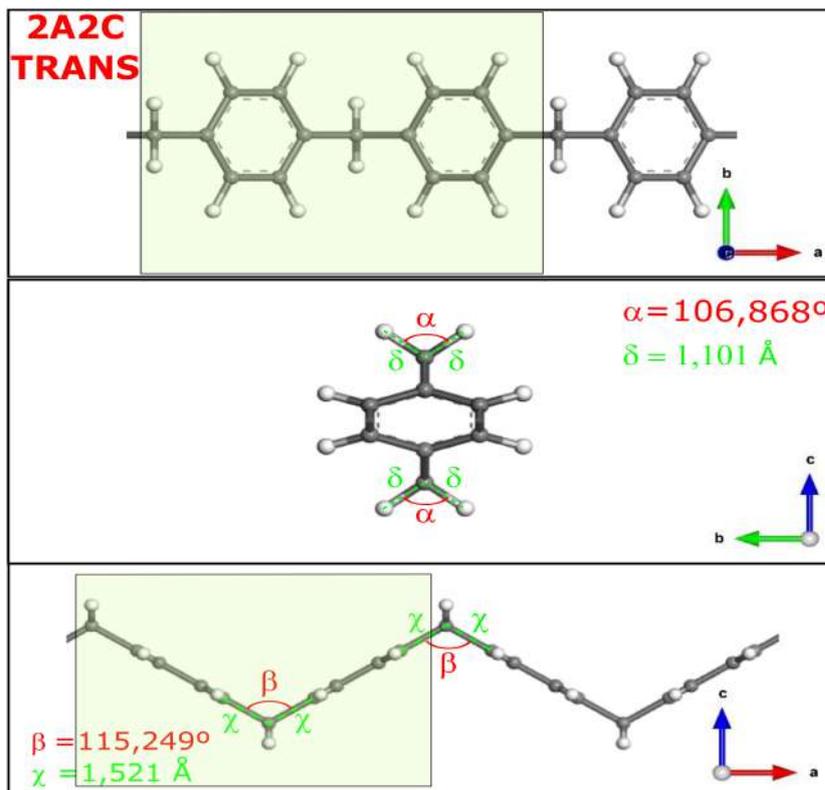


Figura 3.5: As posições atômicas do sistema 2A2C-TRANS após o cálculo de otimização geométrica utilizando o funcional GGA.

sentes nos anéis aromáticos de $115,249^\circ$, sendo $14,397^\circ$ menor em relação a conformação 1A1C otimizada. O ângulo entre o átomo de carbono e os átomos de hidrogênio foi de $106,868^\circ$, ao qual apresenta $2,147^\circ$ maior em relação a estrutura 1A1C. Por outro lado, a conformação 2A2C-CIS otimizada apresenta um ângulo entre a ligação do átomo de carbono central e os átomos de carbono vizinhos $0,119^\circ$ menor que o ângulo de ligação equivalente apresentado no sistema 1A1C, e $0,198^\circ$ menor para o ângulo de ligação entre o átomo de carbono central com os átomos de hidrogênio. Essas diferenças entre as conformações otimizadas 2A2C-CIS e 1A1C são pequenas, demonstrando serem estruturas equivalentes. O cálculo de otimização para o sistema 2A2C-CIS foi desenvolvido a partir de uma estrutura não otimizada considerando o átomo de carbono central deslocado de $0,03\text{Å}$ em uma direção perpendicular ao plano do anel aromático, ou seja, na direção de z . Esta conformação é mostrada na Figura 3.6. O cálculo da energia total obtida para a estrutura 2A2C-CIS apresenta um valor maior do que a energia total calculada para o sistema 2A2C-TRANS, como pode ser observado na Tabela 3.1. Dessa forma, a estrutura 2A2C-CIS representa um mínimo local de energia enquanto a estrutura 2A2C-TRANS representa um mínimo global.

Afim de confirmar os cálculos de otimização das células 2A2C, foram realizados também cálculos de otimização de uma célula contendo quatro átomos centrais de carbono e quatro anéis aromáticos, a qual chamamos de 4A4C. Os resultados obtidos a partir dos cálculos de otimização dos parâmetros para as estruturas 4A4C-TRANS e -CIS foram equivalentes aos parâmetros obtidos a partir dos cálculos de otimização das respectivas estruturas 2A2C-TRANS e -CIS,

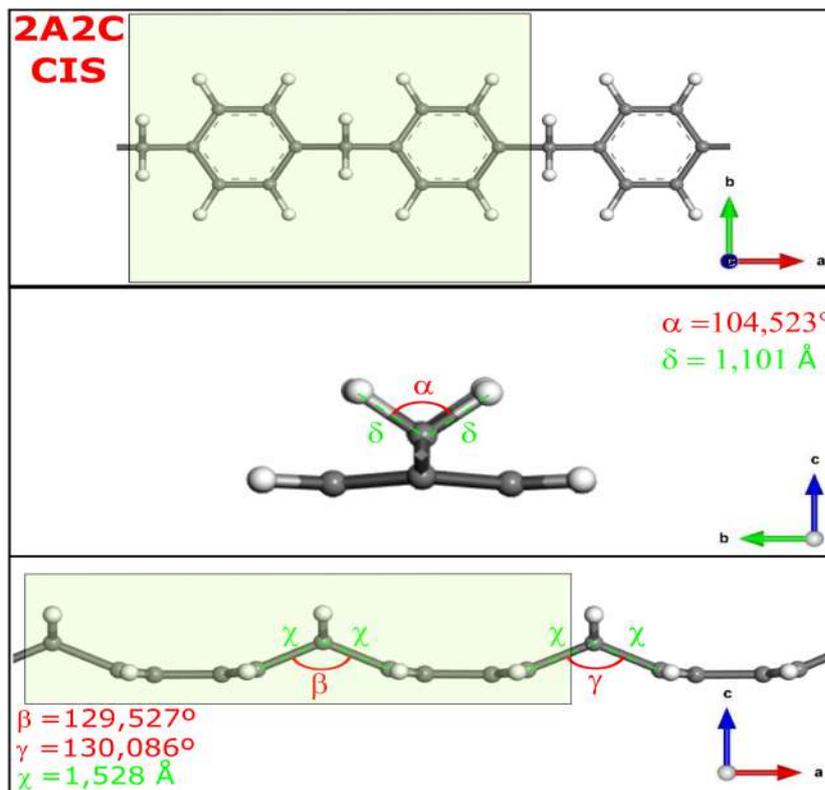


Figura 3.6: As posições atômicas do sistema 2A2C-CIS após o cálculo de otimização geométrica utilizando o funcional GGA.

conforme é mostrado na Figura 3.7 e 3.8, respectivamente.

Os cálculos das propriedades eletrônicas de estruturas cristalinas, baseado no método teórico de primeiros princípios, é realizado considerando que o sistema cristalino se encontra à temperatura absoluta, ou seja, zero Kelvin. Para estudos das propriedades eletrônicas de materiais semicondutores e isolantes, o Castep calcula as bandas de energia e as densidades de estados (DOS) destes sistemas e as bandas são transladadas para que o topo da banda de valência seja o nível de Fermi (E_F). As bandas de energias calculadas levam em consideração os caminhos de pontos-k [66] que são tomados a partir de pontos-k de alta-simetria na primeira zona de Brillouin, conforme é mostrado na Figura 3.9. A Tabela 3.2 mostra os pontos-k de simetria para a rede tetragonal. Esta figura ilustra a rede cristalina tetragonal e a rede equivalente do espaço recíproco, estrutura sombreada, contendo as direções de alta simetria, $\Gamma - Z - R - X - \Gamma - Y$, as quais foram escolhidas para descrever a estrutura de bandas eletrônicas dos sistemas 1A1C, 2A2C-CIS e 2A2C-TRANS. A densidade de estados total (DOS_{Tot} , do inglês *Total Density of States*) define os estados eletrônicos, ocupados e desocupados, por unidade de energia e o gráfico que representa a DOS_{Tot} é plotado em função da energia do sistema. Levando em consideração que os cálculos são efetuados à temperatura absoluta, todos os estados abaixo da energia de Fermi são ocupados por elétrons e descrevem os estados da banda de valência. Por outro lado, todos os estados com energia maior que a energia de Fermi são estados desocupados, e portanto, descrevem a banda condução do cristal. A medida que a temperatura aumenta, os estados de valência ganham energia térmica e podem passar a ocupar os estados de condução, e o nível de Fermi está então relacionado diretamente com o potencial químico. A estrutura de bandas

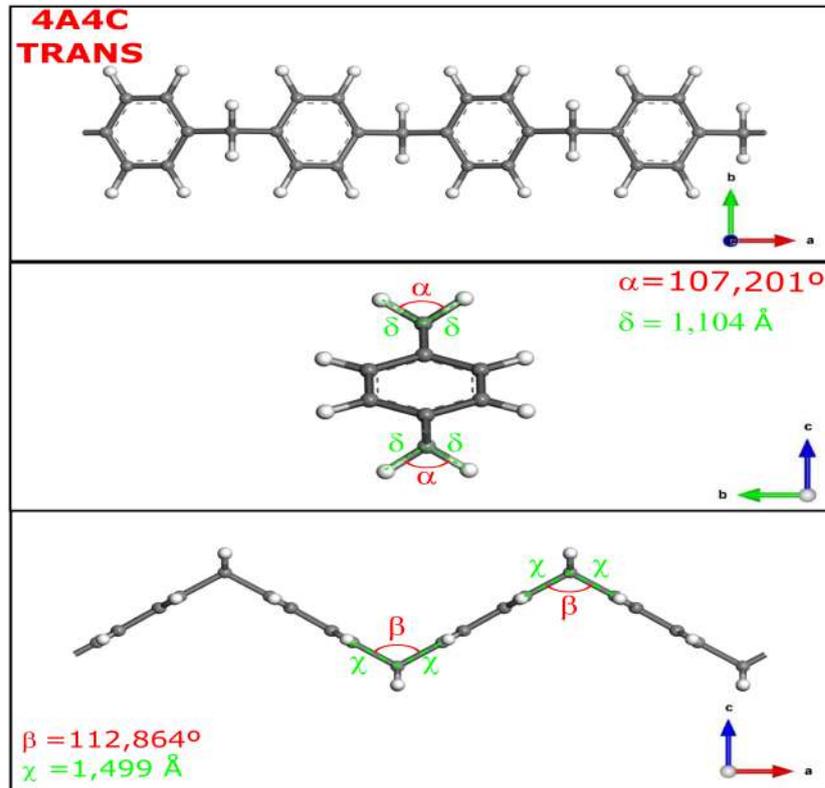


Figura 3.7: As posições atômicas do sistema 4A4C-TRANS após o cálculo de otimização geométrica utilizando o formalismo GGA.

Tabela 3.2: Os pontos k de simetria em coordenadas relativa para os vetores da rede recíproca para uma rede tetragonal.

CASTEP	b_x	b_y	b_z	Curtarolo [66]
Γ	0	0	0	Γ
Z	0	0	$\frac{1}{2}$	Z
R	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	A
X	0	$\frac{1}{2}$	0	X
Y	$\frac{1}{2}$	0	0	-

descreve a relação de dispersão dos elétrons, ou seja, representa a energia do elétron em função do vetor de onda. Na teoria dos sólidos é comum a descrição das propriedades eletrônicas dos materiais no espaço de momento, uma vez que essa representação facilita a descrição das propriedades dinâmicas dos elétrons na rede cristalina. O gráfico da estrutura de bandas descreve o comportamento da energia da nuvem eletrônica em função do vetor de onda k , e é representada ao longo de direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin.

A Figura 3.10 mostra a estrutura de bandas e a densidade de estados para o sistema 1A1C calculado a partir de parâmetros estruturais otimizados, conforme já foi descrito. Este sistema apresenta um gap direto no ponto Γ com energia igual a 4,185 eV calculado a partir de um funcional GGA e igual a 4,190 eV calculado a partir de do funcional LDA. O gap de energia corresponde ao intervalo de energia em eV medido entre o topo da banda de valência e o mínimo da banda de

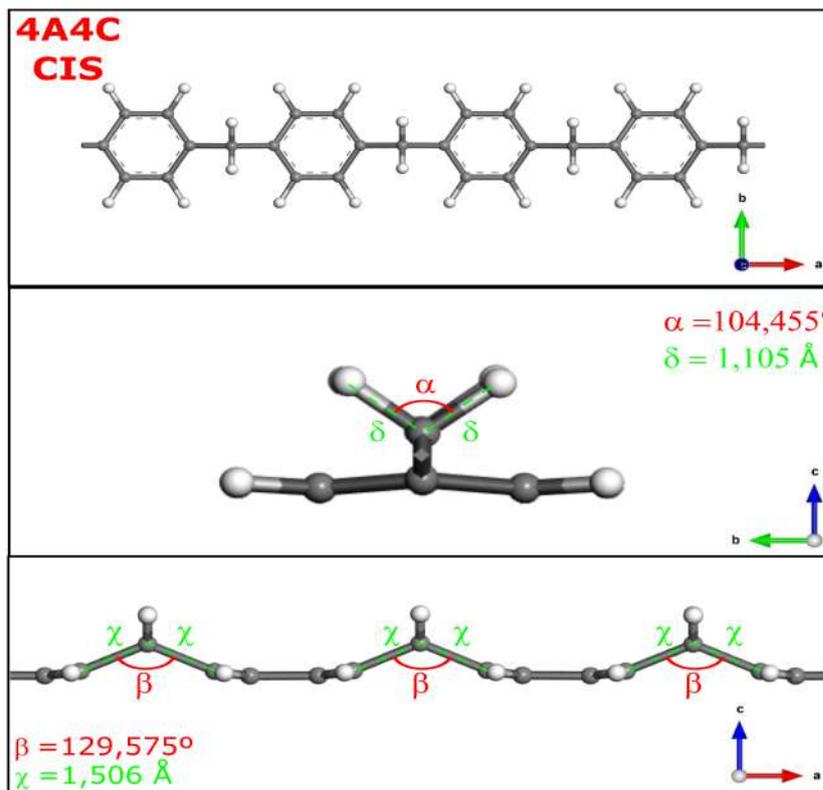


Figura 3.8: As posições atômicas do sistema 4A4C-CIS após o cálculo de otimização geométrica utilizando o formalismo GGA.

condução. Este resultado calculado para o gap de energia indica que o sistema 1A1C apresenta comportamento de um material isolante. Além disso, as bandas de energia ao longo do caminho de alta simetria ZR apresentam comportamento parecido com as bandas de energia no caminho ΓY . Este comportamento se deve ao fato de que o caminho ΓY ser paralelo ao caminho ZT, e esta ser a projeção do caminho ZR ao longo da direção k_x . Os caminhos de alta simetria da primeira zona de Brillouin, usados para calcular as propriedades eletrônicas, indicam os estados localizados, pois são estes que formam as bandas. Ao longo destes caminhos, os estados de energia não apresentam dispersão eletrônica, e estes estados são definidos como *flat bands*, sendo comportamentos característicos de estruturas moleculares com elétrons fortemente localizados. Estas *flat bands* podem ser melhores observadas na Figura 3.11 que representa uma ampliação da Figura 3.10 no intervalo de energia entre -1 a 5 eV. As bandas *flat bands* surgem devido não haver sobreposição de estados eletrônicos entre células vizinhas tanto na direção y quanto na direção z . Neste gráfico, da Figura 3.11, é possível observar que a densidade de estados eletrônicos da banda de valência apresenta valores diferentes de zero para energias acima do nível de Fermi. Este comportamento se deve ao método de interpolação usado para calcular a densidade de estados, o qual apresentou um pequeno erro computacional. A Figura 3.12 mostra a densidade de estados total para as estruturas 1A1C e 2A2C-CIS com os valores dividido por dois, uma vez que a estrutura 2A2C-CIS apresenta o dobro de elétrons em relação a estrutura 1A1C. Os resultados para ambas as estruturas estão sobrepostos, o que comprova que as estruturas 1A1C e 2A2C-CIS são equivalentes.

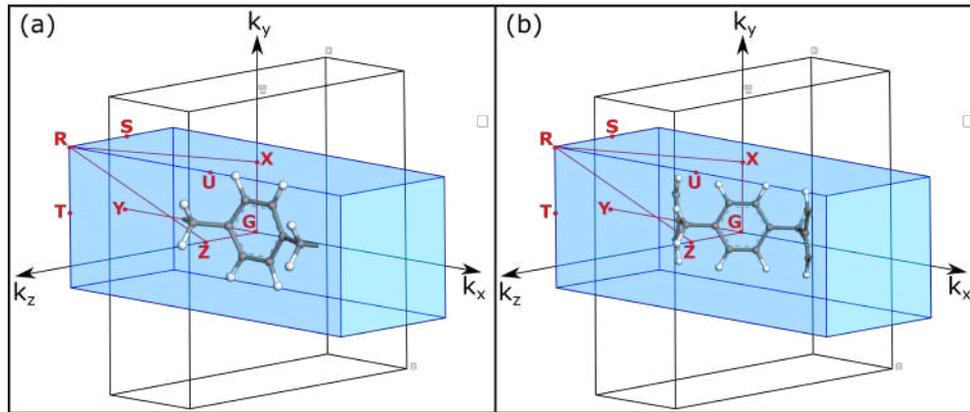


Figura 3.9: A primeira zona de Brillouin para as estruturas (a) 1A1C e (b) 2A2C-TRANS otimizadas. A caixa preta é representada no espaço direto enquanto a caixa azul é representada na zona recíproca.

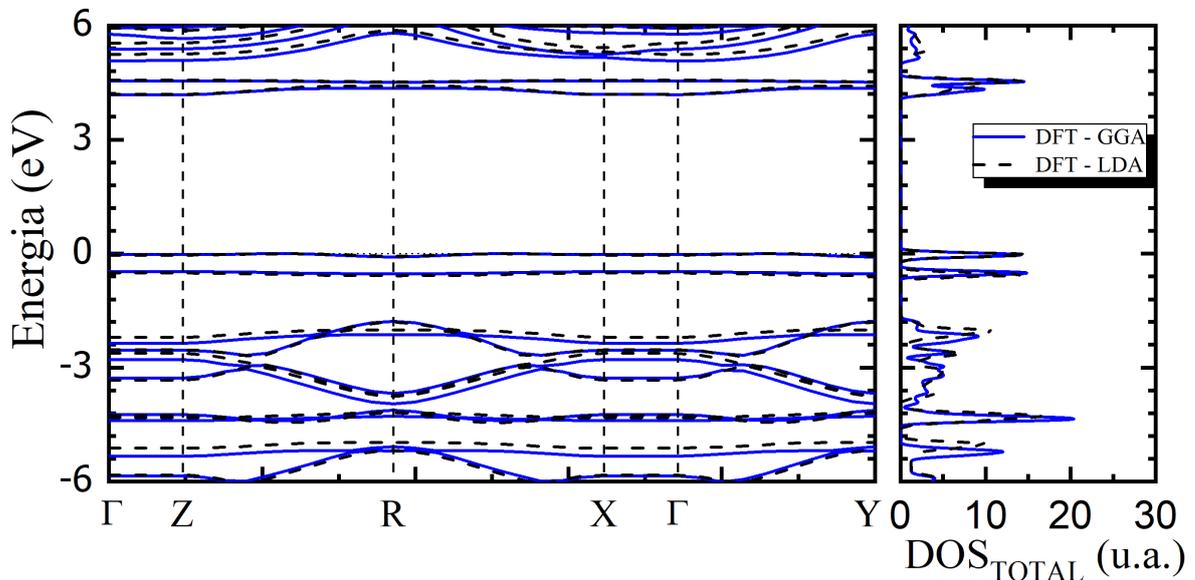


Figura 3.10: Estrutura de banda e densidade de estados da estrutura 1A1C otimizada.

A Figura 3.13 mostra a estrutura de bandas e a densidade de estados total para o sistema 2A2C-TRANS, calculado a partir de parâmetros estruturais otimizados. A densidade de estados foi calculada levando-se em consideração o número total de átomos da célula (14 átomos de carbono e 12 de hidrogênio), de forma que o cálculo da integral definida, levando-se em consideração o espectro de energia variando de menos infinito até a energia de Fermi, está relacionado com o número total de elétrons de valência presentes na célula. Conforme já mencionamos, o cálculo DFT é realizado à temperatura absoluta e todos os estados abaixo da energia de Fermi estão ocupados e todos os estados com energia acima do nível de Fermi estão desocupados. Por este motivo, o cálculo da integral pode ser considerado no limite de integração entre as energias vindo de menos infinito até o nível de Fermi. Na prática, o cálculo é efetuado numericamente de forma que o limite inferior de energia ("infinito") é considerando como sendo o menor valor de

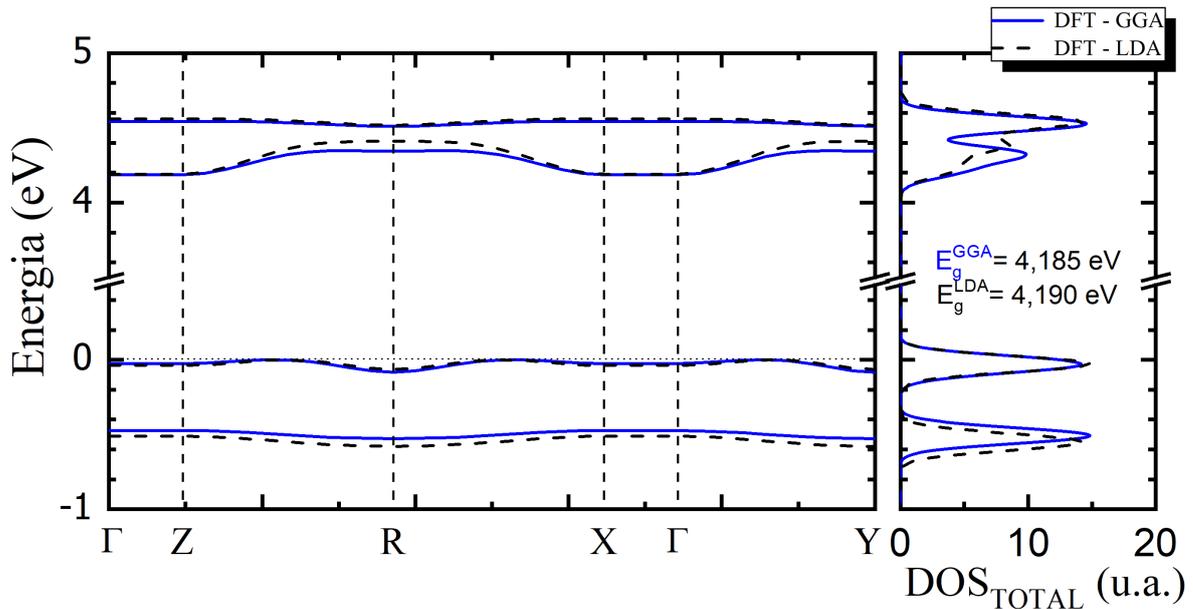


Figura 3.11: Estrutura de banda e densidade de estados da estrutura 1A1C otimizada próxima da energia de Fermi.

energia calculado para o sistema, que no caso do sistema 2A2C-TRANS é em torno de -17,676 eV. Conforme podemos observar no resultado da estrutura de bandas de energia, mostrado na Figura 3.13, a estrutura 2A2C apresenta um número maior de bandas de energia e isto se deve ao fato que neste sistema o número de átomos, e conseqüentemente o número de elétrons, nesta célula é maior. Este cálculo apresentou gap direto de energia, no ponto Γ , com valores iguais à 4,043 eV e 4,029 eV levando em consideração os funcionais GGA e LDA, respectivamente, como visto na Figura 3.14 que representa uma ampliação da Figura 3.13 no intervalo de energia entre -1 a 5 eV. Este valor da energia do gap é característico de materiais isolantes. Os caminhos de alta simetria da primeira zona de Brillouin usados para gerar os resultados da estruturas de banda de energias apresentados nas Figuras 3.13 e 3.14 é igual ao que foi usado no cálculo da estrutura de bandas de energias do sistema 1A1C.

Recentemente, Craco e Carara [67] investigaram mudanças na estrutura eletrônica e diferenciação orbital induzida por tensão de átomos de carbono dispostos em uma cadeia unidimensional de carbono-benzeno. Com base em cálculos GGA e GGA + DMFT, implementado no SIESTA, eles mostraram que mesmo em uma geometria relativamente simples, uma variedade de efeitos complexos de muitas partículas, incluindo o estado coerente responsável por ressonâncias de quasipartículas de Kondo é realizada em sistemas de banda larga. Em comparação com o sistema 1A1C investigada neste trabalho, o sistema proposto por Craco e Carara apresenta um átomo de hidrogênio a menos ligado ao átomo de carbono central, levando a diferenças significativas nas propriedades estruturais e eletrônicas destes sistemas.

Nas Figuras 3.15 e 3.16 são mostrados três orbitais moleculares mais próximo do nível de Fermi das estruturas 1A1C e 2A2C-TRANS, respectivamente. Estes orbitais estão relacionados com as bandas de energia mostradas nas Figuras 3.11 e 3.14, respectivamente, cujo valores de energia são menores que a energia de Fermi. As energias de Fermi dos resultados que descrevem

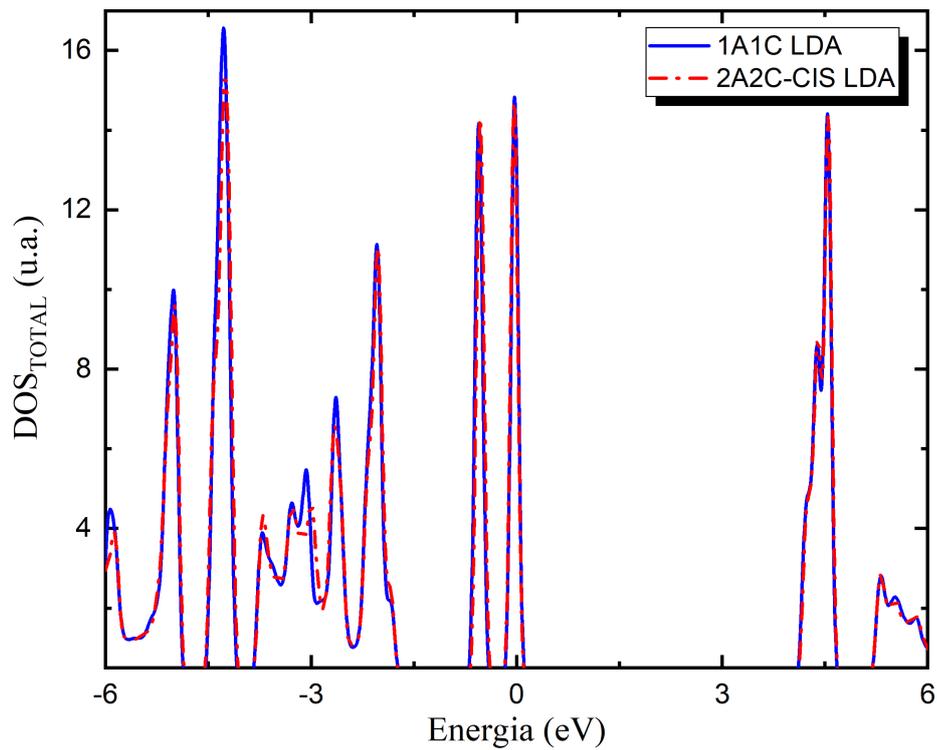


Figura 3.12: Densidade de estados da estrutura 1A1C e da estrutura 2A2C-CIS utilizando o funcional LDA.

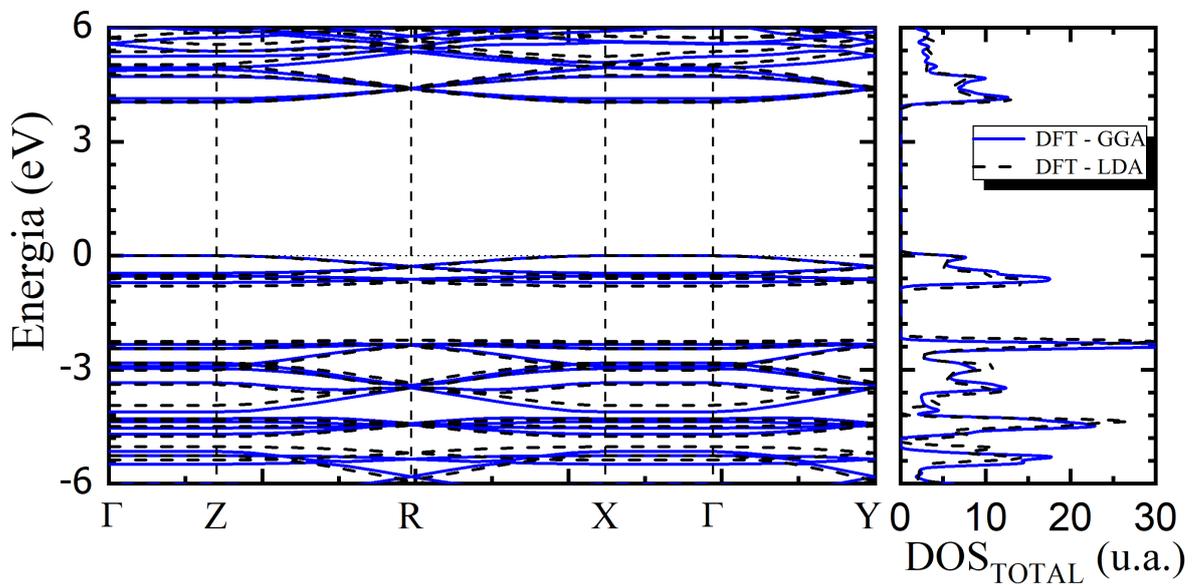


Figura 3.13: Estrutura de banda e densidade de estados da estrutura 2A2C-TRANS otimizada.

as bandas de energia apresentadas nesta dissertação foram deslocadas para o valor $E_F = 0$ eV. Na Figura 3.11 foram apresentados apenas duas bandas com energias menores que E_F enquanto que na Figura 3.14 foram apresentados quatro bandas com energias menores que E_F , ambas as

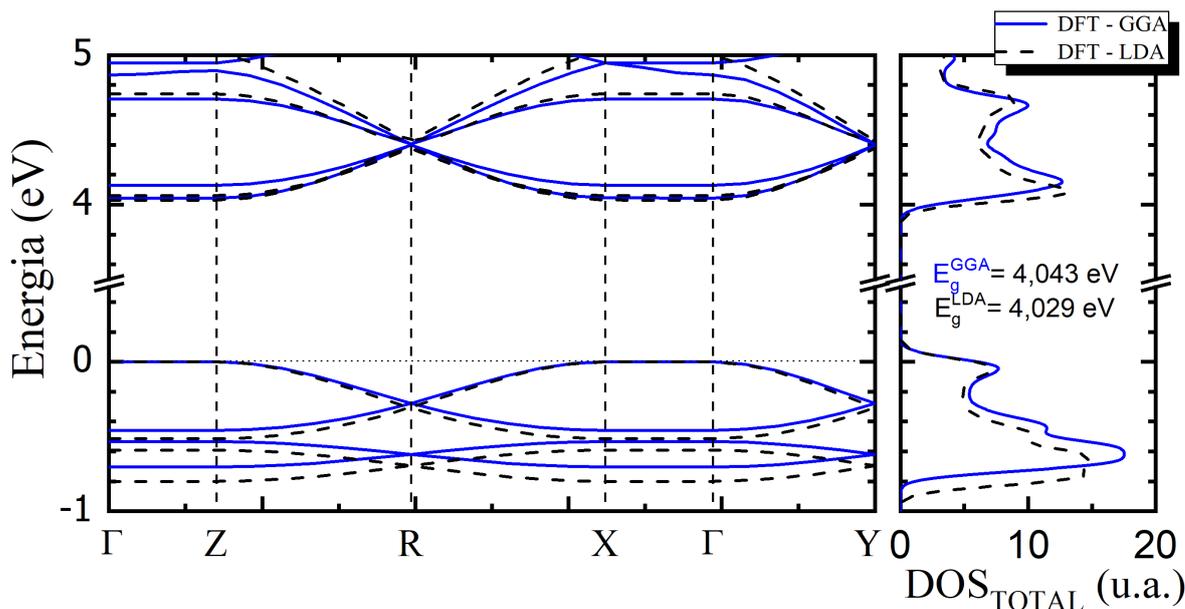


Figura 3.14: Estrutura de banda e densidade de estados da estrutura 2A2C-TRANS otimizada próxima da energia de Fermi.

Figuras obtidas com cálculos GGA e LDA.

Os orbitais representados nas Figuras 3.15(a) e (d) estão relacionadas com a primeira banda de energia, abaixo da energia de Fermi, da estrutura 1A1C, conforme foi mostrado na Figura 3.11; as Figuras 3.15(b) e (e) estão relacionadas com a segunda banda de energia, enquanto que as Figuras 3.15 (c) e (f) estão relacionadas com a terceira banda de energia. Esta última banda de energia não foi representada na Figura 3.11 mas aparece na Figura 3.10 com energia em torno de -2 eV. Na Figura 3.16, os orbitais que descrevem estados eletrônicos da estrutura 2A2C-TRANS foram representados com o mesmo procedimento descrito para representar os orbitais da estrutura 1A1C. Os orbitais moleculares representados pela cor amarela, nas Figuras 3.15(c)(f) e 3.16(c)(f), são os orbitais moleculares ocupados com níveis de energia mais elevados, também definidos como orbitais HOMO, que do inglês significa *highest occupied molecular orbital*. Para o sistema 1A1C estes orbitais HOMO compreendem a região de energia entre -0,08274 e 0,000 eV calculados por meio de um funcional GGA, e entre a região de energia de -0,0653 à 0,000 eV calculados por meio de um funcional LDA. No sistema 2A2C-TRANS os orbitais HOMO estão entre as energias de -0,27785 e 0,000 eV calculados por meio de um funcional GGA e entre -0,30686 e 0,000 eV calculados com um funcional LDA. A presença do átomo de carbono alterou a distribuição espacial dos orbitais de fronteira aumentando o seu confinamento em regiões mais específicas do anel, como pode ser observado nas Figuras 3.15(b)(c)(e)(f). Esse confinamento dos orbitais explica o surgimento das *flat bands*. E o terceiro orbital, abaixo do nível de Fermi, conforme mostrado nas Figuras 3.15(a)(d), apresenta uma distribuição espalhada e pode ser visto uma curvatura em torno do ponto R na estrutura de banda, como observado na Figura 3.10. Nas Figuras 3.16(b)(c)(e)(f) os orbitais referentes a segunda e a primeira banda abaixo do nível de Fermi estão mais espalhados, como pode ser visto nos caminhos ZR, RX e Γ Y na Figura 3.14. O orbital 3.16(a)(d) referente a terceira banda abaixo do nível de Fermi está mais localizado no

anel aromático.

Os orbitais moleculares utilizam informações armazenadas pelo cálculo de energia e criam isosuperfícies que correspondem aos orbitais do sistema. O orbital é descrito em termos do módulo quadrado da função de onda para uma determinada banda eletrônica, somada a todos os pontos k . Uma banda é definida pela posição de seu autovalor na lista ordenada de energias eletrônicas em cada ponto k . Por exemplo, o orbital 3, ou banda 3, é obtido pela soma de todos os pontos k das funções de onda com a terceira autoenergia mais baixa. A soma das "densidades orbitais" obtidas dessa forma fornece a densidade total dos elétrons do cristal. Os orbitais estão descritos entre um intervalo de energia, de um valor mais baixo da energia da N-ésima banda em qualquer ponto k até um valor mais alto da energia da N-ésima banda em qualquer ponto k . As unidades para os isovalores são $e/\text{Å}^3$ e correspondem à densidade da função de onda, $|\Psi|^2$. Os orbitais eletrônicos de fronteira (o HOMO e o LUMO que é o orbital molecular vazio mais baixo) são os mais importantes pois estão relacionados com as ligações e interações entre a banda de valência e a banda de condução.

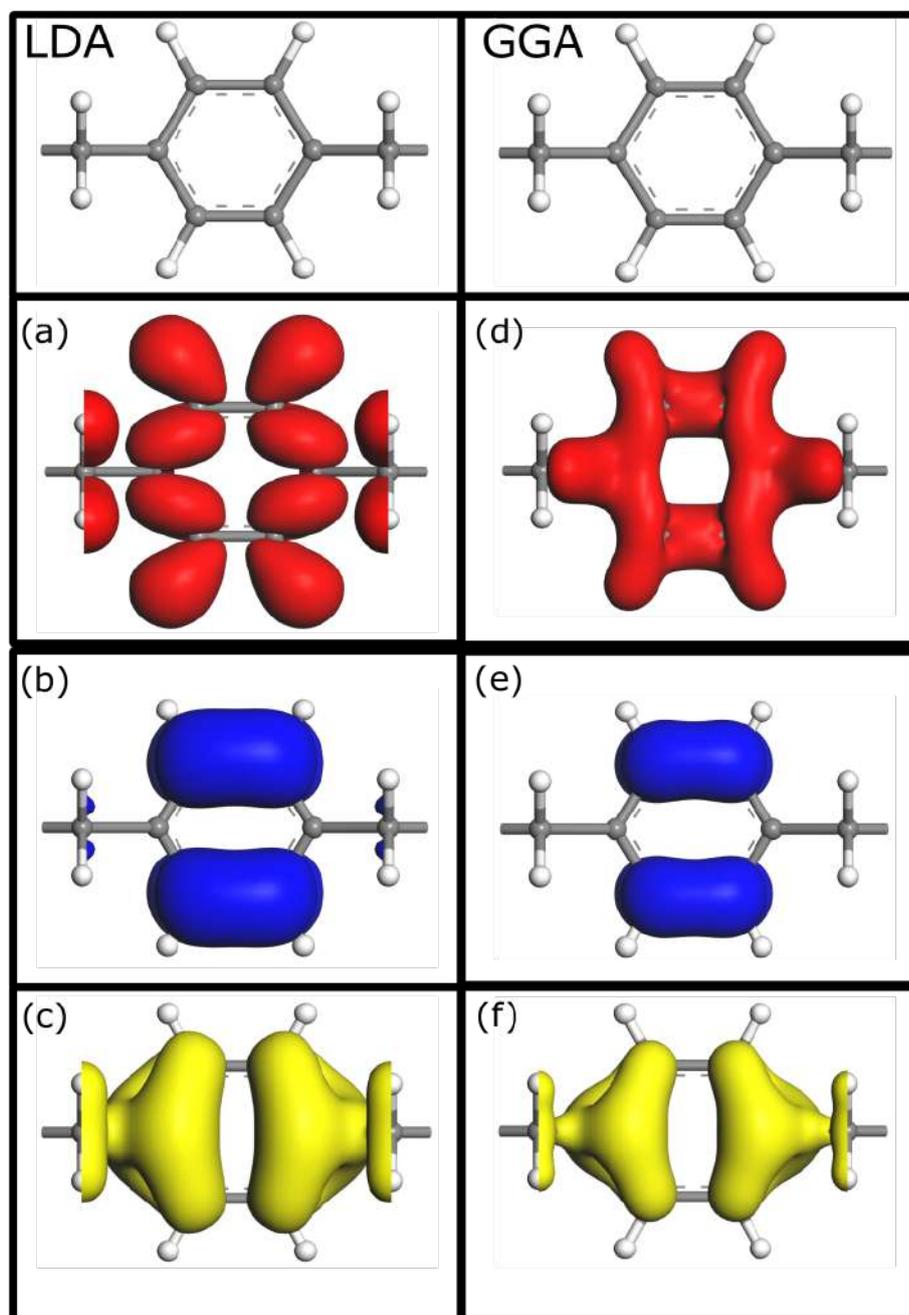


Figura 3.15: Isosuperfícies dos orbitais moleculares no plano xy para o sistema 1A1C utilizando os funcionais LDA e GGA. Em (a, d) é mostrado o orbital referente a terceira banda com energia abaixo da energia de Fermi; (b, e) orbital referente a segunda banda e; (c, f) orbital referente a primeira banda ou a banda HOMO.

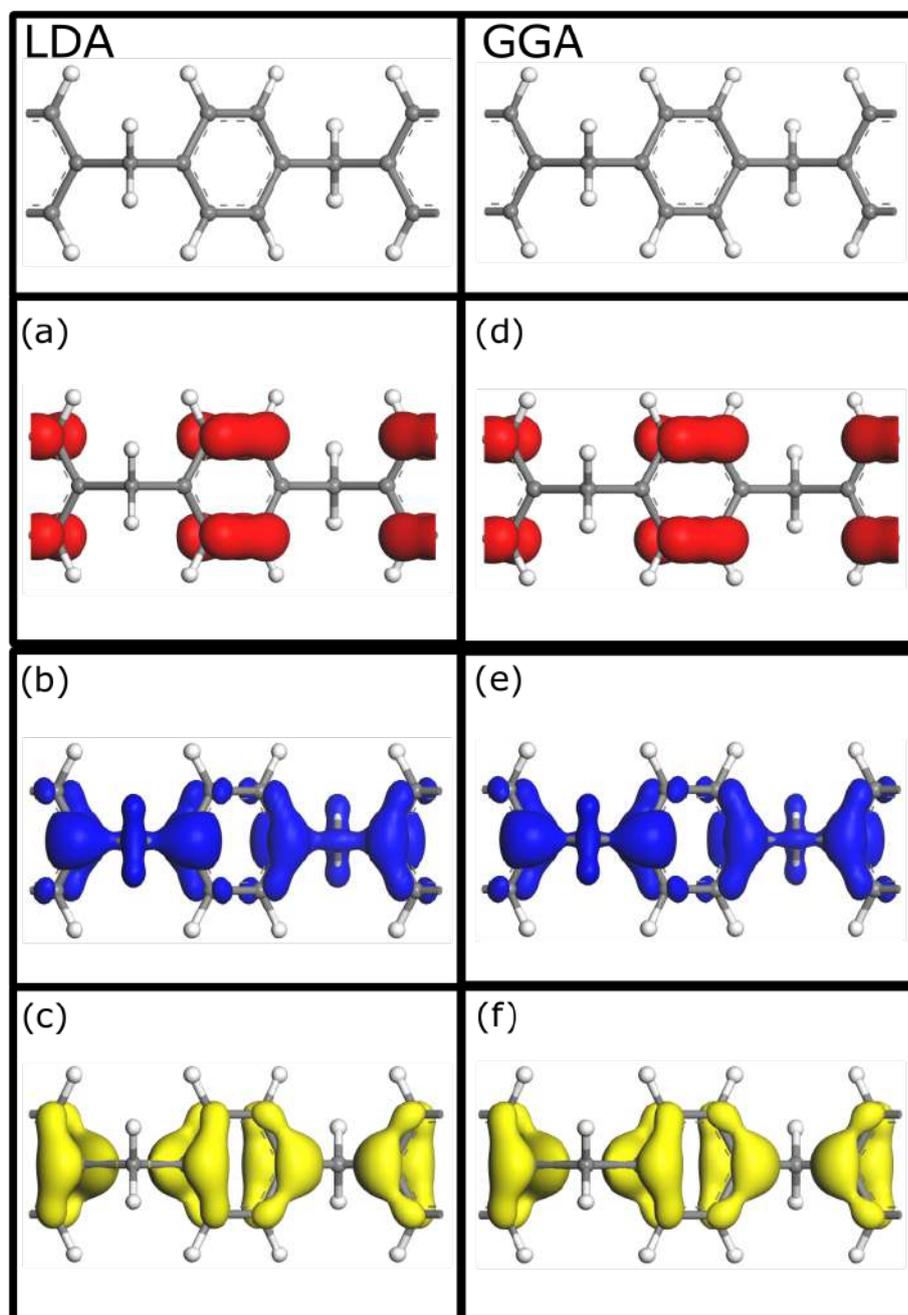


Figura 3.16: Isosuperfícies dos orbitais moleculares no plano xy para o sistema 2A₂C-TRANS utilizando os funcionais LDA e GGA. Em (a, d) é mostrado o orbital referente a terceira banda com energia abaixo da energia de Fermi; (b, e) orbital referente a segunda banda e; (c, f) orbital referente a primeira banda ou a banda HOMO.

Conclusão e perspectivas

Neste trabalho foi realizado um estudo teórico das propriedades estruturais e eletrônicas de cadeias de carbono quasi-unidimensionais. Entendemos por cadeias quasi-unidimensionais uma estrutura composta por anéis aromáticos de carbono do tipo benzeno e intercalados com átomos de carbono. O método teórico usado foi baseado na teoria do funcional da densidade implementado no pacote computacional CASTEP. Os cálculos computacionais foram baseados no método de ondas planas, pseudopotencial de norma conservada, aproximações da densidade local (LDA-CA-PZ) e aproximação do gradiente generalizado (GGA-PBE). Os sistemas estudados foram modelados por meio de soluções auto-consistentes das equações de Kohn-Sham $\phi_i^\sigma(r)$ e a equação que descreve o potencial efetivo $V_{eff}^\sigma(r)$. As densidades eletrônicas foram calculadas conforme critérios de convergência o que permite obter a energia do estado fundamental e posteriormente outras propriedades dos sistema.

O formalismo da DFT estudado, criado por Hohenberg e Kohn em 1964, tem se tornado bastante versátil no contexto da física da matéria condensada e química computacional. Dentre os diversos pacotes computacionais que implementam a DFT, este trabalho foi desenvolvido por meio do pacote CASTEP pois, além de apresentar um ambiente gráfico na plataforma Windows com boa acessibilidade e de ser amplamente utilizado por grandes grupos que desenvolvem pesquisas em ciências de materiais, a Universidade Federal de Mato Grosso, por meio do seu Programa de Pós-graduação em Física possui uma licença deste pacote computacional. Além do pacote computacional CASTEP, durante o período de estudos de materiais usando o formalismo DFT, também foi utilizado o pacote computacional do *Quantum Espresso* (QE), de distribuição livre, que também é implementado com base no método de ondas planas e pseudopotencial. As dificuldades que surgiram durante o estudo e aplicação da linguagem do QE em linhas de comando, no que se referem aos comando não permitidos/reconhecidos pelo pacote, foram superadas conforme o estudo do manual foi evoluindo. A exibição da estrutura antes e depois do cálculo de otimização geométrica utilizando o QE foi realizada no Xcrysden. No Castep a visualização das estruturas cristalinas é realizada no próprio pacote do *Materials Studio*.

A aprendizagem do uso desses pacotes computacionais para estudo de materiais teve início a partir dos cálculos das propriedades eletrônicas de duas estruturas alotrópicas do carbono bastante conhecidas na literatura, o grafite e o grafeno. Os sistemas que tiveram suas propriedades estruturais e eletrônicas estudadas neste trabalho formam variações de uma estrutura polimérica que resultou em um prêmio Nobel em Química no ano de 2000, a polianilina. Em nossas varia-

ções estruturais, as cadeias quasi-unidimensionais de carbono consistem em substituir o átomo de nitrogênio por um átomo de carbono e completar a distribuição eletrônica com átomos de hidrogênio. Intitulamos-as de 1A1C, 2A2C-TRANS e 2A2C-CIS em vistas da quantidade de anéis aromáticos e átomos de carbono contidos na célula unitária. Os resultados computacionais mostraram que estas estruturas apresentam um gap de energia direto (no ponto Γ) de 4,185 eV e 4,043 eV para os sistemas 1A1C e 2A2C-TRANS, respectivamente, ou seja, estes sistemas apresentam características de materiais isolantes. O cálculo da energia total obtida para a estrutura 2A2C-CIS apresentou um valor maior do que a energia total calculada para o sistema 2A2C-TRANS, o que revela que a conformação 2A2C-CIS representa um mínimo local de energia enquanto a conformação 2A2C-TRANS representa um mínimo global. As estruturas 1A1C e 2A2C-CIS revelam uma otimização geométrica semelhante e a densidade de estados total apresentaram resultados sobrepostos, o que comprova que as duas estruturas são do ponto de vista físico equivalentes. As estruturas estudadas apresentam um crescimento da cadeia na direção x e os caminhos adotados na zona de Brillouin para o cálculo da estrutura de banda foram as direções de alta simetria $\Gamma - Z - R - X - \Gamma - Y$, ao longo desses caminhos obtemos estados de energia localizados. Essas *flat bands* surgem devido ao fato de não haver sobreposição de estados eletrônicos entre células vizinhas tanto na direção y quanto na direção z .

Do ponto de vista acadêmico, o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas desenvolvidos neste trabalho são de grande importância, uma vez que permitiram a construção de conhecimentos importantes para estudo de novos materiais, bem como tópicos da Física da Matéria Condensada, por meio da aplicação de técnicas teóricas baseadas na teoria do funcional da densidade. Do ponto de vista da pesquisa científica, o trabalho desenvolvido cria perspectivas a um curto prazo para o desenvolvimento de pesquisas científicas relacionadas com o estudo de materiais que apresentam propriedades de grande relevância e que constituem a fronteira do conhecimento científico.

Em relação as cadeias quasi-unidimensionais, as perspectivas para a continuidade deste trabalho se baseiam no estudo da influência que o desequilíbrio de carga nas cadeias pode causar no comportamento eletrônico. Outras perspectivas resultantes do desenvolvimento deste trabalho podem ser enumeradas:

- Aplicação de cálculos estruturais e eletrônicos por meio de pacotes computacionais com distribuição livre, como por exemplo, o QE.
- O estudo de propriedades ópticas e vibracionais de materiais também poderão ser realizados aplicando-se técnicas DFT implementadas em dois diferentes pacotes computacionais: CASTEP e QE.
- Realização de trabalhos em cooperação com outros grupos de pesquisas na UFMT e em outras instituições de ensino e pesquisa, promovendo interdisciplinaridade e desenvolvimento de pesquisa científica básica. Desta forma pretendemos desenvolver estudos das propriedades eletrônicas de moléculas de violaceína, um pigmento roxo capaz de atacar a membrana celular e pode afetar o crescimento de células tumorais [68]. Este tema está sendo estudado também por grupos de pesquisas no âmbito do Programa de Pós-graduação em Química da UFMT.

- Estudo de nanomateriais ultrafinos bidimensionais, os quais representam uma classe de nanomateriais que possuem estruturas semelhantes a folhas com o tamanho lateral maior que 100 nm e espessura de apenas um ou poucos átomos (menos de 5 nm) [69]. Esses nanomateriais estão entre os tópicos de pesquisa mais importante em Física da Matéria Condensada, Ciência dos Materiais, Química e Nanotecnologia, com grande potenciais de aplicações na área de eletrônica, baterias, supercapacitores, células solares e plataformas de detecção [70]. Dentre essa classe de materiais, estão alguns materiais parecidos com o grafeno que exibem propriedades versáteis devido às suas características estruturais semelhantes, mas com composições diferentes ao grafeno, sendo eles, *hexagonal boron nitride* (h-BN), *transition metal dichalcogenides* (TMDs), *layered double hydroxides* (LDHs), e outros materiais membros da família dos ultrafinos 2D, tais como, *metal-organic frameworks* (MOFs), *covalent-organic frameworks* (COFs), *black-phosphorus* (BP) e inorganic perovskites.

Appendices



Periodicidade de sólidos

Um cristal é um sólido composto por átomos, molécula ou íons com uma organização bem definida em um padrão tridimensional que respeita regras de repetições (translações) periodicamente no espaço, as quais são especificados pelos tipos e posições dos núcleos em uma unidade de repetição (a célula primitiva unitária). As posições e tipos de átomos em uma célula primitiva são chamadas de bases e o conjunto de translações, que geral todo o cristal periódico repetindo a base, é a rede de pontos no espaço chamado de rede de Bravais. Uma estrutura de um cristal pode ser resumido em

$$\text{Estrutura de um cristal} = \text{Rede de Bravais} + \text{Base.}$$

A ordem cristalina é descrita pelas suas operações de simetria e o conjunto de translações formam um grupo. Este grupo é definido pela condição de que uma aplicação de qualquer duas operações de translação resulta em outra operação no grupo. Além disso, existem outras operações que deixam o cristal da mesma forma, como rotações, reflexões e inversões, também conhecida como operações de simetria do grupo do ponto. Um espaço de grupo pode ser resumido em

$$\text{Grupo de espaço} = \text{Grupo de translação} + \text{grupo do ponto.}$$

Em alguns cristais, o grupo de espaço pode ser fatorado em um produto de grupos de translações e de pontos, em outros (como a estrutura do diamante) existem operações não simétricas que só podem ser expressas como uma combinação de translação e operação de ponto.

A.1 A rede de translação

Uma operação de translação para três vetores básicos, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 , pode ser definida por

$$\mathbf{l} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3. \quad (\text{A.1})$$

onde n_1 , n_2 , e n_3 são números inteiros quaisquer, e nesse caso específico, seria uma operação de dimensão três.

A.2 Rede de Bravais

As redes de Bravais são um conjunto geométricos que podem ser precisamente definidas:

1. É um conjunto infinito de pontos que ocupam posições no espaço tais que olhando por outra perspectiva é observado o mesmo arranjo e orientação dos outros pontos. Assim, qualquer ponto pode ser a origem do sistema.
2. Uma rede de Bravais (tridimensional) consiste de todos os pontos cujos vetores de posição \mathbf{l} tem a forma da Equação A.1. Esses três vetores básicos, chamados de vetores primitivos, são os geradores da rede cristalina.



Rede recíproca e zona de Brillouin

Em cada estrutura cristalina existem duas redes associadas: a rede direta e a rede recíproca. A rede recíproca é a transformada de Fourier da rede direta, de forma que cada posição no espaço de Fourier pode ser descrita como uma onda. Essa representação facilita descrever o movimento de um elétron como uma onda de comprimento λ do que em termos do parâmetro de rede a . Os vetores na rede direta possuem dimensões de comprimento l enquanto os vetores da rede recíproca possuem dimensões do inverso do comprimento, l^{-1} . Na rede direta temos todas as informações das propriedades físicas e mecânicas do material enquanto na rede recíproca temos todas as informações do movimento ondulatório compreendido em uma zona de Brillouin. O movimento do elétron é representado pelo parâmetro $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, chamado vetor de onda, ao qual fornece o número de ondas.

Na teoria dos sólidos é comum o uso da representação do espaço recíproco, também conhecido como o espaço dos vetores de onda \mathbf{k} . A periodicidade da rede faz com que as propriedades dinâmicas da rede cristalina, inclusive, as propriedades de equilíbrio e dinâmicas do sistema eletrônico, sejam descritas de forma muito mais simples e abreviada no espaço recíproco.

Um exemplo dessa simplicidade é a descrição das funções de ondas dos elétrons de valência de um metal. Ou seja, a dependência espacial destas funções deve estar de acordo com a periodicidade cristalina, no entanto, elas serão fortemente deslocalizadas no espaço real. Isto significa que o vetor de onda \mathbf{k} será um bom número quântico para definir o estado deste elétrons, porque para um valor muito grande de $\Delta\mathbf{r}$, pelo princípio de Heisenberg¹, a dispersão $\Delta\mathbf{k}$ será pequena.

B.1 Rede recíproca

A simetria translacional impõe que uma função que descreve uma determinada propriedade física de um cristal seja periódica na rede, ou seja

$$f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{l}). \quad (\text{B.1})$$

onde $f(\mathbf{r})$ pode ser, por exemplo, uma onda plana,

¹O princípio de Heisenberg estabelece a existência de uma incerteza na precisão da medida para uma dada partícula física, sendo elas, o valor de uma coordenada de posição r_i e do momento linear p_i . A expressão é dado por $\Delta r_i \Delta k_i \geq \frac{\hbar}{2}$.

$$f(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (\text{B.2})$$

Nesse caso, apenas para certos valores especiais do vetor de onda, a onda plana terá a periodicidade da rede. Assim, escolhemos vetores de onda \mathbf{G} tais que seja observada a igualdade,

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{l})}. \quad (\text{B.3})$$

O conjunto de todos os vetores \mathbf{G} que satisfazem a Equação B.3 define uma rede recíproca no espaço dos vetores de onda, inclusive, resultada na igualdade

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{l}} = 1. \quad (\text{B.4})$$

Resumidamente, os vetores \mathbf{l} descrevem uma rede cristalina no espaço real ou espaço direto, e os vetores \mathbf{G} , no espaço \mathbf{k} . Assim, é possível que qualquer função com essa simetria de rede seja expandida numa série de Fourier cujos termos contêm apenas vetores do espaço recíproco,

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} A_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (\text{B.5})$$

onde os coeficientes de Fourier são definidos no volume da célula unitária, dado por

$$A_{\mathbf{G}} = \frac{1}{v_{\text{célula}}} \int_v f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d^3r. \quad (\text{B.6})$$

A Equação B.5 é obtida a partir da transformada de Fourier de $f(\mathbf{r} + \mathbf{l})$ dado por

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r} + \mathbf{l}) &= \sum_{\mathbf{G}} A_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{l})} = \sum_{\mathbf{G}} A_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{l}} \\ &= \sum_{\mathbf{G}} A_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = f(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

onde é satisfeita a condição dado pela Equação B.1. Podemos observar também que a Equação B.4 implica na seguinte igualdade:

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{l} = 2\pi n, \quad (\text{B.8})$$

onde onde n é um número inteiro. E podemos escolher vetores geradores da rede recíproca dados por

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

onde temos a seguinte relação

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (\text{B.10})$$

Agora, podemos representar um vetor qualquer da rede recíproca a partir dos vetores geradores \mathbf{b}_i da seguinte forma

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3. \quad (\text{B.11})$$

onde m_1 , m_2 e m_3 são números inteiros quaisquer.

B.2 Primeira Zona de Brillouin

A primeira zona de Brillouin é a célula de Wigner-Seitz² da rede recíproca, ou seja, é definida pelo volume do espaço \mathbf{k} cujos pontos estão mais próximos de um ponto da rede recíproca escolhido como origem do que de qualquer outro ponto desta rede e tem todas as propriedades de simetria da rede recíproca [71]. Os pontos \mathbf{k} da superfície da primeira zona de Brillouin devem satisfazer a condição

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2. \quad (\text{B.12})$$

B.3 Condição de Contorno Cíclico

Uma rede cristalina é idealizada como sendo uma repetição periódica de "pontos" no espaço infinito. Dado que o número de átomos e de estados eletrônicos é infinito, a condição de contorno cíclico, introduzida por Born-von Karman, fornece uma solução matemática para considerar o cristal finito.

Os vetores de translação da rede de Bravais, descritos pela Equação A.1, existirão restrições

$$0 \leq n_1 < N_1, \quad 0 \leq n_2 < N_2, \quad , 0 \leq n_3 < N_3, \quad (\text{B.13})$$

quando se considera um cristal finito. Os números inteiros N_1 , N_2 e N_3 são muito grandes, na qual $N = N_1 N_2 N_3$ é o número de células unitárias que existirão no cristal e o número de operações de translação no grupo espacial. As condições da Equação B.13 implicam que um cristal de dimensões $N_1 \mathbf{a}_1$, $N_2 \mathbf{a}_2$ e $N_3 \mathbf{a}_3$ é considerado cíclico. Os estados eletrônicos devem satisfazer as condições

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3. \quad (\text{B.14})$$

e serão satisfeitas no estados de Bloch se

$$e^{i\mathbf{k} \cdot (N_i \mathbf{a}_i)} = 1, \quad i = 1, 2, 3. \quad (\text{B.15})$$

assim como \mathbf{k} satisfazem a

$$\mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 k_j \mathbf{b}_j = \sum_{j=1}^3 \frac{g_j}{N_j} \mathbf{b}_j, \quad (\text{B.16})$$

²A célula de Wigner-Seitz é o local geométrico formado pelos pontos mais próximos de um certo ponto que de qualquer outro ponto em uma rede de Bravais.

na qual $g_j, j = 1, 2, 3$, são inteiros. O volume no espaço recíproco ($\Delta\mathbf{k}$) permitido para cada valor de \mathbf{k} obtém-se diretamente pela Equação B.16 e o volume será um paralelepípedo com lados b_j/N_j , ou seja

$$\Delta\mathbf{k} = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3). \quad (\text{B.17})$$

O número de vetores de onda \mathbf{k} permitidos em uma célula primitiva da rede recíproca é igual ao número de sítios do cristal. Dado que o volume da célula primitiva no espaço dos momentos é $\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$, temos que

$$\Delta\mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \quad (\text{B.18})$$

na qual $\Omega = \frac{V_{\text{crystal}}}{N}$ é o volume da célula primitiva.

Sendo um auto-estado Ψ do hamiltoniano de um elétron com potencial $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{l})$ pode ser escrito na forma de uma onda plana multiplicada por uma função com a periodicidade da rede de Bravais dado por

$$\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (\text{B.19})$$

sendo

$$u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{l}). \quad (\text{B.20})$$

Assim podemos escrever,

$$\begin{aligned} \Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{l}) &= e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{l})} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{l}) \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} \Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$



Descrição estrutural e eletrônica do grafite e do grafeno

Neste apêndice apresentaremos resumidamente uma descrição estrutural e eletrônica do grafite e do grafeno. Esse estudo foi a base para a compreensão e consolidação do pacote computacional utilizado como parte também a compreensão e utilização da fundamentação teórica da teoria do funcional da densidade. Os materiais são alotrópicos do carbono com uma gama de informações científicas na literatura. Assim, esses cálculos foram o ponto de partida para o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de cadeias de carbono quasi-unidimensionais.

C.1 Descrição estrutural e eletrônica do Grafite

O grafite é um mineral e, como dito anteriormente, um dos alotropos do carbono caracterizado pela hibridização sp^2 . Esse material tridimensional é muito conhecido por estar presente em lapiseiras e lápis para escrever, possuindo aplicações em eletrônica, como em elétrodos e baterias. A estrutura do cristal de grafite, normalmente, consiste de planos de átomos de carbono em uma rede hexagonal aglomerado de planos infinitos com empilhamento ABAB perfeito sem quaisquer defeitos, ou seja, empilhados alternadamente, de modo que a metade dos átomos de carbono sejam empilhadas diretamente uns sobre outros e a outra metade é empilhada entre os centros dos anéis hexagonais.

Um átomo de carbono no plano faz três ligações fortes σ com os carbonos vizinhos e uma fraca ligação π , perpendicular ao plano, entre as camadas adjacentes. Em um único plano, os átomos são equivalentes e a distância entre carbonos no plano é de 1.42\AA , que é um valor comum de sistemas com ligações duplas ressonantes. No entanto, a distância entre os planos, de 3.35\AA , é relativamente grande em comparação com a distância entre os átomos, e isso sugeriu que com apenas uma única folha fosse capaz de explicar grande parte das propriedades eletrônicas do sistema, devido a essa fraca interação entre planos. Dessa forma, apenas uma única folha do grafite pode representar uma redução significativa em cálculos computacionais, embora essa interação entre bandas seja importante nos detalhes mais finos das bandas no nível de Fermi, conseqüentemente, na superfície de Fermi também [4, 72].

A estrutura cristalina do grafite é mostrada na Figura C.1. A célula unitária e os vetores da rede usados para uma simples camada bidimensional são mostrados na Figura C.2. Os parâmetros de rede a , distância entre e b são 2.456\AA e 6.696\AA , respectivamente.

As posições atômicas no plano na célula unitária correspondem a $(0, 0)$ e $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ em coordenadas

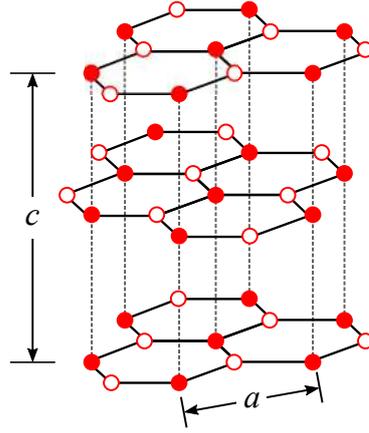


Figura C.1: Representação da estrutura cristalina do grafite tridimensional. Figura reproduzida a partir da Referência [72].

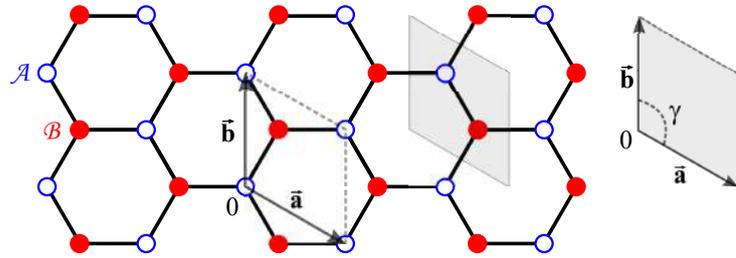


Figura C.2: Representação de uma única camada do grafite. Figura reproduzida a partir da Referência [72].

cristalinas, enquanto que as posições dos primeiros vizinhos em relação a origem são $(\frac{1}{2}, \frac{2}{3})$, $(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3})$, $(-\frac{2}{3}, -\frac{1}{2})$ em coordenadas cristalinas [4, 72]. De forma que os vetores bases \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 da rede recíproca podem ser definidos com as seguintes condições

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2 = 2\pi, \quad (\text{C.1})$$

e,

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_2 = 0. \quad (\text{C.2})$$

Com as informações teóricas sobre a descrição estrutural do grafite, foi possível construir a sua célula unitária com vistas a realização do cálculo de otimização geométrica utilizando funções de ondas planas e pseudopotencial no formalismo do DFT.

Resultados Computacionais

Na Figura C.3(a) é mostrado a célula unitária do grafite obtida no pacote computacional CASTEP e sua repetição dela nas direções x e y . Na Figura C.3(b) é mostrado a estrutura em uma perspectiva lateral, já na Figura C.3(c), em uma vista superior, com uma camada cinza mais escura empilhada alternadamente com outra cama cinza mais clara.

No cálculo de otimização da geometria foram utilizados três funcionais para o termo de troca de correlação: LDA, GGA, e GGA+TS. O método Tkatchenko-Scheffler (TS) [73] é um dos mais

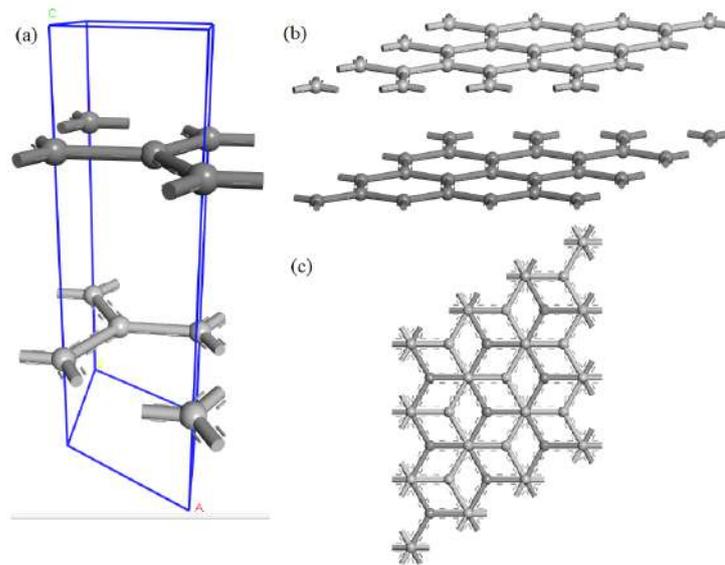


Figura C.3: (a) Célula unitária do grafite; a estrutura repetida tendo em (b) uma perspectiva entre os planos e (c) uma perspectiva das redes empilhadas alternadamente.

populares esquemas, além do esquema de Grimme [74], de correção de dispersão nas interações de Van Der Waals em cálculos DFT.

O método de otimização geométrica utilizado foi o BFGS (Broyden – Fletcher – Goldfarb – Shanno) com um número máximo de 100 passos e tolerância do cálculo auto-consistente (SCF) de $5.0 \cdot 10^{-7}$ eV/átomo. O pseudopotencial utilizado foi de norma conservada e a energia de corte para o conjunto de bases de ondas planas foi de 750 eV. A tolerância para convergência da energia total, da força iônica máxima, do deslocamento iônico máximo e da componente de tensão máxima são, respectivamente, $0.5 \cdot 10^{-5}$ eV/átomo, $0.1 \cdot 10^{-1}$ eV/Å, $0.5 \cdot 10^{-3}$ Å e $0.2 \cdot 10^{-5}$ GPa. Os parâmetros de rede para o grafite após esse processo de relaxação da estrutura é mostrado na Tabela C.1, onde é mostrado também a entalpia final e a energia total para cada tipo de funcional utilizado.

	LDA	GGA	GGA+TS
a = b (Å)	2.446618	2.468899	2.461312
c (Å)	6.702326	8.850128	6.707240
Volume (Å³)	34.74704	46.718289	35.18908
Distância entre carbonos (Å)	1.41256	1.42542	1.42104
Entalpia Final (eV)	- 6.212 · 10 ²	- 6.194 · 10 ²	- 6.199 · 10 ²
Energia Total (eV)	-145.2674	-145.7157	-145.7157

Tabela C.1: Parâmetros otimizados para a estrutura do grafite após a otimização geométrica.

Na Figura C.4 é mostrado a densidade dos estados total (DOS) do sistema para o grafite próximo a energia de Fermi que é referenciada em 0 eV. O DOS obtida utilizando o método de Hartree-Fock (HF), feito na Referência [75], mostra que existem mais estados ocupados na energia de -2,7 eV enquanto -2,18 eV e -4,02 eV para o GGA e GGA+TS, respectivamente. O contraste dos resultados do método Hartree-Fock com os outros é bem notável entre -3 e -2 eV,

enquanto apresentam semelhanças entre -2 e 2 eV. Os resultados mostram pequenas diferenças pelo fato de que o cálculo de HF não considerar correções devido a propriedade de correlação eletrônica. A banda de valência e a banda de condução se sobrepõem na energia de Fermi e não há presença de gap, caracterizando o comportamento semi-metálico da grafite.

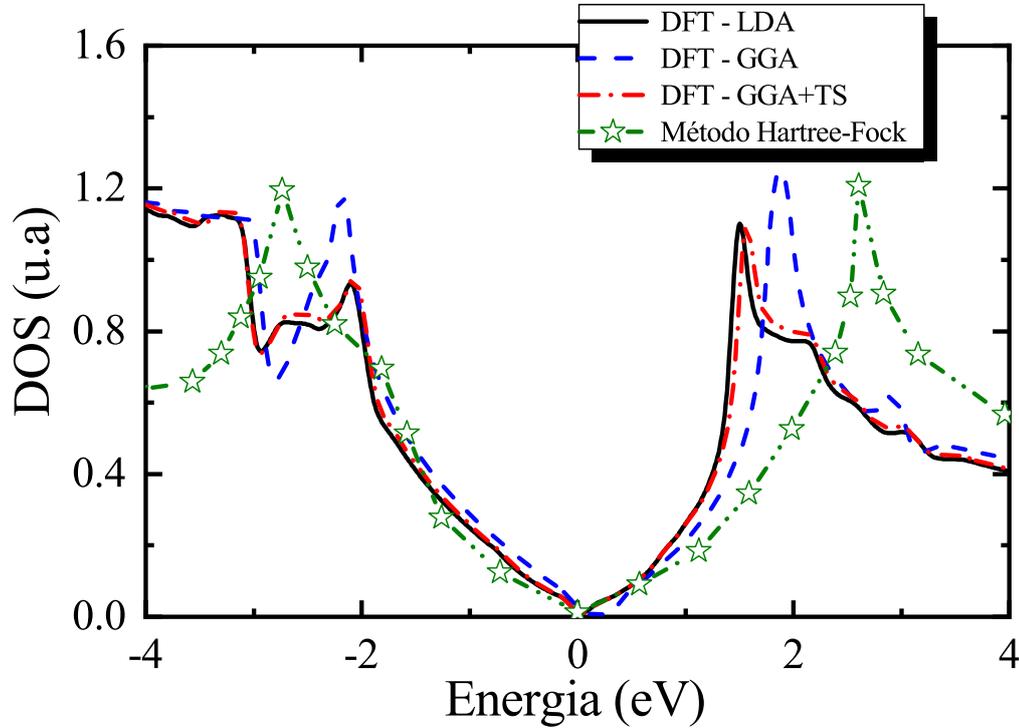


Figura C.4: Densidade de estados total para a estrutura do grafite feita pelo código computacional CASTEP. A linha verde estrela foi obtida pelo método de Hartree-Fock pela Referência [75].

A estrutura de banda para o grafite mostrado na Figura C.5 revela que as curvas obtidas pelo CASTEP encontram-se semelhantes ao cálculo da Referência [23] com apenas uma diferença de intensidade em torno de 2 eV.

C.2 Descrição estrutural e eletrônica do Grafeno

O grafeno, como dito anteriormente, é um material produzido a partir da extração de camadas superficiais de grafite. É constituído por átomos de carbono localizados em estruturas cristalinas hexagonais através de ligações sp^2 ao longo de um plano bidimensional. Os orbitais (s, p_x, p_y) combinam-se para formar os orbitais σ no plano (ocupados) e σ^* (não-ocupados). As fortes ligações covalentes σ são responsáveis pela estabilidade energética e pelas propriedades elásticas do grafeno. Enquanto que o orbital p_z , perpendicular ao plano, como mostrado na Figura C.6(a), é ímpar em relação à simetria planar e dissociado dos estados σ e interage com os orbitais laterais p_z vizinhos (denominada interação $pp\pi$) [1], formam-se orbitais π (ligação) e π^* (anti-ligação). Na Figura C.6(b), as bandas σ de ligação e anti-ligação são separadas por um gap de energia de 12 eV no ponto Γ , portanto, sua contribuição para as propriedades eletrônicas é geralmente desconsiderada, enquanto, as duas bandas restantes descrevem completamente as excitações eletrônicas de baixa energia, tanto no grafeno quanto no grafite [1, 4, 72]. Os orbitais

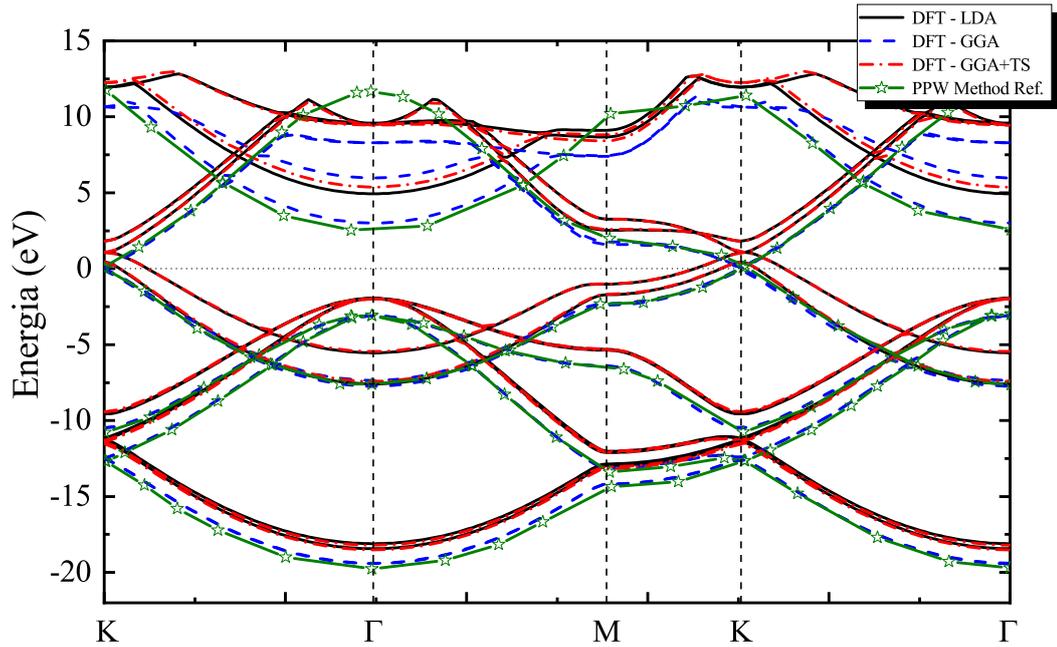


Figura C.5: Estrutura de banda para o grafite obtida pelo código computacional CASTEP. A linha verde estrela foi obtida pelo método de PPW pela Referência [23].

de ligação π e anti-ligação π^* produzem bandas de valência e de condução que cruzam no ponto de neutralidade da carga (nível de Fermi de grafeno não dopado) nos vértices da zona hexagonal de Brillouin [1].

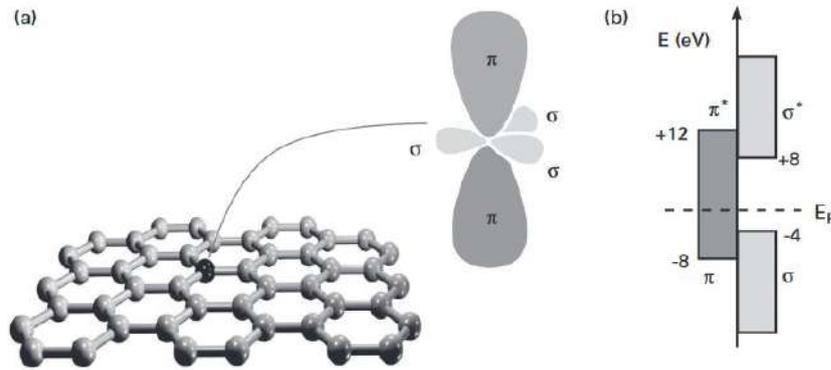


Figura C.6: (a) Uma pequena visualização do plano do grafeno com a representação dos três orbitais σ no plano e o orbital π perpendicular ao plano; e (b) as bandas desses orbitais no ponto Γ na 1ª zona de Brillouin. Figura retirado da Referência [1].

Podemos considerar a rede hexagonal do grafeno como uma rede triangular de Bravais com dois átomos (A e B) por célula unitária, como visto na Figura C.7, e vetores de base ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$):

$$\mathbf{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad (\text{C.3})$$

a qual $a = \sqrt{3}a_{cc}$, onde $a_{cc} = 1,42\text{\AA}$ é a distancia entre os átomos de carbono no grafeno.

Tendo em vista que os vetores bases no espaço recíproco (\mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2) devem respeitar a condição $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, temos assim,

$$\mathbf{b}_1 = b \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \mathbf{b}_2 = b \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right) \quad (\text{C.4})$$

onde $b = \frac{4\pi}{3a_{cc}} = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$. A zona hexagonal de Brillouin correspondente é construída como uma célula de Wigner-Seitz¹ da rede recíproca. Os pontos de alta simetria são denotados por

$$\mathbf{K}_+ = \frac{4\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \quad \mathbf{K}_- = \frac{4\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad \mathbf{M} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} (1, 0). \quad (\text{C.5})$$

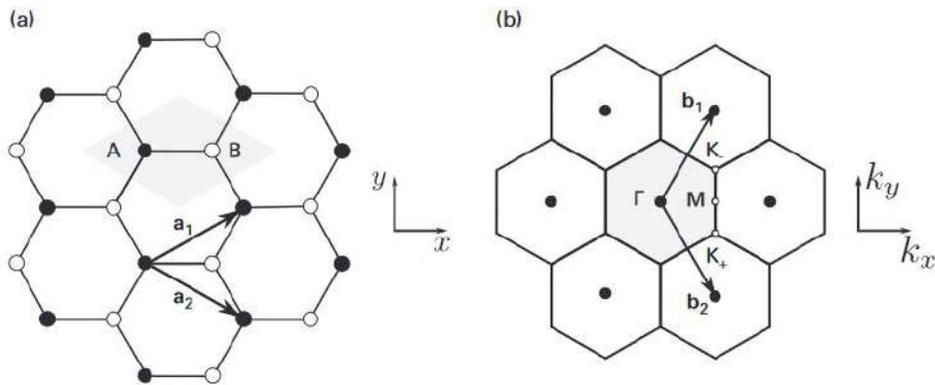


Figura C.7: (a) A rede hexagonal do grafeno com seus vetores bases \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 e (b) a rede recíproca com seus vetores bases \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , incluindo as posições dos pontos de alta simetria. Figura retirado da Referência [1].

¹Célula de Wigner-Seitz é o local geométrico formado pelos pontos mais próximos de um certo ponto.

Resultados computacionais

Na Figura C.8 é mostrado como a célula unitária do grafeno é representada no pacote computacional do CASTEP. No cálculo de otimização da geometria usamos também os três funcionais para o termo de troca e correlação utilizado para a estrutura do grafite. O método de otimização

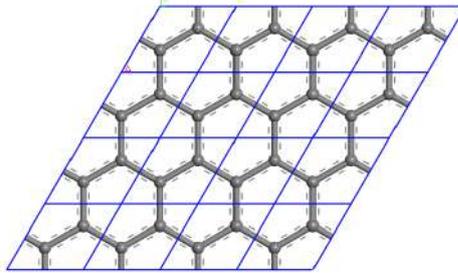


Figura C.8: A célula unitária repetida nas direções x e y do grafeno.

geométrica foi o BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) [65] com um número máximo de 100 passos e tolerância do cálculo auto-consistente (SCF) de $5.0 \cdot 10^{-7}$ eV/átomo. O pseudopotencial foi de norma conservada e a energia de corte para o conjunto de bases de ondas planas foi de 750 eV. A tolerância para convergência da energia total, da força iônica máxima, do deslocamento iônico máximo e do componente de tensão máxima são, respectivamente, $0.5 \cdot 10^{-5}$ eV/átomo, $0.1 \cdot 10^{-1}$ eV/Å, $0.5 \cdot 10^{-3}$ Å e $0.2 \cdot 10^{-5}$ GPa. Os parâmetros de rede para o grafeno após esse processo de relaxação da estrutura bem como a entalpia final e a energia total para cada tipo de funcional utilizados são mostrados na Tabela C.2.

	LDA	GGA	GGA+TS
a = b (Å)	2.446424	2.468859	2.465676
c (Å)	29.999925	30.000391	30.000370
Volume (Å³)	155.494208	158.361678	157.953544
Distância entre carbonos (Å)	1.41244	1.42540	1.42356
Entalpia Final (eV)	- 3.105 · 10 ²	- 3.097 · 10 ²	- 3.098 · 10 ²
Energia Total (eV)	- 145.2674	- 145.715	- 145.7157

Tabela C.2: Parâmetros finais do grafeno após a otimização geométrica.

A densidade de estados total(DOS) próxima a energia de Fermi é mostrado na Figura C.9. A linha rosa círculo foi obtido por um colaborador usando o código computacional SIESTA, ao qual usa a base de função de onda projetada. Em ambos os cálculos desses funcionais, a curva tocou no nível Fermi, ou seja, em 0 eV, revelando que essa estrutura apresenta característica de um semimetal de gap nulo, respeitando os resultados da literatura.

A Figura C.10 mostra a estrutura de bandas do grafeno obtido pelo CASTEP. É observado uma correspondência semelhante aos resultados LDA da Referência [1], revelando uma precisão confiável dessa ferramenta. Em ambos os cálculos, verifica-se no ponto K que as bandas de condução e a de valência se tocam exatamente no nível de Fermi, concordando com a densidade

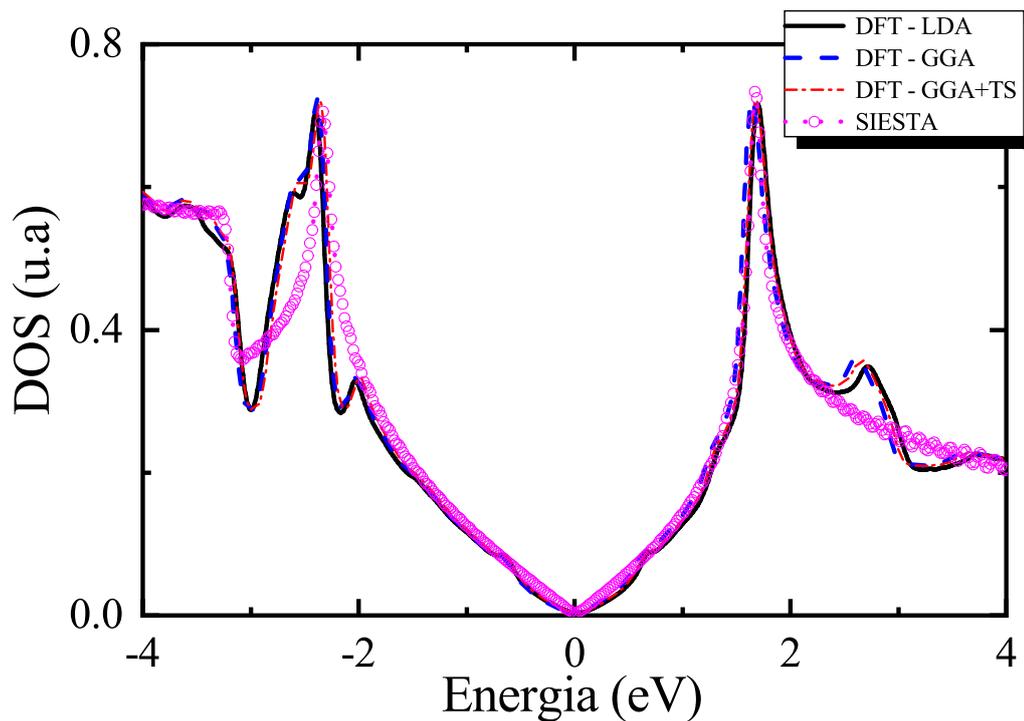


Figura C.9: Densidade de estado total para a estrutura do grafeno obtida pelo CASTEP em comparação com os resultados feito por um colaborador usando o pacote computacional SIESTA.

de estados. Esse encontro nesse ponto é conhecido como o cone de Dirac e apresenta uma dispersão linear próxima do ponto K, similar a dispersão relativística para partículas de massa nula [1, 76, 77]. Os elétrons nesse regime como partículas sem massa propagando-se com uma velocidade da luz efetiva de aproximadamente 10^6 m/s.

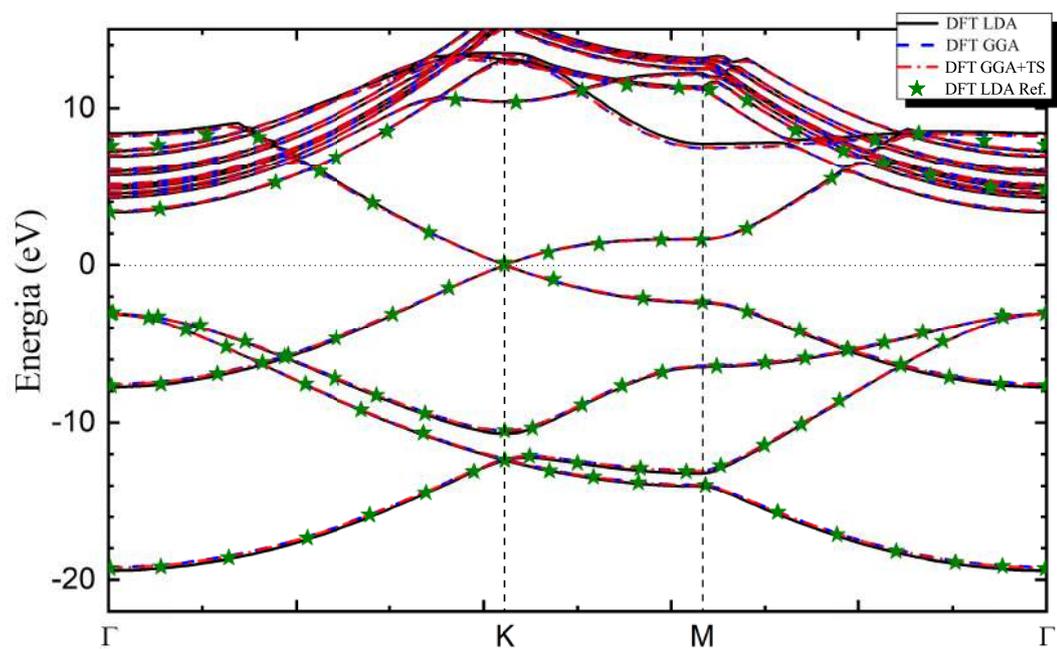


Figura C.10: Estrutura de banda da estrutura do grafeno obtida pelo CASTEP. Os resultados do DFT-LDA, estrela verde, foram retirados da Referência [1].

Referências Bibliográficas

- [1] L. E. F. Foa Torres, S. Roche, and J.-C. Charlier, *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport*. Cambridge University Press, 2014.
- [2] F. Banhart, “Chains of carbon atoms: A vision or a new nanomaterial?,” *Beilstein journal of nanotechnology*, vol. 6, pp. 559–69, 02 2015.
- [3] L. A. Hemstreet, C. Y. Fong, and M. L. Cohen, “Calculation of the band structure and optical constants of diamond using the nonlocal-pseudopotential method,” *Phys. Rev. B*, vol. 2, pp. 2054–2063, Sep 1970.
- [4] V. Grasso, *Electronic Structure and Electronic Transitions in Layered Materials*. D. REIDEL company, 1986.
- [5] 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*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [6] A. J. G. Zarbin and M. M. Oliveira, “Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis?,” *Química Nova*, vol. 36, pp. 1533 – 1539, 00 2013.
- [7] S. Iijima and T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter,” *Nature*, vol. 363, pp. 603–605, 06 1993.
- [8] S. Tretiak, S. Kilina, A. Piryatinski, A. Saxena, R. Martin, and A. Bishop, “Excitons and peierls distortion in conjugated carbon nanotubes,” *Nano letters*, vol. 7, pp. 86–92, 02 2007.
- [9] L. Zheng, M. O’Connell, S. Doorn, X. Liao, Y. Zhao, E. Akhador, M. Hoffbauer, B. Roop, Q. Jia, R. Dye, D. Peterson, S. Huang, J. Liu, and Y. Zhu, “Ultralong single-wall carbon nanotubes,” *Nature materials*, vol. 3, pp. 673–6, 11 2004.
- [10] T. Belin and F. Epron, “Characterization methods of carbon nanotubes: a review,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 119, no. 2, pp. 105 – 118, 2005.

- [11] P. A. Mildred S. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- [12] R. Rafiee and R. Pourazizi, “Evaluating the influence of defects on the young’s modulus of carbon nanotubes using stochastic modeling,” *Materials Research*, vol. 17, pp. 758–766, 04 2014.
- [13] A. Baeyer, “Ueber polyacetylenverbindungen, ber. deuts.,” *Chem. Ges.*, vol. 18, pp. 674 – 681, 1885.
- [14] A. Baeyer, “Ueber polyacetylenverbindungen, ber. deuts.,” *Chem. Ges.*, vol. 18, pp. 2269 – 2281, 1885.
- [15] R. E. Peierls and R. S. Peierls, *Quantum Theory of Solids*. Clarendon Press. Clarendon Press, 1955.
- [16] Y.-C. Lin, S. Morishita, M. Koshino, C.-H. Yeh, P.-Y. Teng, P.-W. Chiu, H. Sawada, and K. Suenaga, “Unexpected huge dimerization ratio in one-dimensional carbon atomic chains,” *Nano Letters*, vol. 17, no. 1, pp. 494–500, 2017.
- [17] S. Piscanec, M. Lazzeri, J. Robertson, A. C. Ferrari, and F. Mauri, “Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, peierls distortions, and dynamic effects,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 035427, Jan 2007.
- [18] R. Barnett, E. Demler, and E. Kaxiras, “Electron-phonon interaction in ultrasmall-radius carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 035429, Jan 2005.
- [19] N. W. A. E. N. D. Mermin, *Física do estado sólido*. CENGAGE, 2011.
- [20] A. J. Heeger, “Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 36, pp. 8475–8491, 2001.
- [21] Z. Boeva and V. Sergeyev, “Polyaniline: Synthesis, properties, and application,” *Polymer Science Series C*, vol. 56, 09 2014.
- [22] F. Giustino, *Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. Oxford University Press, 2014.
- [23] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*. Cambridge University Press, 2003.
- [24] M. C. H. Wolfram Koch, *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, 2001.
- [25] K. Capelle, “A bird’s-eye view of density-functional theory,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, pp. 1318 – 1343, 12 2006.
- [26] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.

- [27] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, pp. 1045–1097, Oct 1992.
- [28] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [29] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [30] J. D. M. V. A. Fazzio and S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos - simulação computacional*. Livraria da física, 2004.
- [31] J. B. Foresman and A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, INC., 1993.
- [32] M. style: Press release. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2020. Thu. 22 Oct 2020. <[https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/press release/](https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/press%20release/)>
- [33] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 566–569, Aug 1980.
- [34] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 5048–5079, May 1981.
- [35] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [36] I. Oliveira and V. L. B. Jesus, *Introdução a Física do Estado Sólido*. Livraria da Física, 2005.
- [37] C. Herring, "A new method for calculating wave functions in crystals," *Phys. Rev.*, vol. 57, pp. 1169–1177, 1940.
- [38] K. H. Aufderheide, "Localized atomic orbitals for atoms in molecules. i. methodology," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 73, no. 4, pp. 1777–1788, 1980.
- [39] J. C. Phillips and L. Kleinman, "New method for calculating wave functions in crystals and molecules," *Phys. Rev.*, vol. 116, pp. 287–294, Oct 1959.
- [40] E. Antoncik, "Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 10, no. 4, pp. 314 – 320, 1959.
- [41] B. J. Austin, V. Heine, and L. J. Sham, "General theory of pseudopotentials," *Phys. Rev.*, vol. 127, pp. 276–282, Jul 1962.
- [42] A. Zunger and M. L. Cohen, "First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms," *Phys. Rev. B*, vol. 18, pp. 5449–5472, Nov 1978.

- [43] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 7892–7895, Apr 1990.
- [44] P. E. Blochl, “Generalized separable potentials for electronic-structure calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 5414–5416, Mar 1990.
- [45] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 1993–2006, Jan 1991.
- [46] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, and M. Payne, “First principles methods using castep,” *Z. Kristall.*, vol. 220, pp. 567–570, 2005.
- [47] J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne, and V. Heine, “Optimized and transferable nonlocal separable ab initio pseudopotentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 4174–4180, Feb 1993.
- [48] M. H. Lee *PhD Thesis. Cambridge University*, 1996.
- [49] E. Correia, J. Dantas, and J. Andrade, “Considerações acerca dos conceitos de condutores, isolantes e semicondutores nos livros de ensino médio sob um olhar da teoria de bandas de energia,” *Scientia Plena*, vol. 13, 01 2017.
- [50] V. Astašauskas, A. Bellissimo, P. Kuksa, C. Tomastik, H. Kalbe, and W. S. Werner, “Optical and electronic properties of amorphous silicon dioxide by single and double electron spectroscopy,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 241, p. 146829, 2020. Sources, Interaction with Matter, Detection and Analysis of Low Energy Electrons (SIMDALEE2).
- [51] A. Castellanos-Gomez, L. Vicarelli, E. Prada, J. O. Island, K. L. Narasimha-Acharya, S. I. Blanter, D. J. Groenendijk, M. Buscema, G. A. Steele, J. V. Alvarez, H. W. Zandbergen, J. J. Palacios, and H. S. J. van der Zant, “Isolation and characterization of few-layer black phosphorus,” *2D Materials*, vol. 1, p. 025001, jun 2014.
- [52] A. Fujishima, X. Zhang, and D. Tryk, “TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena,” *Surface Science Reports*, vol. 63, pp. 515–582, 12 2008.
- [53] P. Kratzer and J. Neugebauer, “The basics of electronic structure theory for periodic systems,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 7, p. 106, 2019.
- [54] D. J. Chadi and M. L. Cohen, “Special points in the brillouin zone,” *Phys. Rev. B*, vol. 8, pp. 5747–5753, Dec 1973.
- [55] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen, “Electronic charge densities for ZnS in the wurtzite and zincblende structures,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 6, pp. 1572–1585, may 1973.
- [56] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976.
- [57] R. A. Evarestov and V. P. Smirnov, “Special points of the brillouin zone and their use in the solid state theory,” *physica status solidi (b)*, vol. 119, no. 1, pp. 9–40, 1983.

- [58] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 16, pp. 1748–1749, Aug 1977.
- [59] N. B. e. a. Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, “Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 395502, sep 2009.
- [60] T. B. e. a. P Giannozzi, O Andreussi, “Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, p. 465901, oct 2017.
- [61] P. Ordejon, D. A. Drabold, M. P. Grumbach, and R. M. Martin, “Unconstrained minimization approach for electronic computations that scales linearly with system size,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, pp. 14646–14649, Nov 1993.
- [62] M. R. G. M. Ordejón P, Drabold DA, “Linear system-size scaling methods for electronic-structure calculations,” *Phys Rev B Condens Matter.*, vol. 51, pp. 1456–1476, 1995.
- [63] K. Choudhary and F. Tavazza, “Convergence and machine learning predictions of monkhorst-pack k-points and plane-wave cut-off in high-throughput dft calculations,” *Computational Materials Science*, vol. 161, pp. 300 – 308, 2019.
- [64] L. S. Santos, “Um estudo *ab-initio* de propriedades estruturais e mecânicas de nanofios de óxido de magnésio,” *Dissertação (Mestrado em em Ciência) - IFUSP*, São Paulo. 2009.
- [65] B. G. Pfrommer, M. Côté, S. G. Louie, and M. L. Cohen, “Relaxation of crystals with the quasi-newton method,” *Journal of Computational Physics*, vol. 131, no. 1, pp. 233 – 240, 1997.
- [66] W. Setyawan and S. Curtarolo, “High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools,” *Computational Materials Science*, vol. 49, no. 2, pp. 299 – 312, 2010.
- [67] L. Craco and S. S. Carara, “Emergent atomistic kondo resonances in strained carbon-benzene single chains,” *Phys. Rev. B*, vol. 101, p. 205406, May 2020.
- [68] A. C. G. Cauz, G. P. B. Carretero, G. K. V. Saraiva, P. Park, L. Mortara, I. M. Cuccovia, M. Brocchi, and F. J. Gueiros-Filho, “Violacein targets the cytoplasmic membrane of bacteria,” *ACS Infectious Diseases*, vol. 5, no. 4, pp. 539–549, 2019.
- [69] H. Zhang, “Ultrathin two-dimensional nanomaterials,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 10, pp. 9451–9469, 2015.
- [70] C. X. W. X.-J. e. a. Tan, Chaoliang, “Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials,” *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 9, pp. 6225–6331, 2017.
- [71] P. Pureur, *Estado sólido*. Instituto de Física, 2010.
- [72] A. Pisanty, “The electronic structure of graphite: A chemist’s introduction to band theory,” *Journal of Chemical Education*, vol. 68, no. 10, p. 804, 1991.

- [73] A. Tkatchenko and M. Scheffler, “Accurate molecular van der waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data,” *Physical review letters*, vol. 102, p. 073005, 03 2009.
- [74] S. Grimme, “Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction,” *Journal of computational chemistry*, vol. 27, pp. 1787–99, 11 2006.
- [75] R. Dovesi, C. Pisani, and C. Roetti, “Exact-exchange hartree–fock calculations for periodic systems. ii. results for graphite and hexagonal boron nitride,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 17, pp. 517 – 529, 03 1980.
- [76] A. Castro Neto, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov, and A. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Reviews of modern physics*, vol. 81, p. 109, 01 2009.
- [77] J. Wang, S. Deng, Z. Liu, and Z. Liu, “The rare two-dimensional materials with Dirac cones,” *National Science Review*, vol. 2, pp. 22–39, 01 2015.