

Universidade Estadual Paulista
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais

Allan Victor Ribeiro

CÁLCULO DE FUNÇÕES DE WANNIER PARA NANOMATERIAIS:
CUMULENO E GRAFENO

Bauru
2017

Allan Victor Ribeiro

CÁLCULO DE FUNÇÕES DE WANNIER PARA NANOMATERIAIS:
CUMULENO E GRAFENO

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do professor Dr. Alexys Bruno Alfonso.

Bauru
2017

Ribeiro, Allan Victor.
Cálculo de Funções de Wannier para Nanomateriais:
cumuleno e grafeno / Allan Victor Ribeiro, 2017
156 f. : il.

Orientador: Alexys Bruno Alfonso

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2017

1. Funções de Wannier. 2. Tight binding. 3.
Orbitais híbridos. 4. Sistemas nanométricos I.
Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências.
II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE ALLAN VICTOR RIBEIRO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

Aos 28 dias do mês de abril do ano de 2017, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-Graduação da Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALEXYS BRUNO ALFONSO - Orientador(a) do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. JEVERSON TEODORO ARANTES JUNIOR do(a) Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas (CECS) / UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC, Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO do(a) Coordenadoria de Curso de Engenharia de Produção / UNESP - Câmpus de Itapeva, Prof. Dr. ANDRE LUIZ MALVEZZI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de ALLAN VICTOR RIBEIRO, intitulada **Cálculo de funções de Wannier para Nanomateriais: cumuleno e grafeno**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. ALEXYS BRUNO ALFONSO



Prof. Dr. JEVERSON TEODORO ARANTES JUNIOR



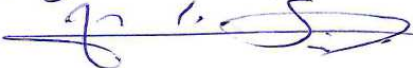
Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO



Prof. Dr. ANDRE LUIZ MALVEZZI



Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO



Aos meus filhos Victor Miguel Barbosa Ribeiro e Matheus Barbosa Ribeiro (em
memória), presentes de Deus em minha vida.

Agradecimentos

Agradeço ao prezado professor Alexys Bruno Alfonso pela orientação, paciência e pelas ricas discussões realizadas ao longo deste trabalho e que muito contribuíram para a minha formação pessoal, profissional e amadurecimento intelectual. Agradeço também a oportunidade da agradável convivência e pela amizade e grande admiração que se firmou ao longo de mais de 12 anos de trabalho. Período que compreende desde a iniciação científica (2005) e que se estendeu ao mestrado e doutorado.

Agradeço a minha família e especialmente à minha mãe, Maria Luiza Monteiro, pelos valores e exemplos de superação, perseverança e trabalho. Ao meu pai Valdir José Ribeiro Junior por apontar princípios voltados a idoneidade e ao valor do trabalho honesto. Aos meus irmãos Lucas Henrique Ribeiro e Luiz Gustavo Ribeiro pelos bons momentos e a constante motivação. Agradeço aos meus filhos Victor Miguel Barbosa Ribeiro e Matheus Barbosa Ribeiro, a quem dedico esta Tese, pela preciosa convivência e alento nos momentos difíceis ao longo desta jornada.

Agradeço ao Prof. Denis Rafael Nachbar (IFSP) pela colaboração e pelos trabalhos pioneiros sobre as funções de Wannier desenvolvidos sob a orientação do Prof. Alexys Bruno Alfonso. Estendo os agradecimentos aos professores Filipe Camargo Dalmatti Alves Lima (IFSP) e Marcos Veríssimo Alves (UFF) pelas discussões referentes a aspectos computacionais. Agradeço à professora Andrea Brito Latgé (UFF) e ao professor Jeverson Teodoro Arantes Junior (UFABC), que na banca de mestrado apontaram contribuições relevantes sobre o método tight binding e que foram incorporadas nesta Tese.

Agradeço a banca examinadora pelas valorosas contribuições, sendo esta composta pelos professores Jeverson Teodoro Arantes Junior (UFABC), Augusto Batagin Neto (Unesp), Julio Ricardo Sambrano (Unesp), Alexys Bruno Alfonso (Unesp) e Andre Luiz Malvezzi (Unesp). Em especial, agradeço aos professores André Luiz Malvezzi (Unesp) e Augusto Batagin Neto (Unesp), que também participaram da banca de qualificação e contribuíram significativamente para a melhoria deste trabalho.

Agradeço também a todos os amigos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. Subjetivamente, registro meus agradecimentos aos artistas

e compositores da *boa música*, esta que esteve presente nas inúmeras noites solitárias de trabalho necessárias para o desenvolvimento desta Tese.

Agradeço ainda aos colegas que se fizeram presentes em minha trajetória pessoal e profissional. Em especial, ao Prof. Moacir Pereira de Souza Filho (Unesp) pela colaboração nos trabalhos acadêmicos voltados ao ensino de Física e Nanotecnologia, e amizade firmada ao longo destes últimos dez anos. Agradeço à Red NanoDyF de Divulgação e Formação em Nanotecnologia pela motivação e suporte nos desdobramentos e divulgação das ações voltadas ao ensino de nanociência e nanotecnologia. Agradeço aos amigos da Tilibra onde iniciei minha vida profissional; do Sesi-Bauru onde dei início a minha carreira docente; da Faculdade de Ciências, aos amigos técnicos de laboratório pelo longos anos de companheirismo e aos Departamentos de Física e Matemática da Unesp - Campus de Bauru; do IFSP campus Birigui e a toda equipe do curso de Licenciatura em Física do IFSP campus Birigui pelo constante incentivo e motivação.

Ao Programa de Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) agradeço as oportunidades.

Ribeiro A. V. **Cálculo de Funções de Wannier para Nanomateriais: cumuleno e grafeno** 2017. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2017.

RESUMO

Gregory H. Wannier, em 1937, introduziu uma representação dos orbitais eletrônicos cristalinos em termos de funções ortogonais localizadas relacionadas com os orbitais atômicos. Posteriormente, tais funções foram denominadas de funções de Wannier. Nos últimos 30 anos, estudos têm apontado um crescente interesse da comunidade científica por estas funções, as quais se apresentam como uma poderosa ferramenta para a investigação de propriedades eletrônicas dos materiais. No presente trabalho, calculamos as funções de Wannier de sistemas nanométricos uni e bidimensionais. Inicialmente abordamos o cumuleno, que consiste em uma cadeia de átomos de carbono equidistantes. As funções de Bloch são obtidas por meio de uma aproximação tight binding e as funções de Wannier, usuais e generalizadas, são calculadas a partir delas. São discutidas as relações entre as funções de Wannier generalizadas obtidas por meio da aproximação tight binding e os orbitais híbridos *sp*. Isto é explicado mediante um cálculo alternativo das funções de Wannier, com a resolução de um problema de autovalores generalizado. As funções de Wannier das bandas p_z do grafeno também são calculadas a partir das funções de Bloch obtidas por meio de uma aproximação tight binding. Elas assemelham-se a um par ligante-antiligante de orbitais moleculares, e suas propriedades de simetria e localização são discutidas. Finalmente, por meio de uma combinação dos pacotes PWscf (baseado em ondas planas e na teoria do funcional da densidade) e wannier90, são calculadas as funções de Bloch e as funções de Wannier de máxima localização para arranjos atômicos com periodicidade em uma (cumuleno) e duas (grafeno) dimensões. Há boa concordância qualitativa entre os resultados da aproximação tight binding e da teoria do funcional da densidade. Deve-se ressaltar que a primeira abordagem não usa réplicas dos sistemas nanométricos e permite aprofundar o entendimento das propriedades e do significado físico das funções de Wannier.

Palavras chave: Funções de Wannier, tight binding, orbitais híbridos, sistemas nanométricos.

Ribeiro A. V. **Calculation of Wannier functions for Nanomaterials: cumulene and graphene** 2017. Thesis (Graduate Program in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2017.

ABSTRACT

Gregory H. Wannier, in 1937, introduced a representation of crystalline electronic orbitals in terms of localized orthogonal functions related to the atomic orbitals. Subsequently, these functions were called as Wannier functions. Over the past 30 years, studies have shown a growing interest of the scientific community on these functions, which are presented as a powerful tool to investigate the electronic properties of materials. In this work, we calculate the Wannier functions of one and two-dimensional nanometric systems. Initially, we deal with cumulene, which consists of a chain of equidistant carbon atoms. The Bloch functions are obtained by means of a tight binding approximation, and the standard and the generalized Wannier functions are derived from them. The relations between the generalized Wannier functions and the sp hybrid orbitals is discussed. This is explained through an alternative calculation of the Wannier functions, solving a generalized eigenvalue problem. The p_z Wannier functions of graphene are also calculated from the Bloch functions obtained by means of a tight binding approximation. They resemble a bonding-antibonding pair of molecular orbitals, and their symmetry and localization properties are discussed. Finally, by combining the computational codes PWscf (based on plane waves and the Density-functional Theory) and wannier90, the Bloch functions and the maximally localized Wannier functions are calculated for atomic arrangements which are periodic in one (cumulene) and two (graphene) dimensions. There is a good qualitative agreement between the results of the tight binding and density-functional approaches. It should be noted that the former does not involve replicas of the nanometric systems and allows a deeper understanding of the properties and the physical meaning of the Wannier functions.

Key words: Wannier Functions, tight binding, hybrid orbitals, nanometric systems.

Sumário

Sumário	ix
1 Introdução	12
2 O átomo de Carbono	27
2.1 Introdução	27
2.2 Orbitais atômicos	30
2.2.1 Orbitais atômicos hidrogenoides	30
2.2.2 Orbitais do átomo de carbono	34
2.3 Hibridização em um átomo de carbono	38
2.3.1 Aspectos históricos e conceituais da hibridização	38
2.3.2 Obtenção dos híbridos via minimização da variância	40
2.3.3 Análise dos orbitais híbridos	46
2.4 Conclusões do capítulo	50
3 Funções de Wannier de cadeias atômicas de carbono: uma aproximação tight binding	52
3.1 Introdução	52
3.2 Fundamentos Teóricos	53
3.2.1 Aproximação tight binding	53
3.2.2 Bandas de Energia do cumuleno	55
3.2.3 Funções de Wannier	56
3.2.4 Funções de Wannier generalizadas	58
3.3 Resultados Numéricos	60
3.4 Cálculo direto das Funções de Wannier generalizadas do cumuleno	66
3.5 Conclusões do capítulo	70

4	Funções de Wannier do grafeno: aproximação tight binding	72
4.1	Introdução	72
4.2	Estrutura cristalina do grafeno	73
4.3	Aproximação tight binding para o grafeno	74
4.4	Funções de Wannier do grafeno	76
4.5	Simetria das funções de Wannier	76
4.6	Resultados numéricos para funções de Wannier do grafeno	79
4.7	Conclusões do capítulo	88
5	Sobre os códigos PWscf e wannier90	89
5.1	Introdução	89
5.2	Teoria do Funcional da Densidade	89
5.3	Quantum Espresso e o PWscf	93
5.4	O código wannier90 e as funções de Wannier de máxima localização	95
6	Cálculos das Funções de Wannier de arranjos atômicos mediante os pacotes PWscf e wannier90	97
6.1	Introdução	97
6.2	Arranjos atômicos unidimensionais: cumuleno	98
6.3	Arranjos atômicos bidimensionais: grafeno	103
6.4	Conclusões do capítulo	108
7	Conclusões e Perspectivas	109
A	Projeções ortogonais de vetores e operadores lineares	114
B	Problema de autovalores generalizado	116
C	Aspectos relevantes para a implementação dos cálculos no PWscf e wannier90	118
C.1	O uso do código <i>bands.x</i>	120
D	Input cumuleno - PWscf e wannier90	122
D.1	Input Cumuleno - PWscf	122
D.2	Input Cumuleno - wannier90	124

E	Input grafeno - PWscf e wannier90	127
E.1	Input Grafeno - PWscf	127
E.2	Input Grafeno - wannier90	129
F	Produção Acadêmica na área de Física do Estado Sólido e Ciência dos Materiais	132
G	Desdobramentos para a área de ensino de Nanociência e Nanotecnologia	135
	Referências Bibliográficas	141

Capítulo 1

Introdução

A simulação e a modelagem computacional são onipresentes na pesquisa em ciência de materiais [1, 2, 3]. Na edição de março de 2016 da revista *Nature Materials*, uma série de artigos traça um panorama geral dos avanços e desafios da modelagem, bem como os aspectos financeiros que impulsionam esta área do conhecimento. Destaca-se a correlação do número de artigos publicados que incluem o termo “*density functional theory*” (Teoria do Funcional da Densidade) [4] com o número de patentes, como indicado na Figura 1.1. Os dados apontados foram interpretados como evidências de que a modelagem e simulação computacional ajudam significativamente a reduzir o tempo necessário para se estabelecer as pontes entre a pesquisa básica em materiais avançados e a fabricação de produtos que contemplem tal conhecimento.

Neste contexto, Nicola Marzari, um dos precursores contemporâneos do tratamento das funções de Wannier por meio de ferramentas computacionais, aponta os avanços e progressos da simulação de materiais nos últimos 30 anos [6]. Ele reafirma a importância da modelagem na compreensão de trabalhos experimentais e ressalta a versatilidade dos métodos computacionais para explorar diversas variações estruturais e eletrônicas de cada material. Isto permite explicar ou prever a existência de uma estrutura, uma determinada propriedade ou uma funcionalidade [6]. Na Figura 1.2, é reproduzido um gráfico em que Marzari apresentou estudo comparativo entre modelos teóricos baseados em cálculos de primeiros princípios e dados experimentais da resistividade elétrica do grafeno em função da temperatura e a dopagem [6, 7].

Introduzidas por Gregory H. Wannier [8], em 1937, as funções de Wannier (WFs) formam uma base ortonormal de funções localizadas no espaço dos estados eletrônicos num

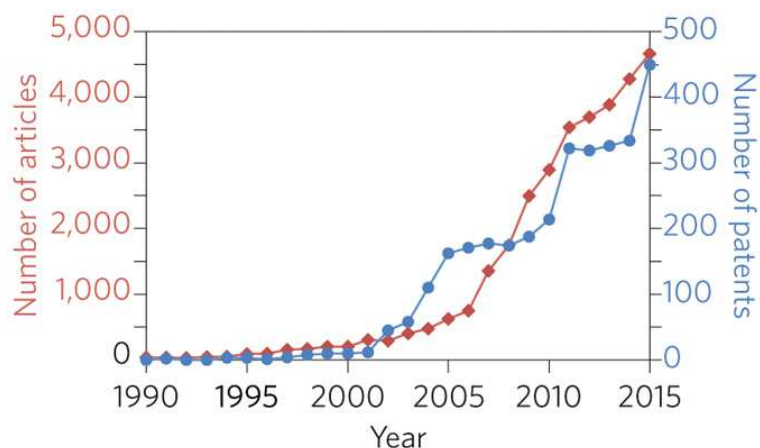


Figura 1.1: Número de artigos e patentes em ciência de materiais, incluindo o termo “teoria do funcional da densidade”, publicado por ano durante os últimos 25 anos. Os dados sobre artigos foram obtidos da plataforma Scopus e os dados das patentes, da plataforma Patentscope. Fonte: Nature Materials, 2016 [5].

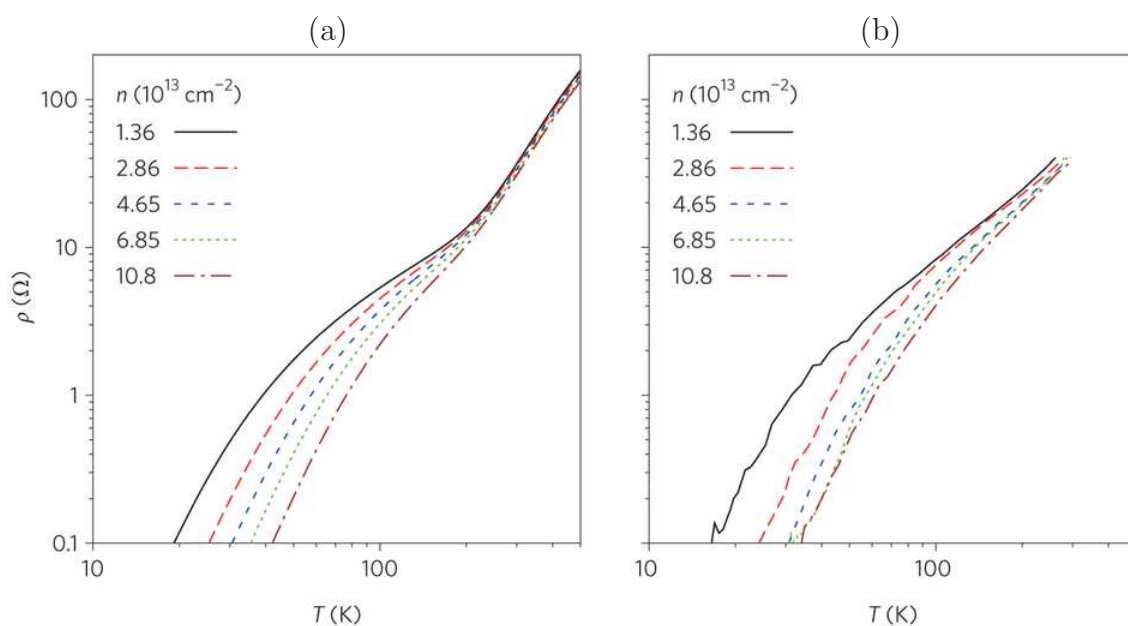


Figura 1.2: Resistividade elétrica do grafeno em função da temperatura e da dopagem (ρ , resistividade elétrica; T , temperatura; n , densidade de portadores). (a) Resultados de primeiros princípios. (b) Dados experimentais. Fonte: Park, 2014 [7].

crystal. Essa base é utilizada na investigação das propriedades de diferentes materiais em distintas áreas, tais como: isolantes [8, 9, 10, 11], metais [12], semicondutores [13], fônica [14], magnetismo [15], transporte eletrônico [16, 17, 18]. Sua utilização, além de auxiliar na compreensão física destes materiais, também melhora a eficiência computacional do tratamento de muitos modelos teóricos [19, 20, 21].

As funções de Wannier ganharam notoriedade num trabalho publicado por Slater [22] e, subsequentemente, foram tema de pesquisa em trabalhos de Kohn e de Cloizeaux [23, 24, 25]. A partir dos anos 90, verifica-se um crescente interesse pelas funções de Wannier, as quais vêm se consolidando dentro da comunidade científica por apresentarem-se como poderosas ferramentas para investigação de propriedades eletrônicas e dielétricas dos materiais. De maneira equivalente aos “orbitais moleculares localizados”, que são comumente utilizados em química quântica, as funções de Wannier também são utilizadas para investigar a natureza das ligações químicas [26].

Para bandas simples em uma dimensão (1D), as funções de Wannier têm sido minuciosamente estudadas desde que W. Kohn publicou, em 1959, um artigo pioneiro que tratava tais funções no caso de cristais com simetria de inversão [24]. Desde então, diversos trabalhos têm tratado de aspectos e propriedades das WFs unidimensionais. A seguir são destacados alguns desses trabalhos: Butler e Zwicker [27] reportaram as WFs para um potencial unidimensional com duas componentes de Fourier; Kertész e Biczó [28] propuseram um procedimento de localização variacional das WFs, para casos de bandas não degeneradas; Pedersen *et al.* [29] analisaram como a escolha da fase complexa das funções de Bloch afeta a localização das WFs do modelo Kronig-Penney; Resta e Sorella [9] mostram como caracterizar condutores e isolantes, analisando características de localização das WFs; He e Vanderbilt [30] investigaram o comportamento assintótico das WFs; Bruno-Alfonso e Hai [31] calcularam as funções de Wannier dos elétrons de condução em super-redes semicondutoras; e Bhattacharjee e Waghmare [32] estudaram a relação das WFs com a fase geométrica associada às funções de Bloch e apresentaram as WFs para o caso do polietileno e o poliacetileno.

Em muitas situações é necessário trabalhar com o conceito de funções de Wannier generalizadas (GWFs), as quais são associadas a um dado grupo de bandas [33, 34]. Por essa razão, a otimização da localização das GWFs tem sido um desafio para os especialistas ao longo de muitas décadas e ainda é um tópico ativo de pesquisa [35]. Recentemente, têm sido investigadas as propriedades da WF de uma banda simples em cristais unidimensionais sem simetria de inversão [36] e a otimização exata da localização das WFs generalizadas de um par de bandas [35]. Além disso, ideias associadas às funções de Wannier têm sido estendidas para tratar cristais fotônicos [14] e anéis quânticos [37].

No Brasil, um dos pioneiros nos cálculos de funções de Wannier foi Nelson de Jesus

Parada (ver Figura 1.3) que no ano de 1969, defendeu sua Tese de livre docência intitulada “Funções de Wannier em cristais” [38]. Em 1970, Parada e Ferreira discutiram como a escolha de fase das funções de Bloch influencia na localização das funções de Wannier [39]. Posteriormente, Moreira e Parada, em 1975, reportaram funções de Wannier para cristais com simetria de inversão. Eles mostraram que há WFs de largura mínima que são reais e simétricas (ou anti-simétricas) em relação aos seus respectivos centros. Também demonstraram que, para bandas não degeneradas, tais funções decaem exponencialmente [40].

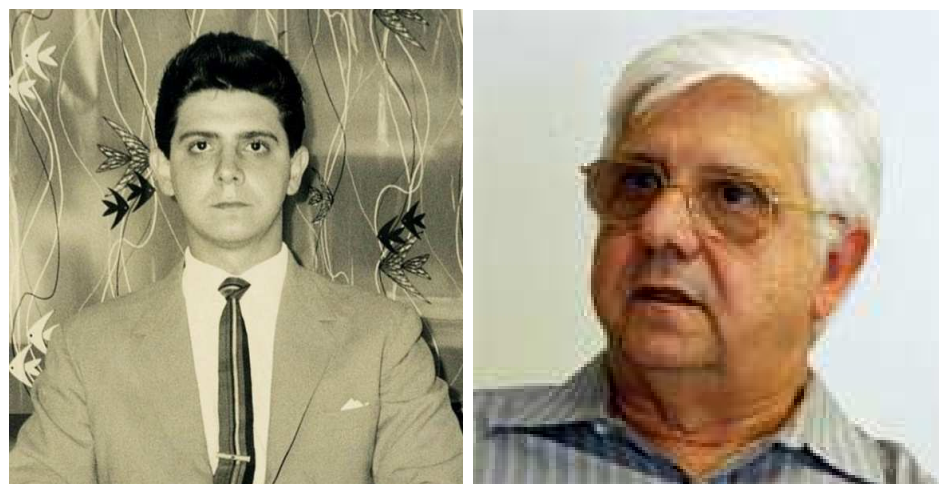


Figura 1.3: Fotos do professor Nelson de Jesus Parada. O professor trabalhou em áreas da fronteira de desenvolvimentos científico-tecnológicos, fazendo carreira, no Brasil, a partir dos anos de 1970, alternando posições na Unicamp, no INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, na Embraer, e em secretarias de governo e órgãos de fomento, em âmbito federal e estadual. Fonte: Associação dos Engenheiros do ITA [41].

Sendo a localização das WFs a sua mais importante propriedade, a partir de meados da década de 1990, algoritmos e códigos computacionais começaram a ser desenvolvidos para a obtenção de funções de Wannier de máxima localização (utilizaremos a abreviação advinda da língua inglesa, MLWFs, que corresponde a *maximally-localized Wannier functions*). Os métodos associados a esses códigos, em sua essência, permitem transformar iterativamente os orbitais de Bloch estendidos advindos de métodos de primeiros princípios em um conjunto único de funções de Wannier de localização máxima. Do ponto de vista teórico e computacional, as MLWFs, além de formar uma base de funções localizadas eficiente para o cálculo da estrutura eletrônica de sistemas periódicos, podem ser aplicadas em todos os casos onde a localização no espaço real representa uma vantagem significativa.

Escrito em Fortran77, o primeiro código computacional para o cálculo das funções de

Wannier de máxima localização, compatível com pacotes computacionais *ab initio*, foi desenvolvido por Nicola Marzari e David Vanderbilt (ver Figura 1.4) no período 1996-98 [34, 42]. Subsequentemente, diversas melhorias e módulos complementares foram implementados no código [17, 43, 44, 45] e, após quase uma década de desenvolvimento, originou-se a primeira versão completa do pacote wannier90 [19], a qual foi lançada em 2008. Desde então, este pacote vem ganhando grande notoriedade, e com uma recente versão disponibilizada em 2014 [46], se apresenta como uma das ferramentas mais completas para a investigação de propriedades eletrônicas por meio das funções de Wannier de máxima localização. Cabe ressaltar que, existem outros códigos computacionais que também utilizam as funções de Wannier para investigar as propriedades eletrônicas de transporte, dos quais pode-se destacar o BoltzWann [47] e o WanT [48].

Propostas alternativas às MLWF, têm sido reportadas. Neste sentido, Qian *et al.* [49] introduziram uma aproximação baseada em *quasi*-orbitais atômicos (QOs) não ortogonais, espacialmente localizados, que são utilizados para reproduzir a estrutura eletrônica de materiais. Nesse trabalho, os autores apresentam um estudo comparativo do método baseado nos QOs com aquele baseado nas MLWFs, para cálculos de estrutura eletrônica de cristais. Com os QOs, os autores conseguiram reproduzir satisfatoriamente resultados de estrutura eletrônica provenientes de métodos *ab initio*.

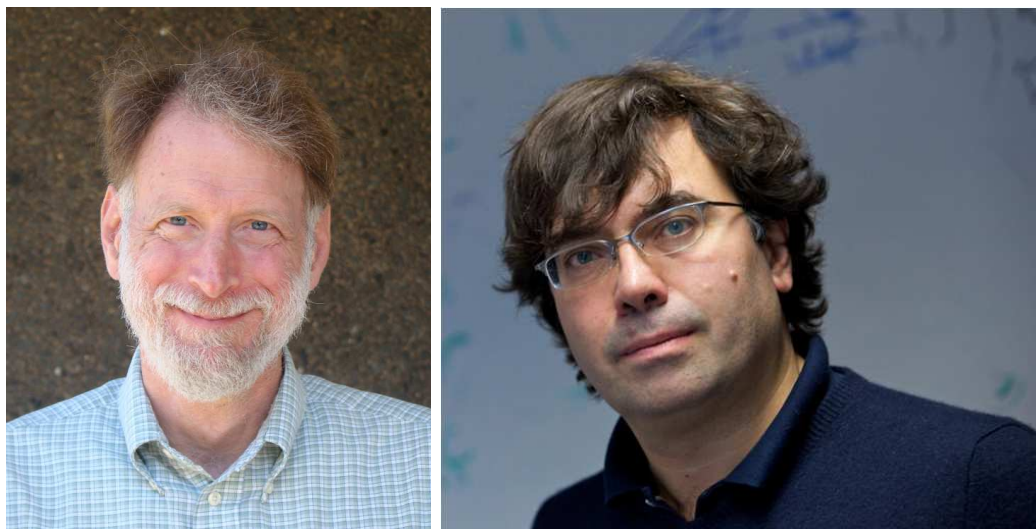


Figura 1.4: Fotos dos professores David Vanderbilt (esquerda) da Rutgers University e Nicola Marzari (direita) da École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suíça. Fonte: Rutgers University [50] e NCCR-MARVEL [51]

Por meio de pesquisa bibliográfica realizada por Bruno-Alfonso [52], é possível verificar

a evolução histórica das pesquisas envolvendo funções Wannier a qual pode ser evidenciada através das Figuras 1.5 e 1.6. Os dados foram retirados da plataforma Web of Science (Thomson Reuters), e correspondem à quantidade de publicações que possuem o termo “Wannier functions” em seus respectivos títulos (Figura 1.5) e, de forma mais ampla, a artigos que contêm o termo “Wannier functions” (Figura 1.6).

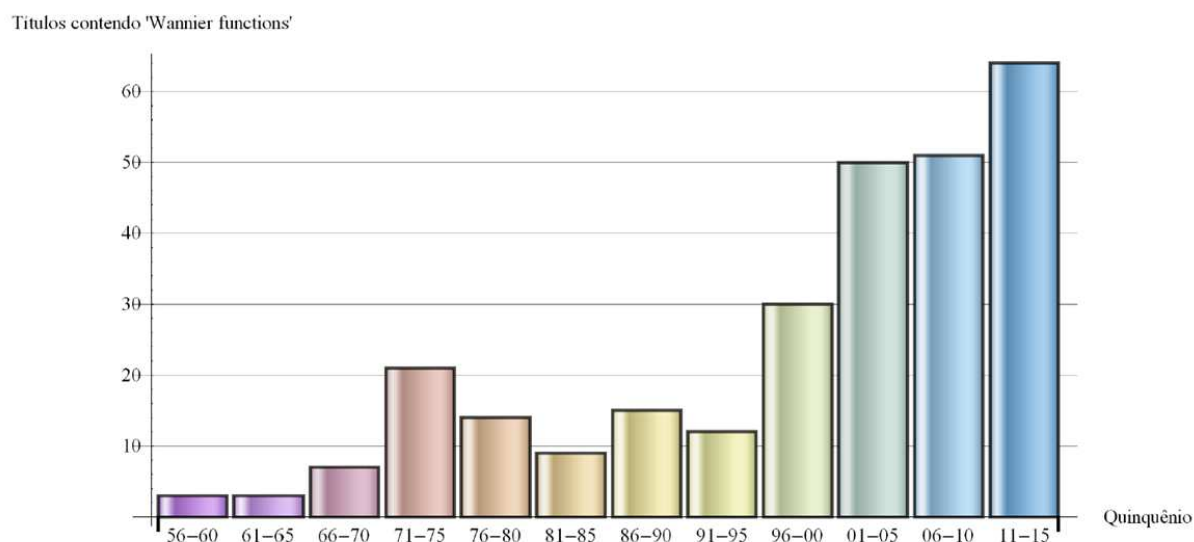


Figura 1.5: Artigos publicados por quinquênio, com título contendo a frase “Wannier functions”.
Fonte: Bruno-Alfonso, 2016 [52].

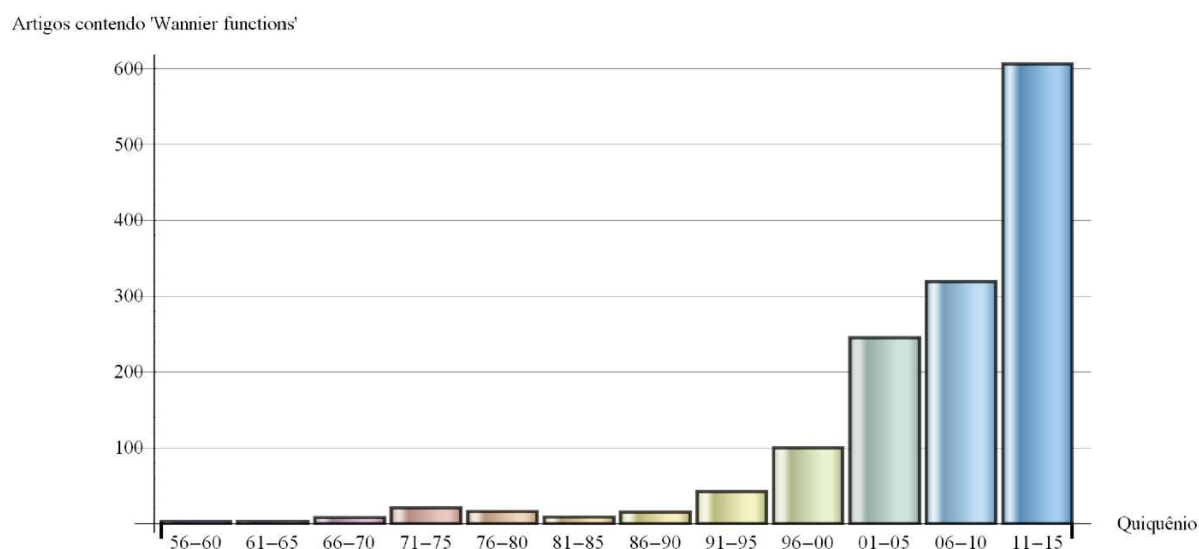


Figura 1.6: Artigos publicados por quinquênio, contendo a frase “Wannier functions”. Fonte: Bruno-Alfonso, 2016 [52].

A partir de 1995, é possível verificar um aumento significativo das publicações associ-

adas às funções de Wannier, fato este acentuado no último quinquênio, como apresentado nas Figuras 1.5 e 1.6. Estes dados evidenciam a relevância do tema abordado nesta tese no panorama científico atual. Pode-se inferir que alguns fatores contribuíram para tal crescimento, são eles: aumento do tamanho e da produtividade da comunidade científica, o amadurecimento do tema e aplicabilidade de conceitos em áreas relacionadas com a nanociência e a nanotecnologia; aumento da produção científica relacionada ao avanço na investigação em nanomateriais; compatibilidade entre algoritmos computacionais que correspondem ao cálculo das funções de Wannier articulados com métodos *ab initio*.

Como um dos temas investigados desta tese, também destacamos que o interesse referente à física das cadeias de carbono tem aumentado no século XXI [53, 54, 55, 56]. Experimentalmente, tais cadeias foram encontradas por Zhao *et al.* [57, 58] no interior de nanotubos de carbono de múltiplas paredes, que foram sintetizados através da técnica de descarga por arco de hidrogênio de varetas de carbono. Elas também têm sido produzidas pela remoção de átomos do grafeno [59].

As primeiras medições de transporte elétrico de cadeias atômicas de carbono foram reportadas por Creto *et al.* em 2013 [60]. Nesse trabalho, as cadeias foram obtidas ao remover átomos de carbono de fitas de grafeno enquanto uma corrente elétrica fluía pela fita e, sucessivamente, ao longo da cadeia. A Figura 1.7 ilustra pictoricamente o esquema proposto para a realização da medição de transporte elétrico da cadeia atômica. Na Figura 1.8 é possível observar, por meio de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e tunelamento (STM), a síntese *in situ* de uma cadeia monoatômica de carbono.

Como resultado, os autores observaram que a formação das cadeias estava acompanhada por uma queda na condutividade elétrica, como mostra a Figura 1.9. Nesta figura é possível verificar que a corrente cai abruptamente de 10^{-5} A (fita de grafeno) para valores entre 10^{-7} e 10^{-9} A (cadeia atômica de carbono). O trabalho também mostra que a tensão mecânica transforma a estrutura atômica da cadeia do cumuleno à configuração poliino, induzindo, assim, um gap ajustável, o que pode ser verificado na Figura 1.10. Esta distorção da cadeia linear, também conhecida como distorção de Peierls, introduz gaps na estrutura de bandas da cadeia linear transformando seu caráter metálico em semicondutor [53, 60, 61, 62]. Neste sentido os autores concluem que a modificação da estrutura eletrônica e as características do contato entre as extremidades da cadeia expli-

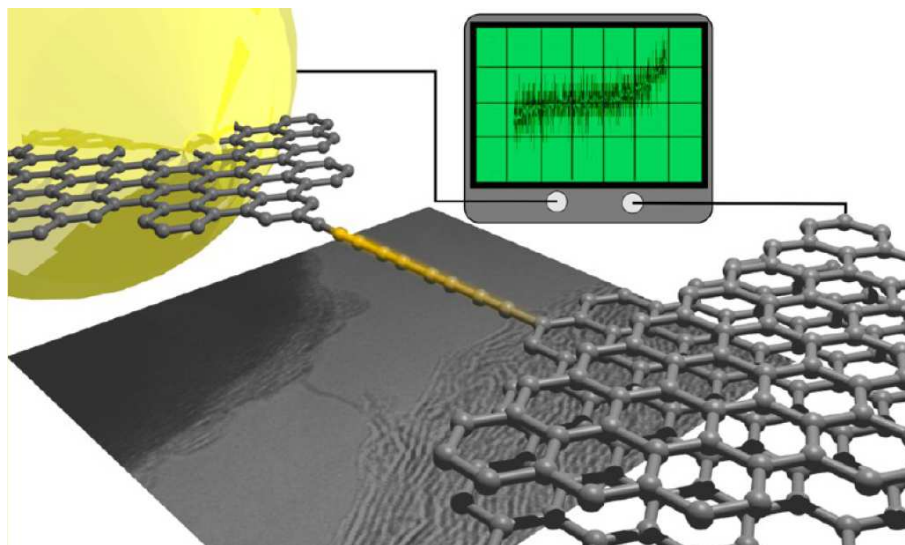


Figura 1.7: Ilustração pictórica do esquema proposto para a realização da medição de transporte elétrico numa cadeia atômica de carbono. Fonte: Cretu, 2013 [60].

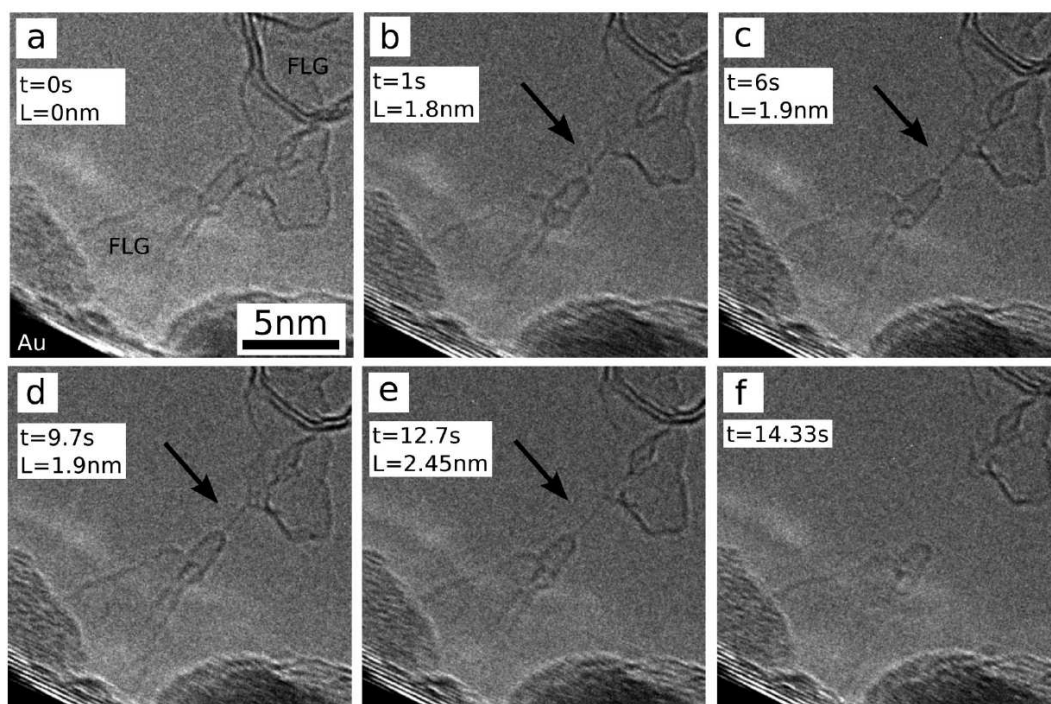


Figura 1.8: Síntese *in situ* de uma cadeia de carbono monoatômico: (a) poucas camadas de uma nanofita de grafeno quebram e formam uma cadeia de carbono (seta) que é estável durante alguns segundos (b-e). Nesta figura a abreviação FLG, advinda da língua inglesa, significa *few-layer graphene nanoribbon*. Em (f) a cadeia, eventualmente quebra e desliga as duas regiões da nanofita de grafeno. A escala de tempo, bem como a comprimento medido da cadeia (na projeção no plano da imagem), são indicados. Fonte: Cretu, 2013 [60].

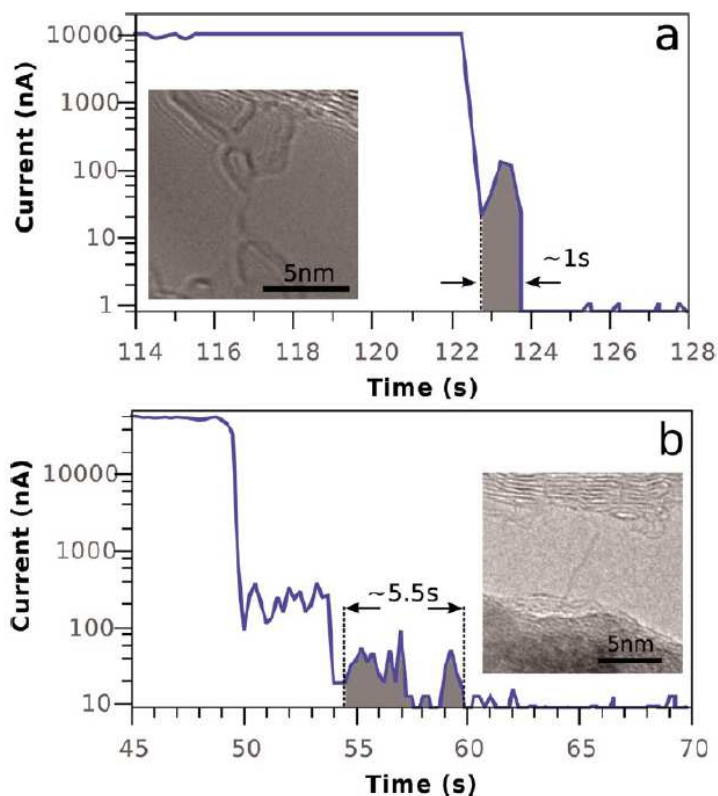


Figura 1.9: (a,b) Corrente elétrica através de duas cadeias atômicas de carbono sob uma tensão constante de 1 V. É mostrada a evolução da corrente e o monitoramento da formação das duas cadeias atômicas. A região preenchida abaixo da curva corresponde ao período de surgimento das cadeias. A imagem interna mostra as respectivas cadeias. Fonte: Cretu, 2013 [60].

com a baixa condutividade da cadeia de carbono restringida localmente. Eles concluíram que o cumuleno pode ser considerado como condutor unidimensional ideal e como o fio mais fino possível para a interconexão em nanodispositivos [60].

Outras propriedades de interesse associadas às cadeias atômicas de carbono têm sido teoricamente investigadas na última década. Seu espectro vibracional tem sido calculado por meio do método tight binding [63], suas propriedades mecânicas têm sido obtidas por meio de dinâmica molecular [64], e os efeitos da interação elétron-fônon sobre sua condutância elétrica foram reportados por Gorjizadeh *et al.* [65]. Além disso, tem sido estudado o seu transporte eletrônico polarizado, quando são ligados covalentemente a nanofitas de grafeno [66].

Em 2013, Fei *et al.* [67] calcularam as energias e o espectro de absorção, usando métodos *ab initio* em uma aproximação de muitos corpos. Mais recentemente, Huang *et al.* [68] investigaram a ressonância do tipo plasmônica. La Torre *et al.* [62] observaram

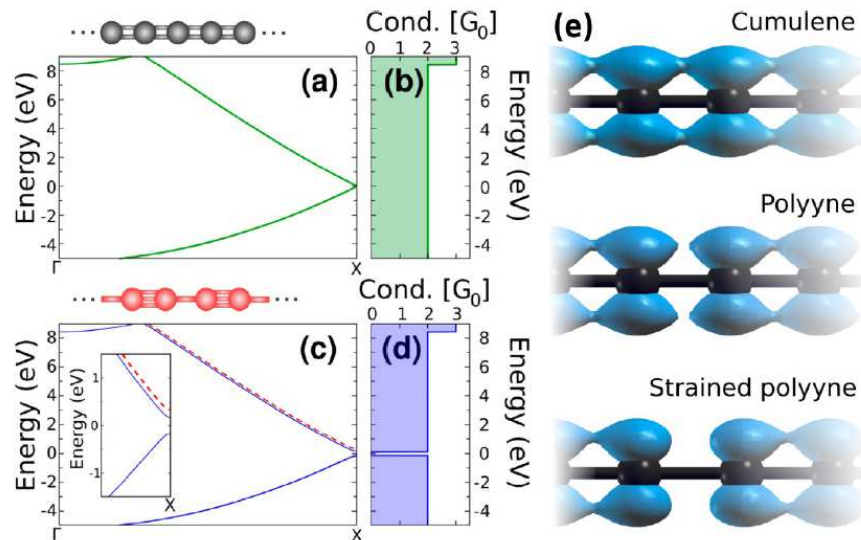


Figura 1.10: Estrutura eletrônica e condutância quântica em *quanta* G_0 ($G_0 = 2e^2/h$) do cumuleno (a,b) e do poliino (c,d) provenientes de cálculos ab initio (DFT). No interior de (c) é ilustrada a estrutura de bandas do poliino com DFT/LDA (linhas azuis) e GW (linhas tracejadas vermelhas). O painel (e) indica a distribuição eletrônica da cadeia de carbono nas duas configurações (cumuleno e poliino) sob tensão mecânica. Fonte: Cretu, 2013 [60].

e calcularam a transição metal-semicondutor associada à tensão mecânica induzida na cadeia e Timoshevskii *et al.* [69] reportaram um estudo teórico da estrutura atômica e suas propriedades mecânicas. Novas perspectivas teóricas são esperadas a partir da aplicação de WFs à investigação de estados localizados nessas estruturas unidimensionais.

Sobre as WFs, em 2004, Calzolari *et al.* [17] calcularam as WFs do cumuleno e do poliino, com o objetivo de investigar as propriedades de transporte dessas cadeias atômicas de carbono. Mais recentemente, Kim e Marzari [16] reportaram resultados similares para o cumuleno (ver Figura 1.11), através do uso do pacote computacional wannier90 [19]. Nesse trabalho os autores utilizam as WFs para calcular as propriedades de transporte eletrônico em uma cadeia composta da junção cumuleno-benzeno-cumuleno, como indicado na Figura 1.12. Em ambos os casos, as WFs são bem localizadas e apresentam simetria de reflexão. Deve-se notar que uma combinação de bandas σ renderia WFs melhor localizadas [35].

Dentro deste contexto de materiais de baixa dimensionalidade e na fronteira da ciência durante vários anos [70, 71], podemos destacar o grafeno, que devido a suas propriedades únicas de transporte e sua relativa facilidade de fabricação, tem sido muito estudado pela

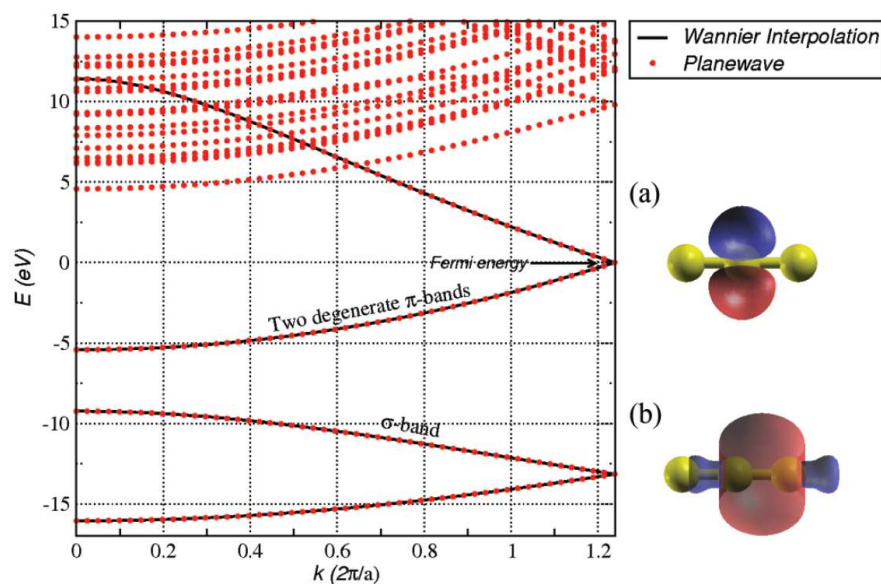


Figura 1.11: Estrutura de bandas do cumuleno para um sistema com dois átomos por célula unitária. Os pontos, indicam o cálculo DFT; as linhas contínuas indicam as bandas provenientes da interpolação das funções de Wannier. (a) função Wannier do tipo p em um sitio atômico; (b) a função Wannier tipo σ . Fonte: Kim, 2013 [16].

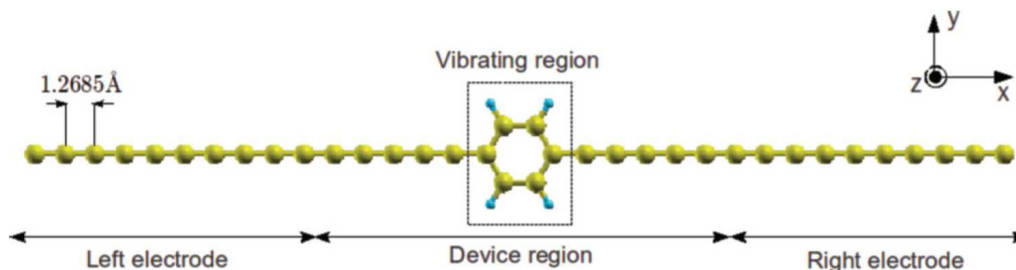


Figura 1.12: Super-célula representando a junção cumuleno-benzeno-cumuleno. Fonte: Kim, 2013 [16].

comunidade científica [72]. Trata-se de um dos mais promissores materiais, sendo indicado para uma ampla gama de aplicações em nano-eletrônica, opto-eletrônica e fotodetectores [72, 73, 74].

Trabalhos recentes mostraram que a aproximação tight binding [75, 76, 77] associada às funções Wannier generalizadas fornece uma descrição fisicamente intuitiva das bandas eletrônicas do grafeno [26, 21, 78]. Neste sentido, Marzari *et al.* [26] calcularam as WFs do grafeno (ver Figura 1.13) e apresentaram uma comparação entre as bandas interpoladas mediante funções de Wannier (método em que se utiliza as WFs como base para o cálculo da estrutura eletrônica) e as bandas geradas por DFT. Jung e MacDonald investigaram

um modelo tight binding para as bandas de grafeno, utilizando as funções Wannier de máxima localização [21, 78]. Ambos os trabalhos reportados por Marzari e Jung obtiveram resultados satisfatórios na descrição das propriedades eletrônicas do grafeno, apontando a aplicabilidade das WFs para investigar as propriedades deste material.

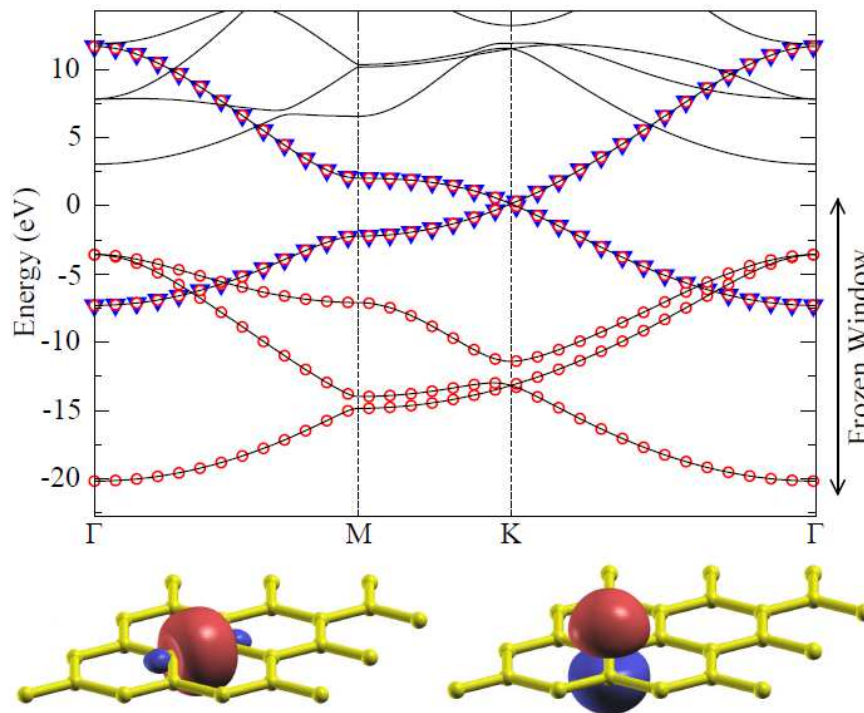


Figura 1.13: Estrutura de bandas do grafeno. Linhas contínuas: bandas originais geradas diretamente a partir de um cálculo DFT. Triângulos (azuis): bandas obtidas mediante funções de Wannier no subespaço selecionado por uma projeção de orbitais atômicos p_z . Círculos (vermelhos), bandas obtidas mediante funções de Wannier no subespaço selecionado, projetando em orbitais atômicos p_z e orbitais híbridos sp^2 em cada átomo. Os painéis inferiores mostram uma MLWF tipo p_z e uma MLWF que representa um estado σ ligante. Fonte: Marzari, 2012 [26].

Neste contexto, articular cálculos provenientes da aproximação tight binding e modelos computacionais baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com funções de Wannier de máxima localização apresenta-se como uma excelente estratégia para investigação em ciência dos materiais.

O objetivo principal deste trabalho é contribuir para o avanço, compreensão e o uso das funções de Wannier de máxima localização para a área de pesquisa em ciência dos materiais. Neste sentido apresenta-se nos capítulos subsequentes, um método que possibilita a obtenção das funções de Wannier para cada banda e, no caso das funções de Wannier generalizadas, para múltiplas bandas. O método proposto possibilita:

- Explorar a simetria das funções de Wannier.
- Investigar a influência das fases das funções de Bloch na localização das funções de Wannier.
- Avaliar o decaimento e a variância das funções de Wannier.
- Investigar sistemas de baixa dimensionalidade (1D e 2D) de forma mais clara e direta, sem a necessidade de utilizar infinitas cópias dos sistemas investigados.
- Por meio de um tratamento matemático e computacional simples, extrair informações da estrutura de bandas, funções de Bloch e funções de Wannier.
- Calcular as funções de Wannier a partir dos orbitais atômicos sem passar pelas funções de Bloch.

Estas contribuições ganham relevância na investigação de sistemas nanométricos, atribuindo ao método maior versatilidade, controle e clareza no cálculo das propriedades das funções de Wannier e aplicações. Tais contribuições também se justificam pelas limitações dos atuais pacotes computacionais utilizados para o cálculo das MLWF. A grande maioria destes foram projetados para a obtenção das MLWF provenientes de múltiplas bandas associadas a faixas de energia pré-determinadas da estrutura de bandas. No caso bandas emaranhadas dentro de uma determinada faixa de energia, o código wannier90 não oferece opções para obtenção da MLWF de uma única banda.

Os códigos desenvolvidos para a aproximação tight binding foram implementados no software *Mathematica* [79]. Os outros pacotes computacionais utilizados nesta tese para o cálculo dos estados de Bloch baseiam-se na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) . Trata-se do código PWscf, que é parte do pacote Quantum Espresso [80]. Essa teoria é muito utilizada em modelagem e simulação computacional de sistemas físicos e permite investigar e prever inúmeras propriedades dos materiais, tais como: eletrônicas, ópticas, físico-químicas, mecânicas e estruturais entre outras [61].

A tese está estruturada em sete capítulos onde são apresentados os resultados relevantes acerca de desenvolvimentos analíticos, numéricos e computacionais, no que tange às funções de Wannier aplicadas a sistemas unidimensionais e bidimensionais baseados em alótropos do carbono.

No Capítulo 2 apresentamos elementos históricos, científicos e tecnológicos que retratam a importância do carbono e seus alótropos para ciência contemporânea e, em especial, para a área de materiais. Na sequência são introduzidos conceitos referentes aos orbitais atômicos e à hibridização, onde são relacionadas características das funções de Wannier e dos orbitais híbridos e destacadas contribuições para a área de Química de Materiais.

No Capítulo 3, são calculadas as funções de Wannier de uma cadeia de átomos carbono com simetria de reflexão. As funções de Bloch são obtidas por meio de uma aproximação tight binding com dependência das três coordenadas espaciais. Ressalta-se que o uso do método tight binding para cálculos desta natureza foi extensivamente estudado em trabalho anterior [81]. As funções de Wannier e funções de Wannier generalizadas são calculadas pela extensão de trabalhos prévios [31, 35]. Como resultado, são discutidas as relações entre GWFs obtidas por meio da aproximação tight binding e os orbitais híbridos *sp*. Os resultados deste capítulo foram publicados na forma de artigo na revista *physica status solidi B* [82]. Ao final deste capítulo buscou-se estabelecer um método alternativo e direto baseado na diagonalização conjunta de matrizes [34] para o cálculo das funções de Wannier generalizadas com variância total mínima ao longo do eixo *x*.

No Capítulo 4, são calculadas as funções de Wannier do grafeno. As propriedades de simetria e localização são investigadas e discutidas na Seção 4.5. As funções de Bloch apresentadas na Seção 4.3 são obtidas por meio de uma aproximação tight binding com dependência das três coordenadas espaciais e um vetor de onda bidimensional.

No Capítulo 5 são abordados conceitos associados aos códigos computacionais utilizados para os cálculos das bandas de energia e estados de Bloch e das funções de Wannier de máxima localização. No Capítulo 6, são calculadas e apresentadas as funções de Wannier de máxima localização de arranjos atômicos com periodicidade em uma (cumuleno) e duas dimensões (grafeno). As MLWF apresentadas são calculadas por meio da combinação dos pacotes PWscf e wannier90.

No Capítulo 7 apresentamos as considerações finais deste trabalho e as perspectivas para trabalhos futuros. No Apêndice A é abordado as projeções ortogonais de vetores e operadores lineares. O Apêndice B trata o problema de autovalores generalizado. Nos Apêndices C, D e E são apresentados alguns aspectos relevantes para a implementação dos cálculos no PWscf e wannier90. As produções científicas realizadas em decorrência dos desenvolvimentos apresentados nesta tese estão detalhadas no Apêndice F. Trata-se

de dois artigos completos publicados em periódicos internacionais, resumos publicados em anais de congressos e participações em eventos científicos nacionais e internacionais. No Apêndice G são suscitados alguns desdobramentos correlatos a temas abordados nesta tese, que inspiraram e motivaram o autor a desenvolver trabalhos de divulgação científica e projetos relacionados ao ensino da nanociência e nanotecnologia.

Capítulo 2

O átomo de Carbono

2.1 Introdução

Imprescindível para a vida como a conhecemos, o carbono é um dos mais abundantes elementos na natureza. Em valores aproximados, na superfície da Terra, o carbono, representa 0.18%, no Sol, 0.3%, e no corpo humano, 23% [83]. Pertence ao grupo 14 da tabela periódica [84, 85] e é considerado um não metal. Devido às características peculiares, atribuídas à sua camada eletrônica de valência, o carbono possui a habilidade de se ligar facilmente com uma ampla gama de elementos. Esta versatilidade do ponto de vista físico-químico lhe confere grande importância em diversas áreas do conhecimento, sendo peça chave para a Química, tanto orgânica quanto inorgânica, e para a Ciência de Materiais [86].

“Carbon is the backbone of life on Earth. We are made of carbon, we eat carbon, and our civilizations - our economies, our homes, our means of transport - are built on carbon. ” **The Carbon Cycle - NASA** [87].

Ao longo da história, materiais a base de carbono desempenharam um papel importante em diversos domínios da ciência e tecnologia, além dos aspectos socioeconômicos e ambientais [86]. Sendo este elemento o “tijolo” fundamental para a composição de vários materiais, pode ser encontrado na natureza em forma de grafite, diamante, carbono amorfo e em diversos compostos orgânicos e inorgânicos.

Com o avanço das técnicas de síntese e caracterização, em especial com o advento das técnicas de microscopia que possibilitaram o acesso direto à estrutura atômica dos materiais, viabilizou-se que novas formas alotrópicas fossem descobertas [88]. Os fulerenos,

os nanotubos e o grafeno fazem parte desta nova família de alótropos do carbono e deram origem a novos campos de investigação associados a sistemas de baixa dimensionalidade: zero-, uni- e bidimensionais.

A Tabela 2.1 apresenta informações sobre as estruturas dos alótropos do carbono e suas respectivas dimensionalidades. Nessa tabela E_g indica a largura do gap fundamental do material, isto é, a distância energética entre os estados ocupados e os estados desocupados, em ultra-baixa temperatura. Dentre elas contam-se os fulerenos (C_{60}), descobertos em 1985 por Robert F. Curl Jr., Sir Harold Kroto e Richard E. Smalley [89] (Prêmio Nobel da Química em 1996), os nanotubos de carbono (NTC), observados por Sumio Iijima em 1991 [90] e sintetizados com parede simples em 1993 [91], e o grafeno [73], isolado por microesfoliação mecânica e identificado em 2004 por Andre Geim e Konstantin Novoselov [70] (prêmio Nobel da Física em 2010). Fotos desses pesquisadores estão apresentadas na Figura 2.1.

Na Figura 2.2 é apresentada a foto da pesquisadora Mildred S. Dresselhaus (1930-2017), considerada pela comunidade científica como precursora da nanotecnologia baseada no carbono. A pesquisadora foi pioneira em desenvolver técnicas para investigar materiais de baixa dimensionalidade, predizendo características e propriedades importantes de fulerenos, nanotubos e grafeno [95, 96]. Por sua grande contribuição, Dresselhaus é conhecida na comunidade científica como a “rainha do carbono” [97].

A natureza covalente das ligações químicas, às quais podem ser associados diferentes tipos de orbitais híbridos (sp , sp^2 e sp^3), conferem ao carbono uma vasta gama de possibilidades de arranjos estruturais. Na Figura 2.3 são apresentados alótropos do carbono associados à hibridização sp^2 em estruturas 0D, 1D, 2D e 3D.

No presente capítulo são apresentados elementos históricos, científicos e tecnológicos que retratam a importância do carbono e seus alótropos para ciência contemporânea e, em especial, na área de materiais. Na Seção 2.2 são introduzidos aspectos conceituais referentes aos orbitais atômicos e, subsequentemente, tratamos o conceito de hibridização na Seção 2.3.



Figura 2.1: Primeira fila, da esquerda à direita: Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto e Richard E. Smalley, ganhadores do Prêmio Nobel de Química em 1996, pela descoberta dos fulerenos. Segunda fila, da esquerda à direita: Sumio Iijima, responsável pela observação dos nanotubos de carbono, Andre Geim e Konstantin Novoselov, ganhadores do prêmio Nobel de Física em 2010, pelas pesquisas sobre o grafeno. Fonte: Nobel Prize [92, 93] e Kavli Prize [94].



Figura 2.2: Mildred S. Dresselhaus (1930-2017), considerada pela comunidade científica como precursora da nanotecnologia baseada no carbono. Fonte: Chung, 2017 [97].

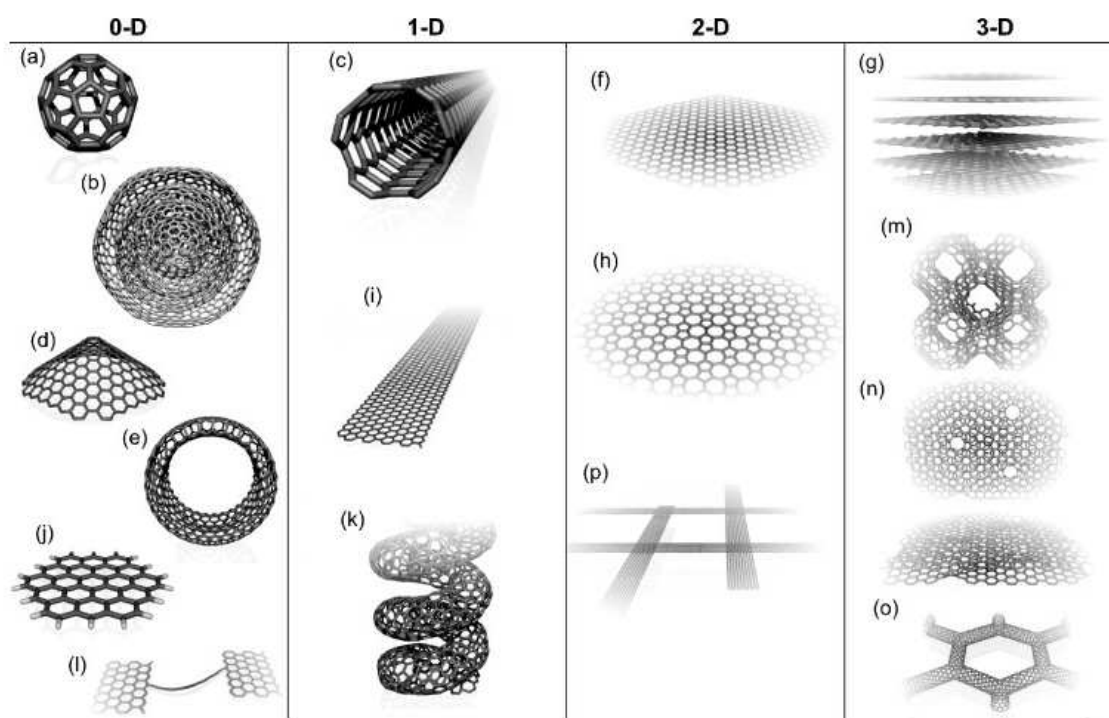


Figura 2.3: Alótropos do carbono associados à hibridização sp^2 em estruturas 0D, 1D, 2D e 3D: (a) fulerenos (C_{60}), (b) nanocebolhas, (c) nanotubos de carbono, (d) nanocones, (e) nanotoróides, (f) grafeno, (g) cristais de grafite 3D, (h) superfície Haeckelite, (i) nanofitas de grafeno, (j) clusters de grafeno, (k) nanotubos de carbono helicoidal, (l) cadeias curtas de carbono, (m) cristais Schwarzite 3D, (n) nano-espuma de carbono, (o) rede de nanotubos 3D e (p) rede de nanofitas 2D. Fonte: Terrones, 2010 [98].

2.2 Orbitais atômicos

Como base para a compreensão dos orbitais do átomo de carbono, convém revisar o átomo de hidrogênio.

2.2.1 Orbitais atômicos hidrogenoides

Nesta seção são expostos os aspectos fundamentais dos orbitais atômicos hidrogenoides (de um sistema formado por um núcleo ou caroço e um único elétron) [81], isto é, um elétron de massa m_e e carga $-q_e$ interagindo, segundo a lei de Coulomb, com um núcleo de carga $+Zq_e$.

Segundo Mulliken [99], o termo *orbital* expressa uma abreviação para a *função de*

Tabela 2.1: Alótropos do Carbono. Fonte: Saito, 1998 [96].

Dimensão	0D	1D	2D	3D
Alótropo	C_{60} Fulereo	nanotubo carbinos	grafite fibra	diamante amorfo
Hibridização	sp^2	sp^2 e sp	sp^2	sp^3
Densidade (g/cm ³)	1.72	1.2-2.0 2.68-3.13	2.26 2	3.515 2-3
Comprimento de ligação (Å)	1.40(C=C) 1.46(C=C)	1.44(C=C)	1.42(C=C) 1.44(C=C)	1.54(C-C)
Propriedades Eletrônicas	semicondutor $E_g = 1.9$ eV	Metal ou Semicondutor	Semimetal	Isolante $E_g = 5.47$ eV

onda orbital de um elétron, esta última expressão refere-se a qualquer uma das soluções características, ou autofunções, da equação de Schrödinger para um único elétron em um átomo ou molécula [100, 101]. Segundo o princípio de exclusão de Pauli, cada orbital pode ser ocupado por dois elétrons com spins opostos. De posse dos orbitais atômicos, é possível obter a densidade de probabilidade, por unidade de volume, de se encontrar o elétron em uma dada região do espaço [102]. Também pode-se determinar as probabilidades de transição entre cada par de orbitais.

Considerando o núcleo fixo na origem de coordenadas, aproximação de Born-Oppenheimer, a parte espacial da função de onda do elétron satisfaz a equação de Schrödinger independente do tempo [103]:

$$\hat{H}_{\text{at}} \varphi(\mathbf{r}) = E \varphi(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

com

$$\hat{H}_{\text{at}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Z q_e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}|}, \quad (2.2)$$

em que \hbar é constante de Planck reduzida e ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo.

Como o Hamiltoniano comuta com o operador do quadrado do momento angular, \hat{L}^2 , e com a projeção desse momento numa direção fixa, os estados estacionários podem ser escolhidos com essas magnitudes bem definidas [104]. Como é usual, a direção fixa é escolhida aqui como aquela do eixo z . Então, a projeção bem definida do momento

angular corresponde ao operador \hat{L}_z . Os orbitais atômicos que são autovetores de \hat{L}^2 e \hat{L}_z são denotados pelos números quânticos l e m . O número quântico l , que toma os valores $l = 0, 1, 2, \dots$, determina o módulo do momento angular, $L^2 = l(l+1)\hbar^2$. O número quântico m determina a projeção do momento angular, $L_z = m\hbar$, e toma os valores $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. Em lugar do número l , pode-se usar s, p, d, f , etc, para $l = 0, 1, 2, 3, \dots$

O espectro energético do átomo tem uma parte contínua (intervalo $E \geq 0$) e uma parte discreta (na região $E < 0$). Para cada par de números quânticos (l, m) , os estados da parte discreta são aqueles em que o elétron e o núcleo estão ligados. Esses podem ser ordenados, em ordem crescente de energia, pelo número quântico $n = l + 1, l + 2, \dots$. No caso particular do sistema hidrogenoide, a energia depende apenas de n . De fato, temos que

$$E_{nlm} = E_n = -\frac{Z^2}{n^2} Ry, \quad (2.3)$$

em que $Ry = \frac{me^2k_c^2q_e^4}{2\hbar^2} \approx 13.6057$ eV é a constante de Rydberg, com $k_c = (4\pi\epsilon_0)^{-1}$. Por essa razão, n é chamado de número quântico principal. Dado n , o número l pode tomar os n valores $0, 1, \dots, n-1$, enquanto m toma $2l+1$ valores para cada l . Por essa razão, cada nível de energia E_n apresenta degenerescência n^2 .

A dependência espacial dos autovetores comuns de \hat{H}_{at} , \hat{L}^2 e \hat{L}_z é dada por

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi), \quad (2.4)$$

em que r , θ e ϕ são as coordenadas esféricas do elétron: r é a distância à origem, θ é o ângulo polar medido em relação à parte positiva do eixo z e ϕ é o azimute medido em volta do eixo z . Os fatores na Eq. (2.4) são:

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2}{a_n}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!2n}} \left(\frac{2r}{a_n}\right)^l e^{-r/a_n} L_{n-l-1}^{(2l+1)}\left(\frac{2r}{a_n}\right), \quad (2.5)$$

em que $L_n^{(l)}(x)$ é um polinômio associado de Laguerre, $a_B = \frac{\hbar^2}{me^2k_cq_e^2} \approx 0.529177$ Å é o raio de Bohr, $a_n = n a_B/Z$,

$$\Theta_{lm}(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{(|m|)}[\cos(\theta)], \quad (2.6)$$

em que $P_l^{(m)}(x)$ é uma função associada de Legendre, e

$$\Phi_m(\phi) = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}. \quad (2.7)$$

Apesar do conjunto ortogonal de funções de onda que são autovetores de \hat{L}^2 e \hat{L}_z ser suficiente para lidar com os estados atômicos, às vezes prefere-se trabalhar com um outro conjunto de funções de onda reais. Enquanto as funções de onda com $m = 0$ são reais, aquelas que têm $m \neq 0$, $\psi_{n,l,m}$ e $\psi_{n,l,-m}$, podem ser substituídos pelas seguintes combinações lineares ortogonais:

$$\psi_{nlm}^{(c)}(\mathbf{r}) = \frac{\psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) + \psi_{n,l,-m}(\mathbf{r})}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \cos(m\phi) \quad (2.8)$$

e

$$\psi_{nlm}^{(s)}(\mathbf{r}) = \frac{\psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) - \psi_{n,l,-m}(\mathbf{r})}{i\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \sin(m\phi), \quad (2.9)$$

com $m > 0$. Assim, os estados np_x , np_y e np_z são representados pelas funções:

$$\psi_{n,p_x}(\mathbf{r}) = \psi_{n,1,1}^{(c)}(\mathbf{r}) = \frac{R_{n1}(r)}{2r} \sqrt{\frac{3}{\pi}} x, \quad (2.10)$$

$$\psi_{n,p_y}(\mathbf{r}) = \psi_{n,1,1}^{(s)}(\mathbf{r}) = \frac{R_{n1}(r)}{2r} \sqrt{\frac{3}{\pi}} y \quad (2.11)$$

e

$$\psi_{n,p_z}(\mathbf{r}) = \psi_{n,1,0}(\mathbf{r}) = \frac{R_{n1}(r)}{2r} \sqrt{\frac{3}{\pi}} z. \quad (2.12)$$

Essas expressões evidenciam que os estados p_x , p_y e p_z têm a mesma forma e diferenciam-se pela orientação. De forma análoga, podem ser gerados orbitais reais para $l = 2$ (subcamada d), $l = 3$ (subcamada f), etc.

Uma característica interessante dos orbitais p reais é que toda combinação linear normalizada deles tem a mesma forma. Os coeficientes da combinação afetam apenas a direção e sentido do novo orbital p . De fato, sendo $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ unitário, a função de onda

$$\begin{aligned} p_{\mathbf{v}} &= v_x np_x + v_y np_y + v_z np_z = \mathbf{v} \cdot (np_x, np_y, np_z) \\ &= \frac{R_{n1}(r)}{2r} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Aqui, $\mathbf{v} \cdot \mathbf{r}$ é a coordenada Cartesiana ao longo da direção e sentido de \mathbf{v} . Isto será aproveitado no tratamento dos orbitais híbridos do átomo de carbono.

Por outro lado, neste trabalho, o grau de localização do elétron num estado quântico representado por $\psi(\mathbf{r})$ é caracterizado pela incerteza da posição $\mathbf{r} = (x, y, z)$. Trata-se do desvio padrão de \mathbf{r} , denotado por σ_ψ , que é a raiz quadrada da variância de \mathbf{r} .

Quanto menor for a variância da posição, maior será o grau de localização do elétron. Essa variância é dada por

$$\sigma_{\psi}^2 = \langle \psi | r^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \mathbf{r} | \psi \rangle^2, \quad (2.14)$$

para cada função de onda normalizada ψ . Vale lembrar que, nesse caso,

$$\rho_{\psi} = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (2.15)$$

é a densidade volumétrica de encontrar a partícula numa vizinhança de \mathbf{r} . No caso dos orbitais hidrogenoides dados por $\psi_{n,l,m}$, devido à simetria, o valor esperado da posição é nulo. A variância da posição depende apenas de n, l , isto é

$$\begin{aligned} \sigma_{n,l}^2 &= \langle \psi_{n,l,m} | r^2 | \psi_{n,l,m} \rangle = \int_0^{+\infty} R_{n,l}^2(r) r^4 dr \\ &= \frac{a_n^2 (n-l-1)!}{(n+l)! 8n} \int_0^{+\infty} \xi^{2l+4} e^{-\xi} \left[L_{n-l-1}^{(2l+1)}(\xi) \right]^2 d\xi. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Em particular, para $n = 1$ e $n = 2$ temos

$$\sigma_{1,0} = \sigma_{1s} = \sqrt{3} a_1^2 = \frac{\sqrt{3} a_B}{Z}, \quad (2.17)$$

$$\sigma_{2,0} = \sigma_{2s} = \frac{\sqrt{42} a_2}{2} = \frac{\sqrt{42} a_B}{Z} \quad (2.18)$$

e

$$\sigma_{2,1} = \sigma_{2p} = \frac{\sqrt{30} a_2}{2} = \frac{\sqrt{30} a_B}{Z}. \quad (2.19)$$

2.2.2 Orbitais do átomo de carbono

Para átomos multi-eletrônicos, a equação de Schrödinger não possui solução exata conhecida e faz-se necessário introduzir aproximações. A simplificação usual é chamada de aproximação monoelétrica, na qual o sistema multi-eletrônico é descrito como se as partículas fossem independentes. Dessa forma, pode-se trabalhar com orbitais similares aos dos sistemas hidrogenoides. Cada orbital eletrônico está associado a um potencial médio gerado pelo núcleo e por uma nuvem de carga negativa devida aos elétrons. Na versão idealizada por Douglas R. Hartree na década de 1920 [105], a função de onda do sistema de elétrons é um produto de funções de onda dos orbitais. O método foi aprimorado por Vladimir A. Fock [106] e John C. Slater [107], considerando a indistinguibilidade dos elétrons, dando lugar ao método Hartree-Fock [108]. Nesse caso, a função de onda do

sistema é o determinante de uma matriz de orbitais, com especificação do spin, que leva o nome de Slater.

Cada átomo de carbono é formado por 6 elétrons ligados a um núcleo que contém 6 prótons e de 2 a 16 nêutrons (dependendo do isótopo, sendo estável com 6 ou 7). Sem considerar a interação spin-órbita, os estados multi-eletrônicos de menor energia podem ser gerados a partir dos orbitais mono-eletrônicos que têm momento angular orbital bem definido numa direção fixa. Os três níveis de energia mono-eletrônicos mais baixos são denotados por E_{1s} , E_{2s} e E_{2p} , com $E_{1s} < E_{2s} < E_{2p}$. Observa-se que, por conta das interações entre os elétrons, o potencial efetivo não tem a forma de Coulomb. Porém, pode-se considerar que conserva a simetria radial. Portanto, é possível escolher os estados com a mesma dependência angular que na seção anterior, mas com dependência radial diferente. Dessa forma, estados com mesmo número quântico n deixam de ter a mesma energia [109]. Em geral, a degenerescência em l é eliminada, enquanto a degenerescência em m é mantida.

Os níveis E_{1s} , E_{2s} e E_{2p} correspondem aos conjuntos de orbitais ortogonais $\{1s\}$, $\{2s\}$ e $\{2p_-, 2p_0 \text{ e } 2p_+\}$, sendo que cada orbital aceita exatamente duas orientações opostas do spin. Por essa razão, os estados multi-eletrônicos menos energéticos do carbono são denotados pela configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$.

Neste trabalho, os orbitais do carbono não são calculados a partir de um potencial não Coulombiano. Para simplificar, são usadas funções de onda hidrogenoides, como da seção anterior. Escolhe-se $Z_{1s} = +6$ e adota-se os valores sugeridos por Mayer [110], $Z_{2s} = +3.2166$ e $Z_{2p} = +3.1358$. Assim, as funções de onda dos orbitais $1s$, $2s$ e $2p_0$ são dadas por

$$\psi_{1s} = \psi_{1,0,0} = \frac{e^{-rZ_{1s}/a_B}}{\sqrt{\pi}(a_B/Z_{1s})^3}, \quad (2.20)$$

$$\psi_{2s} = \psi_{2,0,0} = \frac{e^{-rZ_{2s}/(2a_B)} \left(2 - \frac{Z_{2s}r}{a_B}\right)}{4\sqrt{2\pi}(a_B/Z_{2s})^3}, \quad (2.21)$$

e

$$\psi_{2p_0} = \psi_{2,1,0} = \frac{e^{-rZ_{2p}/(2a_B)} r \cos(\theta)}{4\sqrt{2\pi}(a_B/Z_{2p})^5}. \quad (2.22)$$

A incerteza da posição no estado $1s$, segundo a Eq. (2.17), é $(\Delta r)_{1s} \approx 0.1528 \text{ \AA}$. Trata-se de um valor muito pequeno em comparação com as distâncias interatômicas em moléculas e materiais. Assim, o orbital $1s$ não tem importância direta nas ligações

químicas do carbono. Por outro lado, as incertezas da posição nos orbitais $2s$ e $2p$, dadas pelas Eqs. (2.18) e (2.19), são $(\Delta r)_{2s} \approx 1.0662 \text{ \AA}$ e $(\Delta r)_{2p} \approx 0.9243 \text{ \AA}$, respectivamente. Ambos são da ordem de seis vezes $(\Delta r)_{1s}$ e comparáveis com as distâncias inter-atômicas nos compostos de carbono. Portanto, os orbitais $2s$, $2p_-$, $2p_0$ e $2p_+$ são associados às ligações químicas do carbono.

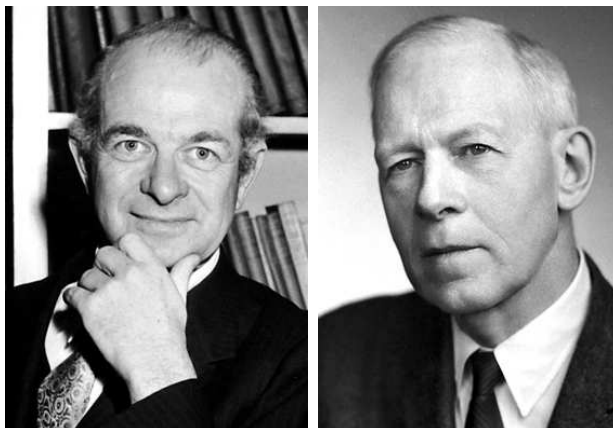


Figura 2.4: Da esquerda à direita, os ganhadores do Prêmio Nobel de Química: Linus Carl Pauling (1954) e Robert S. Mulliken (1966). Ambos foram premiados pelas contribuições voltadas ao uso da Mecânica Quântica para o entendimento e a descrição da ligação química. Fonte: Nobel Prize [111, 112].

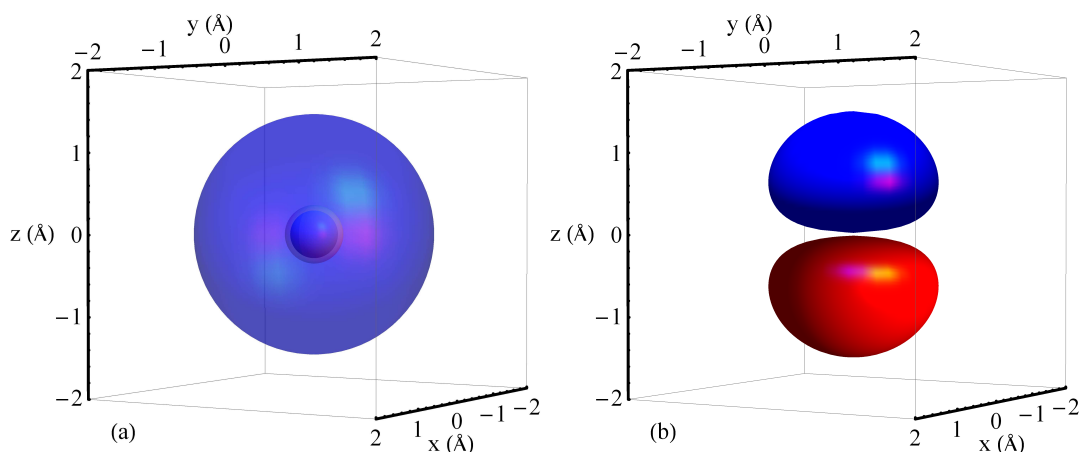


Figura 2.5: Representação gráfica dos orbitais atômicos do carbono através de superfícies de nível: (a) $2s$ e (b) $2p_0$.

Uma maneira de representar graficamente cada orbital atômico é mediante superfícies de nível da densidade de probabilidade $\rho_\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$. Para escolher o nível, pode-se fixar um valor de probabilidade P e achar o valor de densidade $\rho_{\psi,P}$ tal que: (i) a superfície

de nível $\rho_{\psi,P}$ delimita um sólido denotado por $T_{\psi,P}$, (ii) o interior de $T_{\psi,P}$ consiste dos pontos tais que $\rho_{\psi}(\mathbf{r}) > \rho_{\psi,P}$, (iii) a probabilidade de encontrar o elétron em $T_{\psi,P}$ é P . Neste trabalho é usado $P = 0.9$, portanto, entende-se que a superfície delimita uma região do espaço em que a probabilidade de encontrar o elétron é de 90%. Convém notar que sempre que $P' > P$, valem $\rho_{\psi,P'} < \rho_{\psi,P}$ e $T_{\psi,P} \subset T'_{\psi,P}$, ou seja, quanto maior P , menor será $\rho_{\psi,P}$ e mais abrangente será $T_{\psi,P}$.

A Figura 2.5 mostra as superfícies que delimitam os sólidos $T_{2s,0.9}$ e $T_{2p_0,0.9}$, para os orbitais $2s$ e $2p_0$ do átomo de carbono, modelados por funções hidrogenoides, como descrito acima. No caso do orbital $2s$, as superfícies de nível da densidade de probabilidade ρ_{2s} são esferas. O valor máximo global, $\rho_{2s,\max}$, ocorre em $r = 0$, e a densidade tem mais um máximo local em $r_0 = 4a_B/Z_{2s}$, onde vale $\rho_0 = \rho_{2s,\max}/e^4$. Portanto, a probabilidade de encontrar o elétron na região $\rho_{2s} < \rho_0$ é

$$\begin{aligned} P_0 &= \frac{1}{8(a_B/Z_{2s})^3} \int_0^{\bar{r}} e^{-r Z_{2s}/a_B} \left(2 - \frac{r Z_{2s}}{a_B}\right)^2 r^2 dr \\ &= \frac{1}{8} \int_0^{\bar{\xi}} e^{-\xi} (2 - \xi)^2 \xi^2 d\xi = \frac{8 - (\bar{\xi}^4 + 4\bar{\xi}^2 + 8\bar{\xi} + 8)e^{-\bar{\xi}}}{8}, \end{aligned} \quad (2.23)$$

em que $\bar{\xi} = \bar{r} Z_{2s}/a_B$ e \bar{r} é a solução de $\rho_{2s} = \rho_0$ para r no intervalo $(0, 2a_B/Z_{2s})$. Assim, $\bar{\xi}$ é a solução de

$$e^{-\xi}(1 - \xi/2)^2 = e^{-4}, \quad (2.24)$$

para $0 < \xi < 2$, ou seja, $\bar{\xi} \approx 1.44307$. Consequentemente, tem-se que $P_0 \approx 0.049$, e para obter $T_{2s,0.9}$ é preciso usar um valor de densidade, $\rho_{2s,0.9}$ bem menor que ρ_0 . A região $T_{2s,0.9}$ é dada por $0 \leq r \leq r_1$ ou $r_2 \leq r \leq r_3$, tais que $r_1 < r_2 < r_3$ e os três valores de r satisfazem $\rho_{2s} = \rho_{2s,0.9}$ e

$$0.9 = 4\pi \left(\int_0^{r_1} \rho_{2s} r^2 dr + \int_{r_2}^{r_3} \rho_{2s} r^2 dr \right). \quad (2.25)$$

A resolução numérica desse problema produz $r_1 \approx 0.298778 \text{ \AA}$, $r_2 \approx 0.366155 \text{ \AA}$, $r_3 \approx 1.50239 \text{ \AA}$ e $\rho_{2s,0.9} \approx 0.00137497 \rho_{2s,\max}$.

Para o orbital $2p_0$, a densidade é nula para $r = 0$ ou $\theta = \pi/2$, e toma o valor máximo $\rho_{2p_0,\max}$ quando (r, θ) é $(r_{2p}, 0)$ ou (r_{2p}, π) , em que

$$r_{2p} = 2 a_B/Z_{2p} \approx 0.337507 \text{ \AA}, \quad (2.26)$$

e não tem outros máximos locais. A superfície de nível que limita o sólido $T_{2p_0,0.9}$ é dada por

$$\frac{\rho_{2p_0}}{\rho_{2p_0,\max}} = \frac{1}{4} e^{2-r Z_{2p}/a_B} (r Z_{2p}/a_B)^2 \cos^2(\theta). \quad (2.27)$$

Em coordenadas cilíndricas η, ϕ, z , reescreve-se

$$\frac{\rho_{2p_0}}{\rho_{2p_0,\max}} = \frac{1}{4} e^{2-\sqrt{z^2+\eta^2} Z_{2p}/a_B} (z Z_{2p}/a_B)^2. \quad (2.28)$$

Em relação a η , esta equação tem uma única solução positiva, $\eta(z)$, para cada valor de z que satisfaz $z_1 \leq |z| \leq z_2$. Aqui z_1 e z_2 são as soluções positivas de

$$\frac{\rho_{2p_0}}{\rho_{2p,\max}} = \frac{1}{4} e^{2-|z| Z_{2p}/a_B} (z Z_{2p}/a_B)^2. \quad (2.29)$$

A condição para obter $\rho_{2p_0,0.9}$ é

$$0.9 = 4\pi \int_{z_1}^{z_2} \int_0^{\eta(z)} \rho_{2p} \eta \, d\eta \, dz. \quad (2.30)$$

A resolução numérica do problema produz $\rho_{2p_0,0.9} \approx 0.016714 \rho_{2p_0,\max}$. Além disso, a metade superior da superfície está entre $z_1 \approx 0.016875 \text{ \AA}$ e $z_2 \approx 1.54036 \text{ \AA}$. Como $2p_0$ é real, a superfície pode ser colorida em azul onde a função é positiva e vermelho, onde é negativa. Convém notar que $2p_z$ é o orbital $2p_0$, enquanto $2p_x$ e $2p_y$ têm a mesma forma que $2p_0$, mas estão orientados ao longo dos eixos x e y .

Os orbitais aqui descritos serão utilizados nas próximas seções deste capítulo, assim como nos Capítulos 3 e 4, para o desenvolvimento teórico do método da combinação linear de orbitais atômicos.

2.3 Hibridização em um átomo de carbono

2.3.1 Aspectos históricos e conceituais da hibridização

O conceito de orbitais híbridos foi introduzido por Linus Pauling, em 1931 [113]. Ele foi laureado em 1954 com o Nobel de Química pelo seu trabalho relativo à natureza das ligações químicas [114]. Posteriormente, pelo desenvolvimento de sofisticados modelos baseados na Mecânica Quântica, acerca das ligações químicas e estrutura eletrônica de moléculas, utilizando o método dos orbitais moleculares [99, 100, 105], Robert S. Mulliken recebeu o Prêmio Nobel de Química, em 1966 [101].

Sob o viés educacional, cabe destacar que o papel dos orbitais híbridos no currículo de Química, assim como o modo em que o conceito de hibridização é apresentado nos livros didáticos [115], ainda é tema de discussão na comunidade acadêmica. Alguns autores defendem a retirada deste conceito das propostas curriculares [116], outros autores defendem sua manutenção no contexto escolar [117, 118].

No caso do carbono, o estado $2s$ pode combinar-se com um, dois ou três orbitais do conjunto $\{2p_x, 2p_y, 2p_z\}$, originando os chamados orbitais híbridos sp , sp^2 e sp^3 , respectivamente [113]. Em todos os casos, há um vetor unitário \mathbf{v} tal que o orbital híbrido sp^k tem a forma

$$sp^k = \frac{2s + \sqrt{k} 2p_{\mathbf{v}}}{\sqrt{k+1}}. \quad (2.31)$$

Portanto, pode-se dizer que cada um esse orbital híbrido é uma sobreposição do orbital $2s$ com apenas um orbital $2p$, em que o peso relativo do segundo é k .

É interessante notar que a literatura apresenta diagramas similares ao da Figura 2.6. Nela são representados, de forma pictórica, os níveis de energia dos estados $2s$, $2p$, $2sp$, $2sp^2$ e $2sp^3$. Observa-se que o valor esperado da energia num estado híbrido sp^k é dado pela média ponderada das energias dos estados que o compõem, ou seja,

$$E_{sp^k} = \frac{E_{2s} + k E_{2p}}{k+1}. \quad (2.32)$$

Portanto, $E_{2s} < E_{sp} < E_{sp^2} < E_{sp^3} < E_{2p}$. Porém, muitas vezes é omitido o fato de que a energia dos estados híbridos não está bem definida. Para um orbital sp^k , a incerteza no valor de energia é dada por

$$(\Delta E)_{sp^k} = \frac{|E_{2p} - E_{2s}| \sqrt{k}}{k+1}. \quad (2.33)$$

Assim, temos que $(\Delta E)_{sp} = 0.5 |E_{2p} - E_{2s}|$, $(\Delta E)_{sp^2} \approx 0.471405 |E_{2p} - E_{2s}|$, $(\Delta E)_{sp^3} \approx 0.433013 |E_{2p} - E_{2s}|$ e $(\Delta E)_{sp} > (\Delta E)_{sp^2} > (\Delta E)_{sp^3}$. Isto significa que não parece correto dizer que um elétron no carbono ocupa um orbital híbrido com energia bem definida. Portanto, esquemas como o da Figura 2.6 precisariam ser usados com cuidado.

Cabe ressaltar que o conceito de hibridização apresenta interesse apenas no contexto de um composto (molécula ou sólido) [61]. É necessário que a perturbação produzida pelos átomos vizinhos modifique o potencial local e induza a mistura dos orbitais puros. Os orbitais híbridos manifestam-se como aproximações das formas dos estados moleculares, na vizinhança imediata dos átomos de carbono. Em outras palavras, os orbitais híbridos devem ser considerados como secundários, em relação aos orbitais eletrônicos da molécula [119]. Em sólidos, como será mostrado nos próximos capítulos, os orbitais híbridos estão relacionados com funções de Wannier de localização máxima.

A Tabela 2.2 apresenta informações sobre as ligações carbono-carbono, bem como ligações do carbono com outras espécies químicas. As informações referem-se ao tipo

de hibridização, energia de ligação e os comprimentos de ligação [86]. Em cada ligação simples, os átomos de carbono compartilham elétrons em orbitais que, localmente, têm a forma sp^3 . Numa dupla, como apresentado na tabela, são compartilhados elétrons em orbitais à base de orbitais sp^2 e daquele $2p$ que não participa da hibridização. Nas triplas, estão envolvidos orbitais sp e dois orbitais $2p$ não hibridizados.

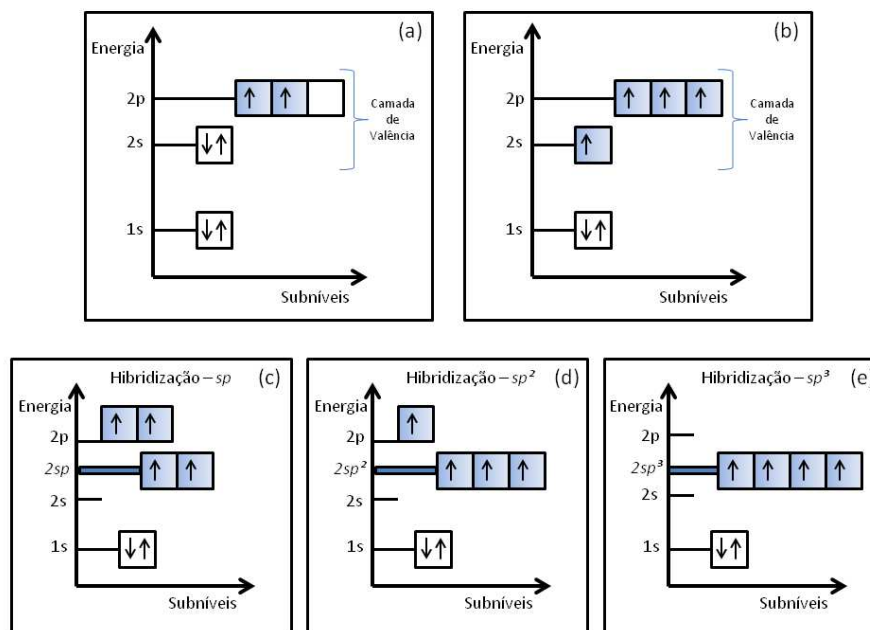


Figura 2.6: Representação pictórica, para um átomo de carbono, dos níveis de energia (a) fundamental, (b) de um estado excitado, e dos estados híbridos (c) sp , (d) sp^2 e (e) sp^3 .

A próxima seção trata de um critério geométrico para obter os orbitais híbridos acima descritos.

2.3.2 Obtenção dos híbridos via minimização da variância

Ao longo da segunda metade do século XX, diversos trabalhos buscaram uma maior compreensão sobre aspectos relativos à geometria e à localização dos orbitais híbridos [120, 121, 122, 123, 124, 125]. A seguir é apresentada uma forma alternativa de obter dos orbitais híbridos [126, 127]. Esta baseia-se em utilizar a variância dos estados eletrônicos da combinação linear de estados $2s$ e $2p$. Por meio da técnica de multiplicadores de Lagrange, procura-se pelas combinações lineares ortogonais que produzem a mínima variância total. Verifica-se que as soluções correspondem aos orbitais híbridos sp^k . A seguir é apresentado o desenvolvimento teórico dessa alternativa, baseado nas referências [126, 127]. Vale

Tabela 2.2: Propriedades de algumas ligações químicas do carbono: tipo de hibridização, energia de ligação e comprimento de ligação [86].

Ligação	Hibridização	Energia de ligação (kJ/mol)	Comprimento de ligação (Å)
C–C	sp^3	370	1.54
C=C	sp^2	680	1.30
C≡C	sp	890	1.20
C–H	sp^3	435	1.09
C–Cl	sp^3	340	1.80
C–N	sp^3	305	1.09
C–O	sp^3	360	1.80

ressaltar que esta apresentação é mais detalhada e completa que as anteriores.

Para um conjunto de $N + 1$ estados, $\Psi = \{\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_N\}$, a variância total é dada por

$$\Omega_{\Psi} = \sum_{q=0}^N \sigma_{\psi_q}^2. \quad (2.34)$$

Para construir orbitais híbridos, usa-se de um conjunto ortonormal $\Phi = \{\varphi_0, \varphi_1, \dots, \varphi_N\}$, com variância total Ω_{Φ} , e gera-se um novo conjunto ortonormal $\Psi = \{\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_N\}$, com

$$\psi_j = \sum_{q=0}^N c_{j,q} \varphi_q, \quad (2.35)$$

para $j = 0, \dots, N$. Como os conjuntos são ortonormais, os coeficientes da combinação linear satisfazem

$$\sum_{q=0}^N c_{j,q}^* c_{j',q} = \delta_{j,j'}. \quad (2.36)$$

A ideia do método que segue é determinar os coeficientes $c_{j,q}$ que minimizem Ω_{Ψ} , sob a condição na Eq. (2.36).

Para o caso particular dos híbridos sp^k do átomo de carbono, considera-se $N = 3$ e $\Phi = \{\varphi_0 = 2s, \varphi_1 = 2p_x, \varphi_2 = 2p_y, \varphi_3 = 2p_z\}$. Portanto,

$$\psi_j = c_{j,0} 2s + \sum_{q=1}^3 c_{j,q} 2p_{x_q}, \quad (2.37)$$

com $j = 0, \dots, 3$. Convém observar que, sem perder generalidade, pode-se supor que $c_{j,0}$ é real, para todo j . Conseqüentemente, a variância total de Ψ é

$$\Omega_{\Psi} = \sigma_{2s}^2 \sum_{j=0}^3 c_{j,0}^2 + \sigma_{2p}^2 \sum_{q=1}^3 \sum_{j=0}^3 |c_{j,q}|^2 - 4\Lambda^2 \sum_{j=0}^3 \sum_{q=1}^3 c_{j,0}^2 \operatorname{Re}^2(c_{j,q}), \quad (2.38)$$

em que

$$\begin{aligned} \Lambda &= \langle 2s|z|2p_0 \rangle = \frac{\sqrt{Z_{2s}^3 Z_{2p}^5} a_B}{24} \int_0^\infty e^{-(Z_{2s}+Z_{2p})\xi/2} (2 - Z_{2s} \xi) \xi^4 d\xi \\ &= \frac{64(Z_{2p} - 4Z_{2s})\sqrt{Z_{2p}^5 Z_{2s}^3} a_B}{(Z_{2p} + Z_{2s})^6} \approx -0.503802 \text{ \AA}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Para simplificar a expressão de Ω_{Φ} , leva-se em conta que a Eq. (2.36) equivale a

$$\sum_{j=0}^3 c_{j,q}^* c_{j,q'} = \delta_{q,q'}. \quad (2.40)$$

Isto permite simplificar os dois primeiros termos na Eq. (2.38), e chega-se em

$$\begin{aligned} \Omega_{\Psi} &= \Omega_{\Phi} - 4\Lambda^2 \sum_{j=0}^3 \sum_{q=1}^3 c_{j,0}^2 \operatorname{Re}^2(c_{j,q}) \\ &= \Omega_{\Phi} + 4\Lambda^2 \left[-1 + \sum_{j=0}^3 c_{j,0}^4 + \sum_{j=0}^3 \sum_{q=1}^3 c_{j,0}^2 \operatorname{Im}^2(c_{j,q}) \right], \end{aligned} \quad (2.41)$$

onde

$$\Omega_{\Phi} = \sigma_{2s}^2 + 3\sigma_{2p}^2 \quad (2.42)$$

é a variância total dos orbitais puros.

Neste ponto, é útil considerar o conjunto de vetores $\{\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \mathbf{c}_3, \mathbf{c}_4\} \subset \mathbb{C}^4$, sendo \mathbb{C} o conjunto dos números complexos, tais que a j -ésima coordenada do q -ésimo vetor é $c_{j,q}$. Assim, as condições estabelecidas pela Eq. (2.36) são equivalentes às seguintes condições: (i) $|\mathbf{c}_j| = 1$, (ii) $\langle \mathbf{c}_j, \mathbf{c}_{j'} \rangle = 0$, com $j, j' = 0, 1, 2, 3$. Dentre as possíveis soluções complexas, as condições são satisfeitas por quatro vetores unitários ortogonais em \mathbb{R}^4 . Isso significa que, considerando os coeficientes de $2s$ reais, os coeficientes dos orbitais $2p$ que minimizam Ω_{Ψ} na Eq. (2.41) também são reais. É importante notar que os quatro vetores formam uma base ortonormal. Então, o vetor unitário \mathbf{c}_1 pode ser escolhido arbitrariamente.

De acordo com as ideias no parágrafo anterior, basta minimizar

$$\Omega_{\Psi} = \Omega_{\Phi} + 4\Lambda^2 \left[-1 + \sum_{j=0}^3 c_{j,0}^4 \right], \quad (2.43)$$

ou seja, minimizar

$$f(c_{0,0}, c_{1,0}, c_{2,0}, c_{3,0}) = -1 + \sum_{j=0}^3 c_{j,0}^4, \quad (2.44)$$

sob a condição

$$g(c_{0,0}, c_{1,0}, c_{2,0}, c_{3,0}) = 1, \quad (2.45)$$

com

$$g(c_{0,0}, c_{1,0}, c_{2,0}, c_{3,0}) = \sum_{j=0}^3 c_{j,0}^2. \quad (2.46)$$

Trata-se da maximização de um polinômio em 4 variáveis, sobre a hiper-esfera de raio 1 com centro na origem. Esse conjunto é fechado e limitado, o que garante a existência do mínimo procurado.

Para determinar os possíveis pontos de mínimo, convém utilizar o método dos multiplicadores de Lagrange. Além de estarem na hiper-esfera, esses pontos devem satisfazer a condição de que os gradientes de f e g sejam paralelos. Isto consiste na existência de um número real, que denota-se λ , tal que

$$\nabla f = \lambda \nabla g. \quad (2.47)$$

Assim, para cada $j = 0, 1, 2, 3$, vale

$$\frac{\partial f}{\partial c_{j,0}} = \lambda \frac{\partial g}{\partial c_{j,0}}, \quad (2.48)$$

ou seja,

$$4c_{j,0}^3 = 2\lambda c_{j,0}. \quad (2.49)$$

Conclui-se que $c_{j,0}^2 = \lambda/2$ ou $c_{j,0} = 0$.

Sem perder generalidade, do ponto de vista físico, pode-se considerar que $c_{j,0}$ é não negativo. Portanto, para cada $j = 0, 1, 2, 3$, vale $c_{j,0} = \sqrt{\lambda/2}$ ou $c_{j,0} = 0$. Isto dá lugar a 16 soluções. Portanto, é conveniente ordenar os orbitais ψ_j de modo que $c_{0,0} \geq c_{1,0} \geq c_{2,0} \geq c_{3,0}$. Assim, os possíveis pontos de mínimo são $C_{-1}(0, 0, 0, 0)$, $C_0(\mu, 0, 0, 0)$, $C_1(\mu, \mu, 0, 0)$, $C_2(\mu, \mu, \mu, 0)$ e $C_3(\mu, \mu, \mu, \mu)$, em que $\mu = \sqrt{\lambda/2}$.

Para determinar o valor de μ para cada ponto suspeito C_k , é preciso levar em conta a condição na Eq. (2.45), ou seja,

$$\sum_{j=0}^3 c_{j,0}^2 = 1. \quad (2.50)$$

Primeiramente, isso permite descartar o ponto C_{-1} . Para os outros valores de k , vale $(k+1)\mu^2 = 1$, ou seja, $\mu = 1/\sqrt{k+1}$. Desta maneira, os pontos suspeitos que restam

são $C_0(1, 0, 0, 0)$, $C_1(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0)$, $C_2(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0)$ e $C_3(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. É muito importante ressaltar que $c_{j,0}^2 = \frac{1}{k+1}$ é o peso que o orbital $2s$ tem no estado ψ_j . Consequentemente, o peso correspondente à mistura de orbitais $2p$ é $1 - c_{j,0}^2 = \frac{k}{k+1}$, e o peso destes relativo ao $2s$ é k . Por essa razão, pode-se dizer que em cada C_k há $k+1$ orbitais híbridos do tipo sp^k e $3-k$ orbitais $2p$ puros. Para C_0 não há hibridização, enquanto os orbitais híbridos sp , sp^2 e sp^3 estão presentes em C_1 , C_2 e C_3 , respectivamente. Esses pontos, juntamente com os orbitais e os valores f e de variância total estão disponíveis na Tabela 2.3. Observa-se que o ponto C_3 , que consiste de 4 orbitais sp^3 , produz o mínimo global da variância total.

Tabela 2.3: Pontos suspeitos de mínimo da variância total $\Omega_\Psi = \Omega_\Phi + 4f\Lambda^2$ dos orbitais misturados, os tipos de orbitais, o valor da função f e o valor de Ω_Ψ .

Ponto	Orbitais	f	Ω_Ψ
C_0	$(2s, 2p, 2p, 2p)$	0	Ω_Φ
C_1	$(sp, sp, 2p, 2p)$	$-\frac{1}{2}$	$\Omega_\Phi - 2\Lambda^2$
C_2	$(sp^2, sp^2, sp^2, 2p)$	$-\frac{2}{3}$	$\Omega_\Phi - \frac{8}{3}\Lambda^2$
C_3	(sp^3, sp^3, sp^3, sp^3)	$-\frac{3}{4}$	$\Omega_\Phi - 3\Lambda^2$

Um aspecto que não tem sido abordado anteriormente [126, 127] é a classificação dos pontos suspeitos, em relação ao comportamento local da função. Para simplificar a exposição, resolve-se a Eq. (2.46) na forma

$$c_{0,0} = \sqrt{1 - c_{1,0}^2 - c_{2,0}^2 - c_{3,0}^2}. \quad (2.51)$$

Consequentemente, o valor de f coincide com o da seguinte função de três variáveis

$$F(c_{1,0}, c_{2,0}, c_{3,0}) = (1 - c_{1,0}^2 - c_{2,0}^2 - c_{3,0}^2)^2 + c_{1,0}^4 + c_{2,0}^4 + c_{3,0}^4 - 1. \quad (2.52)$$

De um lado, cada derivada parcial de F tem a forma

$$\frac{\partial F}{\partial c_{j,0}} = 4c_{j,0}(c_{j,0}^2 - c_{0,0}^2), \quad (2.53)$$

e anula-se em cada C_k . Do outro lado, a matriz Hessiana de F é

$$\mathbb{H}_F = \begin{pmatrix} 20c_{1,0}^2 - 4c_{0,0}^2 & 8c_{1,0}c_{2,0} & 8c_{1,0}c_{3,0} \\ 8c_{1,0}c_{2,0} & 20c_{2,0}^2 - 4c_{0,0}^2 & 8c_{2,0}c_{3,0} \\ 8c_{1,0}c_{3,0} & 8c_{2,0}c_{3,0} & 20c_{3,0}^2 - 4c_{0,0}^2 \end{pmatrix}, \quad (2.54)$$

e o comportamento local de F pode ser analisado para cada C_k .

No caso de C_0 , tem-se

$$\mathbb{H}_F(0, 0, 0) = \begin{pmatrix} -4 & 0 & 0 \\ 0 & -4 & 0 \\ 0 & 0 & -4 \end{pmatrix}, \quad (2.55)$$

cujos autovalores são todos negativos. Trata-se de um ponto de máximo local. Em C_1 , a matriz é

$$\mathbb{H}_F\left(\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0\right) = \begin{pmatrix} 8 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}. \quad (2.56)$$

Ela tem um autovalor positivo e dois que são negativos. Trata-se de um ponto de sela.

Para C_2 , a Hessiana é

$$\mathbb{H}_F\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0\right) = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 16 & 8 & 0 \\ 8 & 16 & 0 \\ 0 & 0 & -4 \end{pmatrix}, \quad (2.57)$$

com autovalores $8, \frac{8}{3}$ e $-\frac{4}{3}$. Trata-se de um ponto de sela. Ao último ponto, C_3 corresponde

$$\mathbb{H}_F\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 4 & 2 & 2 \\ 2 & 4 & 2 \\ 2 & 2 & 4 \end{pmatrix}, \quad (2.58)$$

que tem autovalores $8, 2$ e 2 . Este é um ponto de mínimo local, o que era de esperar, pois trata-se do ponto de mínimo global (ver a Tabela 2.3).

Uma representação 3D dos pontos suspeitos, no espaço dos coeficientes $c_{1,0}, c_{2,0}$ e $c_{3,0}$, encontra-se na Fig. 2.7(a). A região é a parte da esfera de raio 1 que fica no primeiro octante. O ponto associado aos orbitais sp^3 está no interior da região, enquanto aquele associado aos sp^2 está na face com $c_{3,0} = 0$. Do painel (b) da figura pode-se suspeitar que as soluções sp e sp^2 seriam de mínimo global sob as restrições $c_{2,0} = c_{3,0} = 0$ e $c_{3,0}$, respectivamente. Isso pode ser demonstrado pelo mesmo método dos multiplicadores de Lagrange. O painel (c) ilustra o fato da solução sp^3 ser de mínimo global. Nos painéis (b) e (d) pode-se apreciar que as soluções sp e sp^2 são pontos de sela.

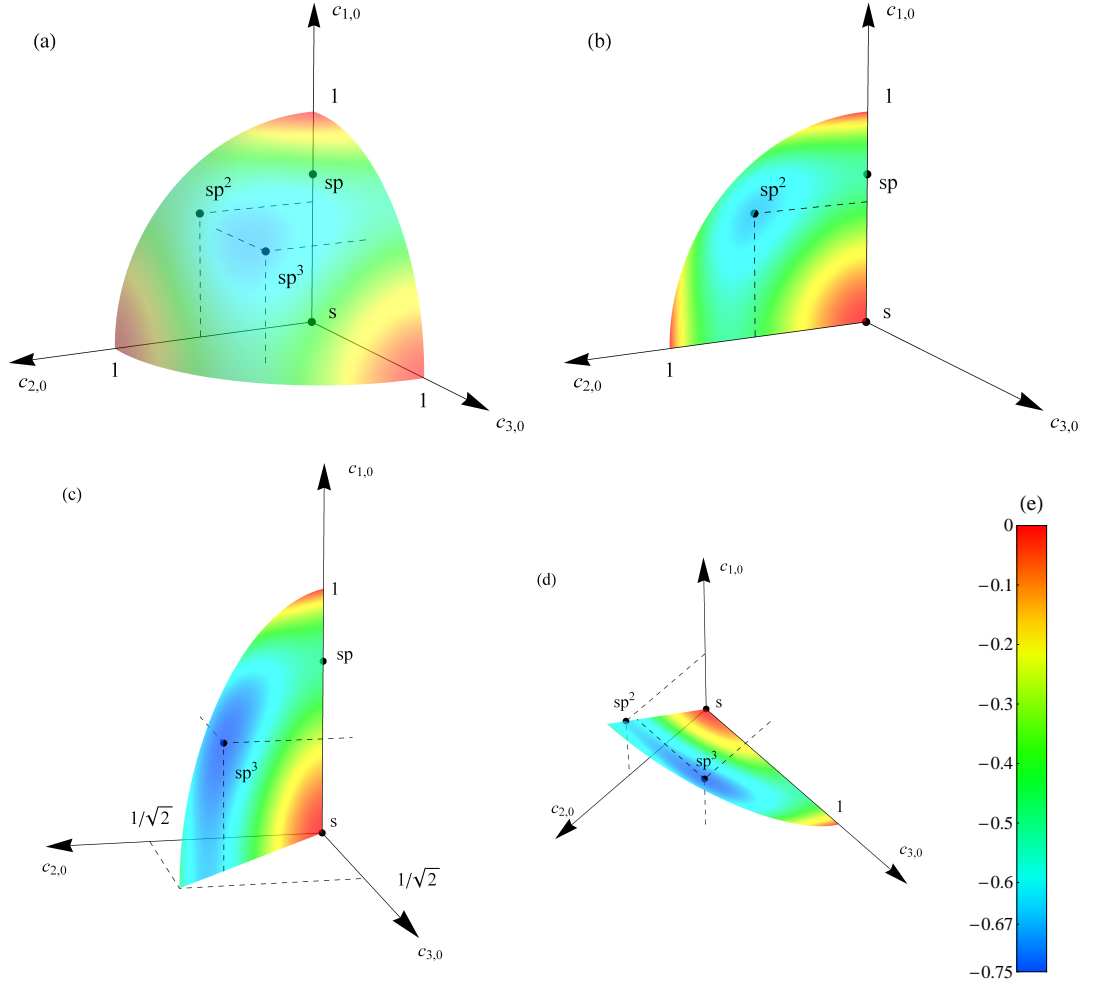


Figura 2.7: Representação 3D dos pontos suspeitos de mínimo da variância total. As superfícies são (a) $c_{1,0}^2 + c_{2,0}^2 + c_{3,0}^2 = 1$, (b) $c_{3,0} = 0$, (c) $c_{3,0} = c_{2,0}$ e (d) $c_{2,0} = c_{1,0}$. A escala de cores em (e) é para os valores da função f na Eq. (2.44).

2.3.3 Análise dos orbitais híbridos

Para obter as funções do conjunto Φ que minimizam a variância total nos casos sp , sp^2 e sp^3 , considera-se a Eq. (2.36). Essa condição equivale a

$$c_{j,0}c_{j',0} + \mathbf{V}_j \cdot \mathbf{V}_{j'} = \delta_{j,j'}, \quad (2.59)$$

em que $\{\mathbf{V}_1, \mathbf{V}_2, \mathbf{V}_3, \mathbf{V}_4\}$ são vetores tridimensionais tais que a q -ésima coordenada do j -ésimo vetor é $c_{j,q}$. Primeiramente, para $j = j'$ obtém-se $|\mathbf{V}_j| = \sqrt{1 - c_{j,0}^2}$ e

$$\psi_j = c_{j,0} 2s + \sqrt{1 - c_{j,0}^2} 2p_{\mathbf{v}_j}, \quad (2.60)$$

em que $\mathbf{v}_j = \mathbf{V}_j/|\mathbf{V}_j|$. Em segundo lugar, para $j \neq j'$, sendo ψ_j ou $\psi_{j'}$ um orbital puro, valem $c_{j,0}c_{j',0} = 0$ e $\mathbf{v}_j \cdot \mathbf{v}_{j'} = 0$. Isto significa que cada orbital puro estará em direção

perpendicular às dos restantes, sejam eles puros ou híbridos. Em terceiro lugar, para orbitais híbridos sp^k diferentes, resulta que $c_{j,0} = c_{j',0} = 1/\sqrt{k+1}$, a Eq. (2.60) toma a forma da Eq. (2.31) e

$$\mathbf{v}_j \cdot \mathbf{v}_{j'} = -\frac{c_{j,0}c_{j',0}}{\sqrt{(1-c_{j,0}^2)(1-c_{j',0}^2)}} = -\frac{1}{k}. \quad (2.61)$$

Assim, o ângulo entre os diferentes vetores \mathbf{v}_j e $\mathbf{v}_{j'}$ é dado por

$$\theta_{j,j'} = \theta_k = \arccos\left(-\frac{1}{k}\right). \quad (2.62)$$

Para os casos $k = 1, 2$ e 3 , estes ângulos são iguais a $\theta_1 = \arccos(-1) = 180^\circ$, $\theta_2 = \arccos(-\frac{1}{2}) = 120^\circ$ e $\theta_3 = \arccos(-\frac{1}{3}) \approx 109.471^\circ$, respectivamente. Estes são os valores dos ângulos encontrados na literatura.

O valor esperado da posição no orbital híbrido da Eq. (2.31) é

$$\mathbf{r}_{sp^k} = \frac{2\Lambda\sqrt{k}}{k+1} \mathbf{v}_j, \quad (2.63)$$

e a variância correspondente é

$$\sigma_{sp^k}^2 = \frac{\sigma_{2s}^2 + k\sigma_{2p}^2}{k+1} - \frac{4k\Lambda^2}{(k+1)^2}. \quad (2.64)$$

A Tabela 2.4 mostra os valores de variância dos orbitais $2s$ e $2p$ puros, juntamente à dos orbitais híbridos. De um lado, observa-se que a variância do híbrido sp^k varia pouco com k . Convém notar que orbitais sp^k com diferentes valores de k , mas ao longo da mesma direção, são muito parecidos. Enquanto elementos do espaço vetorial de orbitais, o produto escalar entre eles é

$$\langle sp^k | sp^{k'} \rangle = \frac{1 + \sqrt{k k'}}{\sqrt{(1+k)(1+k')}}. \quad (2.65)$$

Assim, tem-se que $\langle sp | sp^2 \rangle = (1 + \sqrt{2})/\sqrt{6} \approx 0.985599$, $\langle sp | sp^3 \rangle = (1 + \sqrt{3})/\sqrt{8} \approx 0.965926$ e $\langle sp^2 | sp^3 \rangle = (1 + \sqrt{6})/\sqrt{12} \approx 0.995782$. Do outro lado, a variância não muda monotonicamente com k , sendo o orbital sp^2 um pouco melhor localizado. O mais importante é que todos os híbridos são mais localizados que os puros. Isto explica por que a hibridização sp^3 produz a menor variância total: é aquela com mais trocas de puros por híbridos.

Com relação ao momento angular dos orbitais híbridos, é importante notar que cada um deles tem projeção nula na direção do orbital $2p$ correspondente. Isto significa que

Tabela 2.4: Variância dos orbitais puros e híbridos do átomo de carbono.

Orbital	s	p	sp	sp^2	sp^3
Variância (\AA^2)	1.13673	0.854332	0.741714	0.722850	0.734569

esses orbitais têm simetria de revolução. Dessa maneira, cada híbrido pode formar ligações do tipo σ com outros híbridos e, também, com orbitais s . Ao mesmo tempo, de forma análoga à análise da energia, os valores de L^2 dos orbitais $2s$ e $2p$ são diferentes. Portanto, o híbrido não tem L^2 bem definido. O valor esperado de L^2 num orbital sp^k é

$$L_{sp^k}^2 = \frac{2k\hbar^2}{k+1}, \quad (2.66)$$

a incerteza correspondente é

$$(\Delta L^2)_{sp^k} = \frac{2\hbar^2 \sqrt{k}}{k+1}. \quad (2.67)$$

Para finalizar a seção, são apresentados gráficos de superfícies de densidade de probabilidade constante para os orbitais híbridos sp , sp^2 e sp^3 . Considerando as misturas do orbital $2s$ com o orbital $2p_z = 2p_0$, tem-se

$$sp^k = \frac{1}{4\sqrt{2(k+1)\pi}} \left[\frac{e^{-rZ_{2s}/(2a_B)}}{(a_B/Z_{2s})^{3/2}} \left(2 - \frac{Z_{2s}r}{a_B} \right) + \frac{\sqrt{k} e^{-rZ_{2p}/(2a_B)} r \cos(\theta)}{(a_B/Z_{2p})^{5/2}} \right]. \quad (2.68)$$

Como não há dependência em ϕ , os orbitais apresentam simetria de rotação em torno do eixo z , suas formas são determinadas por uma única secção longitudinal contendo o eixo de revolução [128]. A Figura 2.8, apresenta as curvas de nível da função de onda para as hibridizações sp , sp^2 e sp^3 ao longo do eixo z . As semelhanças entre esses orbitais são evidenciadas, uma vez que os valores, relativos ao máximo de cada um, são os mesmos em todos os painéis.

Os pontos em que a função de onda desses orbitais pode ter máximo ou mínimo têm $r = 0$, $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$. Portanto, trata-se de pontos do eixo z em que

$$sp^k = \frac{1}{4\sqrt{2(k+1)\pi}} \left[\frac{e^{-|z|Z_{2s}/(2a_B)}}{(a_B/Z_{2s})^{3/2}} \left(2 - \frac{Z_{2s}|z|}{a_B} \right) + \frac{\sqrt{k} e^{-|z|Z_{2p}/(2a_B)} z}{(a_B/Z_{2p})^{5/2}} \right]. \quad (2.69)$$

Essa dependência da função de onda é mostrada na Fig. 2.9. De um lado, o valor máximo ocorre na origem em todos os casos, sendo $2.11378 \text{\AA}^{-3/2}$, $1.72589 \text{\AA}^{-3/2}$ e $1.49467 \text{\AA}^{-3/2}$, para $k = 1, 2$ e 3 , respectivamente. Do outro lado, o valor mínimo $-0.925483 \text{\AA}^{-3/2}$, $-0.990127 \text{\AA}^{-3/2}$ e $-1.01615 \text{\AA}^{-3/2}$ ocorre em $z \approx -0.501847 \text{\AA}$, $z \approx -0.47441 \text{\AA}$ e $z \approx -0.458882 \text{\AA}$, para sp , sp^2 e sp^3 , respectivamente.

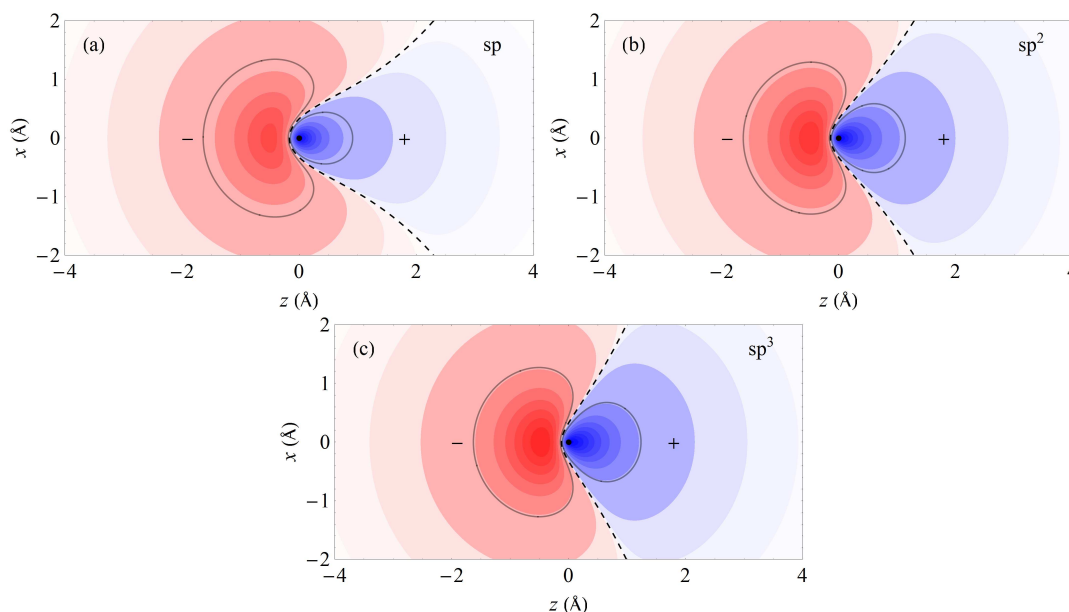


Figura 2.8: Curvas de nível da densidade de probabilidade numa secção longitudinal de um orbital híbrido (a) sp , (b) sp^2 e (c) sp^3 . As cores azuis e vermelhas correspondem a valores positivos e negativos, respectivamente. As cores são mais intensas quando o módulo da função apresenta valores maiores. As curvas são mostradas para os mesmos valores relativos ao máximo de cada caso.

A Figura 2.10 mostra as superfícies de revolução que limitam os sólidos $T_{sp^k,0.9}$. Em cada caso, a probabilidade de encontrar o elétron nesse sólido é de 90 %. Observa-se que cada sólido é formado por dois lóbulos em que a função de onda tem sinais opostos. A razão entre o volume do lóbulo menor e o lóbulo maior aumenta com o valor de k . Além disso, deve-se notar que o lóbulo menor é onde há maior probabilidade de encontrar o elétron: 79.46 % para sp , 77.53 % para sp^2 e 75.93 % para sp^3 . Isto está relacionado com o fato do valor máximo da densidade de probabilidade estar na origem, isto é, dentro do lóbulo menor (ver Fig. 2.9).

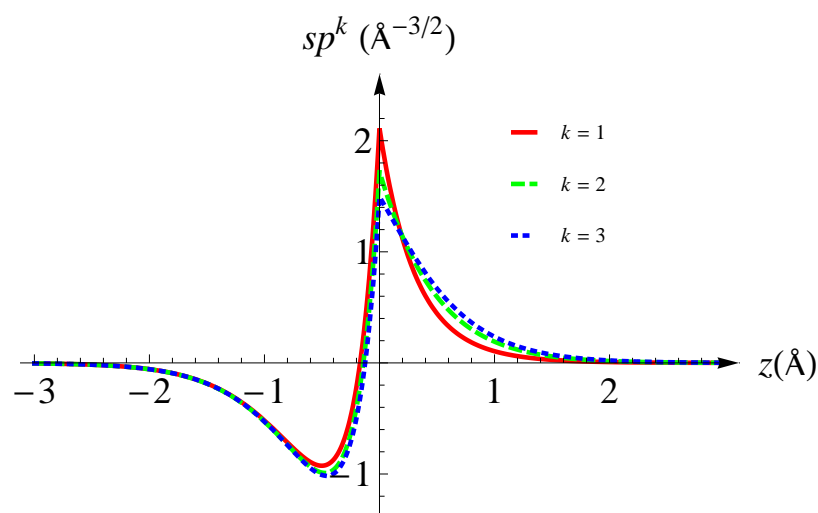


Figura 2.9: Valores da função de onda de cada orbital híbrido sp^k , no eixo z .

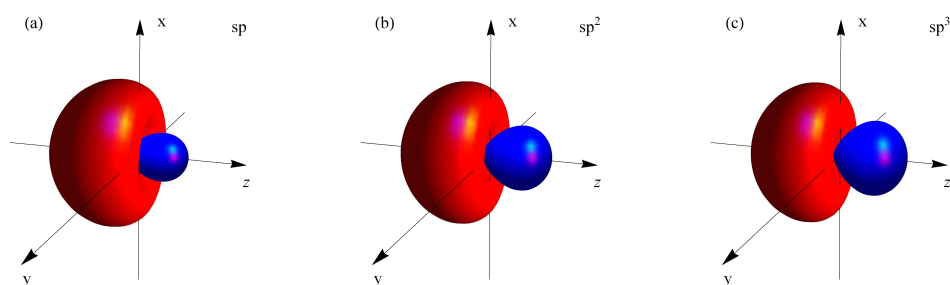


Figura 2.10: O sólido $T_{sp^k,0,9}$ para os orbitais híbridos (a) sp , (b) sp^2 e (c) sp^3 . As partes em cor azul (vermelha) correspondem a valores positivos (negativos) da função de onda.

2.4 Conclusões do capítulo

Neste capítulo foram apresentados alguns elementos históricos, científicos e tecnológicos que retratam a importância do carbono e seus alótropos para ciência contemporânea e, em especial, na área de materiais. Na sequência foram introduzidos conceitos referentes aos orbitais atômicos onde, por meio de uma aproximação de carga nuclear efetiva (átomo hidrogenoide), foram dadas expressões dos orbitais atômicos e da densidade de probabilidade. A partir daí, foi possível ilustrar a forma dos orbitais atômicos através de superfícies de nível.

Os orbitais híbridos sp^k são combinação lineares de um orbital s com k orbitais p ortogonais. Estes orbitais híbridos são funções espaciais reais e apresentam máxima loca-

lização. Isso acontece de modo estrito para a hibridização sp^3 . Para sp^2 ser de máxima localização, um dos orbitais $2p$ ortogonais deve ficar desacoplado. Então, essa hibridização poderá ser identificada em compostos planares como o grafeno. Para sp ser de máxima localização, dois dos orbitais $2p$ ortogonais devem ficar desacoplados. Então, essa hibridização poderá ser identificada em compostos lineares como o cumuleno.

Os orbitais híbridos foram analisados quanto à energia e quadrado do momento angular, que não estão bem definidos, assim como uma projeção do momento angular que é nula, garantindo a simetria de rotação. Foram calculados o valor esperado da posição e incerteza da mesma, assim como os valores máximo e mínimo. A semelhança entre os orbitais de diferentes ordens de hibridização foi ilustrada mediante gráficos bidimensionais e tridimensionais.

Nos próximos capítulos serão calculadas as funções de Wannier de localização máxima do cumuleno e do grafeno e será explicada a sua relação com os orbitais híbridos aqui descritos. De acordo com a discussão neste capítulo, a principal semelhança estará ligada à máxima localização.

Capítulo 3

Funções de Wannier de cadeias atômicas de carbono: uma aproximação tight binding

3.1 Introdução

No presente capítulo são calculadas as funções de Wannier de uma cadeia linear de átomos carbono com simetria de reflexão. As funções de Bloch (BF) são obtidas por meio de uma aproximação tight binding (TB). De maneira geral, esta aproximação pressupõe que a função de onda descreve bem as propriedades eletrônicas do sistema nas proximidades de cada átomo, desde que, a superposição das funções de onda atômicas dos átomos vizinhos não seja substancial. Isso significa que, em cada orbital atômico incluído, os elétrons ficam praticamente confinados numa região de dimensões lineares pequenas, em comparação com as distâncias inter-nucleares [129]. No método TB, os elementos matriciais do Hamiltoniano são dados por constantes ajustadas através de outros cálculos mais precisos e/ou de dados experimentais [130, 131, 132]. Desta forma, podemos obter boa precisão nas descrições das bandas eletrônicas e da energia total [133]. Este método tem provado ser de contínuo interesse, sendo amplamente utilizado [134, 135, 136].

Aqui, as funções de Wannier e funções de Wannier generalizadas são calculadas mediante extensão da teoria disponível nas Refs. [31] e [35]. Como resultado, é discutida a relação entre as GWFs e os orbitais híbridos *sp*. Na Sec. 3.2, são retomadas ideias relativas à aproximação tight binding e à construção das WFs e das GWFs. Subsequentemente,

os resultados numéricos e as discussões para o cumuleno são abordados na Sec. 3.3. Na Sec. 3.4 é apresentado o cálculo direto das Funções de Wannier generalizadas do cumuleno. As considerações finais são apresentadas na Sec. 3.5.

3.2 Fundamentos Teóricos

Por simplicidade, para a discussão dos conceitos teóricos básicos será considerada uma cadeia periódica de átomos de carbono ao longo do eixo x , com período denotado por a . Neste caso, as funções de onda dos estados $2s$, $2p_x$, $2p_y$ and $2p_z$ são denotadas por $\varphi_\mu(\mathbf{r})$, com $\mu = 1, 2, 3, 4$, respectivamente, todas elas reais. Considera-se que a célula unitária contém B átomos de carbono: $B = 1$ ($B = 2$) para o cumuleno (poliino), como ilustrado na Fig. 3.1.

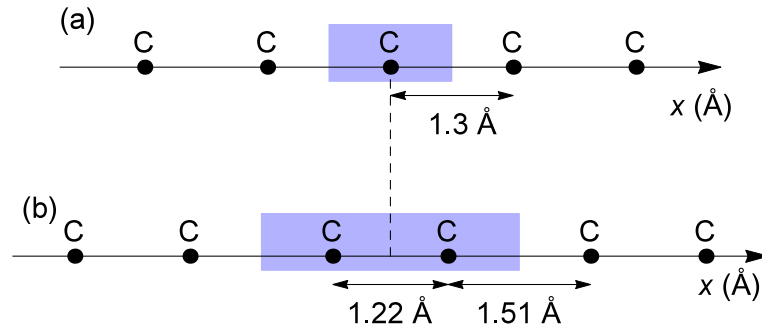


Figura 3.1: Visualização pictórica do (a) cumuleno e (b) poliino, onde os pontos indicam as posições atômicas. As regiões sombreadas destacam as células unitárias simétricas, em relação a $x = 0$. A linha tracejada está em $x = 0$.

3.2.1 Aproximação tight binding

Na aproximação tight binding utilizada neste trabalho, as funções de Bloch são dadas pela combinação linear dos orbitais $\varphi(\mathbf{r})$ da segunda camada eletrônica dos átomos de carbono, ou seja,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\beta=1}^B \sum_{\mu=1}^4 c_{\beta,\mu}(\mathbf{k}) \phi_{\mu,\mathbf{k}}(\mathbf{r} - x_{\beta} \mathbf{e}_x), \quad (3.1)$$

com

$$\phi_{\mu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{ikna} \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - na \mathbf{e}_x), \quad (3.2)$$

onde \mathbb{Z} representa o conjunto dos números inteiros, x_β denota a abscissa do β -ésimo átomo na célula unitária em $n = 0$ (a célula unitária indicada na Fig. 3.1), \mathbf{e}_x representa o vetor unitário ao longo da cadeia linear e a é o período. No cumuleno há somente um átomo por célula unitária e escolhemos $x_1 = 0$ e $a = 1.3 \text{ \AA}$ [137]. Para o poliino escolhemos $x_1 = -\delta/2$ e $x_2 = \delta/2$, com $\delta = 1.22 \text{ \AA}$ sendo a distância interatômica mais curta [17]. Como resultado, estas cadeias de carbono possuem simetria de reflexão com respeito a $x = 0$ e $x = a/2$.

Os coeficientes na Eq. (3.1) são periódicos, com período $2\pi/a$, e devem satisfazer

$$\sum_{\beta'=1}^B \sum_{\mu'=1}^4 [H_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')} - E(k) S_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}] c_{\beta',\mu'}(k) = 0, \quad (3.3)$$

para cada $\beta = 1, \dots, B$ e $\mu = 1, \dots, 4$, onde

$$H_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')} = \langle \phi_{\mu,k}(\mathbf{r} - x_\beta \mathbf{e}_x) | \hat{H} | \phi_{\mu',k}(\mathbf{r} - x_{\beta'} \mathbf{e}_x) \rangle_L \quad (3.4)$$

e

$$S_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')} = \langle \phi_{\mu,k}(\mathbf{r} - x_\beta \mathbf{e}_x) | \phi_{\mu',k}(\mathbf{r} - x_{\beta'} \mathbf{e}_x) \rangle_L. \quad (3.5)$$

Aqui \hat{H} é o Hamiltoniano mono-eletrônico $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$ e as integrais são calculadas sobre uma camada tridimensional $L = [0, a] \times (-\infty, +\infty) \times (-\infty, +\infty)$. Em que $V(\mathbf{r})$ tem período a ao longo do eixo x .

Usando a Eq. 3.2, as integrais podem ser reescritas como

$$H_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} h_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}^{(n)} e^{ikna}, \quad (3.6)$$

e

$$S_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} s_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}^{(n)} e^{ikna}, \quad (3.7)$$

onde

$$h_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}^{(n)} = \int \varphi_{\beta,\mu}(\mathbf{r}) \hat{H} \varphi_{\beta',\mu'}(\mathbf{r} - na\mathbf{e}_x) d^3r, \quad (3.8)$$

$$s_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}^{(n)} = \int \varphi_{\beta,\mu}(\mathbf{r}) \varphi_{\beta',\mu'}(\mathbf{r} - na\mathbf{e}_x) d^3r, \quad (3.9)$$

e $\varphi_{\beta,\mu}(\mathbf{r}) = \varphi_\mu(\mathbf{r} - x_\beta \mathbf{e}_x)$. As últimas integrais são calculadas sobre o espaço todo.

Ao resolver a Eq. (3.3), obtemos $J = 4B$ bandas. Então, são quatro bandas para o cumuleno e oito bandas para o poliino. As energias e os coeficientes são denotados por

$E_j(k)$ e $c_{\beta,\mu}^{(j)}(k)$, com $j = 1, \dots, J$, e a normalização de $\psi_{j,k}(\mathbf{r})$ sobre a célula unitária leva a

$$\sum_{\beta,\beta'=1}^B \sum_{\mu,\mu'=1}^4 \left[c_{\beta,\mu}^{(j)}(k) \right]^* S_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(k) c_{\beta',\mu'}^{(j)}(k) = 1. \quad (3.10)$$

Por causa da simetria cilíndrica da cadeia em torno do eixo x , as bandas são classificadas de acordo com os orbitais atômicos que as originaram. Neste caso temos que os orbitais $2p_y$ e $2p_z$ estão desacoplados dos orbitais $2s$ e $2p_x$, conseqüentemente, temos: $2B$ bandas para a mistura de s e p_x , B bandas para p_y , e B bandas para p_z . As bandas p_y e p_z ocorrem em pares com energias idênticas, ou seja, são degeneradas e suas funções de Bloch (BF) e funções de Wannier (WF) diferem somente por uma rotação de 90° em torno do eixo x . Diante disso, tais funções não serão mostradas para as bandas p_z . Os resultados que seguem neste capítulo referem-se ao cumuleno. A abordagem do poliino é uma das perspectivas deste trabalho.

3.2.2 Bandas de Energia do cumuleno

No caso do cumuleno, onde $B = 1$, o índice $\beta = 1$ será omitido. As bandas rotuladas por $j = 1$ e $j = 2$ correspondem à mistura dos orbitais s e p_x . Estas são chamadas de bandas σ porque o momento angular ao longo do eixo x é zero. Ao resolver a Eq. (3.3) obtemos

$$E_{1,2}(k) = \frac{b_k}{2} \pm \sqrt{\frac{b_k^2}{4} - g_k}, \quad (3.11)$$

de forma que $E_1(k) = E_-(k)$ e $E_2(k) = E_+(k)$, onde

$$b_k = \frac{H_{1,1}S_{2,2} + H_{2,2}S_{1,1} - H_{1,2}S_{2,1} - H_{2,1}S_{1,2}}{\Delta_k}, \quad (3.12)$$

$$g_k = \frac{H_{1,1}H_{2,2} - H_{1,2}H_{2,1}}{\Delta_k}, \quad (3.13)$$

e

$$\Delta_k = S_{1,1}S_{2,2} - S_{1,2}S_{2,1}. \quad (3.14)$$

A banda rotulada por $j = 3$ corresponde aos orbitais p_y . É uma banda π devido aos estados p_y serem combinações lineares de orbitais cujos momentos angulares são iguais a $\pm\hbar$, ao longo do eixo x . Neste caso a solução da Eq. (3.3) é

$$E_3(k) = \frac{H_{3,3}}{S_{3,3}}. \quad (3.15)$$

Como mencionado acima, as bandas p_y e p_z são degeneradas, isto é, $E_4(k) = E_3(k)$.

3.2.3 Funções de Wannier

As funções de Wannier estão associadas à periodicidade das funções de Bloch no espaço recíproco [138]. De fato, a função de Wannier da j -ésima banda e n -ésima célula unitária é o n -ésimo coeficiente de Fourier de $\psi_{j,k}(\mathbf{r})$, ou seja,

$$w_{j,n}(\mathbf{r}) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} e^{-inka} \psi_{j,k}(\mathbf{r}) dk. \quad (3.16)$$

Aqui a condição de Bloch implica $e^{-inka} \psi_{j,k}(\mathbf{r}) = \psi_{j,k}(\mathbf{r} - na \mathbf{e}_x)$ e $w_{j,n}(\mathbf{r}) = w_{j,0}(\mathbf{r} - na \mathbf{e}_x)$. Isto significa que cada WF da j -ésima banda é uma cópia deslocada de $w_{j,0}(\mathbf{r})$. Por simplicidade, esta última função será denotada por $w_j(\mathbf{r})$. Sendo assim, de acordo com as Eqs. (3.1) e (3.16) para $n = 0$, ela é dada por

$$w_j(\mathbf{r}) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \psi_{j,k}(\mathbf{r}) dk. \quad (3.17)$$

Cabe ressaltar que $\psi_{j,k}(\mathbf{r})$ não é única, ou seja, $\psi_{j,k}(\mathbf{r})$ e

$$\tilde{\psi}_{j,k}(\mathbf{r}) = e^{i\phi_j(k)} \psi_{j,k}(\mathbf{r}), \quad (3.18)$$

com $\phi_j(k)$ real, representam o mesmo estado quântico. No entanto a função de Wannier correspondente a $\tilde{\psi}_{j,k}(\mathbf{r})$ tem a forma

$$\tilde{w}_j(\mathbf{r}) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \tilde{\psi}_{j,k}(\mathbf{r}) dk = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} e^{i\phi_j(k)} \psi_{j,k}(\mathbf{r}) dk. \quad (3.19)$$

Dentro da aproximação tight binding, obedecendo a Eq. (3.1), a função de Wannier pode ser escrita da seguinte forma

$$w_j(\mathbf{r}) = \sum_{\beta=1}^B \sum_{\mu=1}^4 \sum_{n \in \mathbb{Z}} T_{\beta,\mu,n}^{(j)} \varphi_{\mu}[\mathbf{r} - (x_{\beta} + na) \mathbf{e}_x], \quad (3.20)$$

onde

$$T_{\beta,\mu,n}^{(j)} = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} c_{\beta,\mu}^{(j)}(k) e^{ikna} dk. \quad (3.21)$$

A função $w_j(\mathbf{r})$ deverá possuir valores reais quando $\psi_{j,-k}(\mathbf{r}) = \psi_{j,k}^*(\mathbf{r})$, ou seja, quando os coeficientes na Eq. (3.1) obedecerem

$$c_{\beta,\mu}(-k) = c_{\beta,\mu}^*(k). \quad (3.22)$$

Além disso, elas decaem exponencialmente ao longo da direção do eixo x , desde que as funções de Bloch [139], ou seja, os coeficientes $c_{\beta,\mu}^{(j)}(k)$, sejam funções analíticas de k .

Como a cadeia atômica investigada apresenta simetria de reflexão, isto pode ser garantido após a avaliar a simetria das funções de Bloch no espaço real. Em particular, devem ser consideradas as funções de Bloch do centro e da borda da zona de Brillouin [31].

A simetria de reflexão das funções de Bloch é útil para lidar com o grupo do vetor de onda. Esse grupo consiste dos pontos Γ e X , que correspondem a, $k = 0$ e $k = \pi/a$, respectivamente. No ponto Γ (X), a simetria de reflexão da BF com respeito a $x = 0$ e $x = a/2$ são as mesmas (diferentes). Uma BF é classificada como Γ_1 ou X_1 (Γ_2 ou X_2) quando ela é simétrica (antissimétrica) com respeito a $x = 0$.

Podemos obter funções de Bloch, que são funções analíticas de k . Para tanto, é resolvido o problema de autovalores, levando em conta que a banda é do tipo $\Gamma_1 - X_1$, $\Gamma_2 - X_2$, $\Gamma_1 - X_2$ ou $\Gamma_2 - X_1$. Para as bandas do tipo $\Gamma_\gamma - X_\xi$, as BF's satisfazem a condição [31]

$$\psi_{j,k}(n_{\gamma,\xi}a - x, y, z) = (-1)^{\gamma-1} \psi_{j,-k}(x, y, z), \quad (3.23)$$

onde $n_{\gamma,\xi} = 1 - \delta_{\gamma,\xi}$ e $\delta_{\gamma,\xi}$ é o delta de Kronecker. Como resultado, cada WF apresenta simetria de reflexão de acordo com

$$w_j(n_{\gamma,\xi}a - x, y, z) = (-1)^{\gamma-1} w_j(x, y, z). \quad (3.24)$$

Os orbitais atômicos satisfazem

$$\varphi_\mu(-x, y, z) = (-1)^{\tau_\mu-1} \varphi_\mu(x, y, z), \quad (3.25)$$

onde $\tau_\mu = 1$ ($\tau_\mu = 2$) para $\mu = 1, 3$ ou 4 ($\mu = 2$), sendo

$$\phi_{\mu,k}(-x, y, z) = (-1)^{\tau_\mu-1} \phi_{\mu,-k}(x, y, z). \quad (3.26)$$

Isto implica que

$$\phi_{\mu,k}(na - x, y, z) = (-1)^{\tau_\mu-1} e^{ikna} \phi_{\mu,-k}(x, y, z). \quad (3.27)$$

Para o cumuleno, novamente omitimos o índice $\beta = 1$. As condições estabelecidas nas Eqs. (3.23) e (3.27) levam a

$$c_\mu^{(j)}(-k) = (-1)^{\tau_\mu-\gamma} e^{ikn_{\gamma,\xi}a} c_\mu^{(j)}(k). \quad (3.28)$$

Conseqüentemente, o produto $e^{ikn_{\gamma,\xi}a/2} c_\mu^{(j)}(k)$ é uma função par (ímpar) e puramente real (imaginária) quando $\tau_\mu = \gamma$ ($\tau_\mu \neq \gamma$). Isto pode ser expressado como

$$c_\mu^{(j)}(k) = i^{\gamma-\tau_\mu} N_{\mu,k}^{(j)} e^{-ikn_{\gamma,\xi}a/2}, \quad (3.29)$$

onde $N_{\mu,k}^{(j)}$ é uma função real de k . Essa função deve ser simétrica (antissimétrica) com respeito a $k = 0$, quando as simetrias de $w_j(\mathbf{r})$ e $\varphi_\mu(\mathbf{r})$ são iguais (diferentes). Além disso, ela é periódica (anti-periódica), com período $2\pi/a$, quando $w_j(\mathbf{r})$ é centrada em $x = 0$ ($x = a/2$).

No caso da banda p_y , onde $j = 3$, a Eq. (3.10) leva a

$$N_{3,k}^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{S_{3,3}}}. \quad (3.30)$$

Para as bandas $s - p_x$, substituímos a Eq. (3.29) na Eq. (3.3), para $\beta = 1$ e $\mu = 2$, para obter

$$i [H_{2,1} - E_j(k) S_{2,1}] N_{1,k}^{(j)} + [H_{2,2} - E_j(k) S_{2,2}] N_{2,k}^{(j)} = 0. \quad (3.31)$$

Aqui é importante destacar que, por causa da simetria de reflexão, $H_{\mu,\mu'}$ e $S_{\mu,\mu'}$ são reais (puramente imaginários) quando $\tau_\mu = \tau_{\mu'}$ ($\tau_\mu \neq \tau_{\mu'}$). Portanto, a Eq. (3.31) leva a

$$\begin{pmatrix} N_{1,k}^{(j)} \\ N_{2,k}^{(j)} \end{pmatrix} = M_k^{(j)} \begin{pmatrix} H_{2,2} - E_j(k) S_{2,2} \\ -i [H_{2,1} - E_j(k) S_{2,1}] \end{pmatrix}, \quad (3.32)$$

onde $M_k^{(j)}$ é uma função real de k . Ao inserir as Eqs. (3.29) e (3.32) em Eq. (3.10), obtemos

$$|M_k^{(j)}| = \frac{1}{\sqrt{\Delta_k (H_{2,2} - E_j(k) S_{2,2}) (b_k - 2E_j(k))}}. \quad (3.33)$$

O sinal de $M_k^{(j)}$ deverá ser escolhido em cada intervalo de acordo com as propriedades de $N_{1,k}^{(j)}$ descritas acima.

3.2.4 Funções de Wannier generalizadas

As funções de Wannier generalizadas de um grupo de J bandas são dadas por $\tilde{w}_{j,n}(\mathbf{r}) = \tilde{w}_j(\mathbf{r} - na \mathbf{e}_x)$, onde

$$\tilde{w}_j(\mathbf{r}) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \tilde{\psi}_{j,k}(\mathbf{r}) dk. \quad (3.34)$$

Aqui

$$\tilde{\psi}_{j,k}(\mathbf{r}) = \sum_{j'=1}^J \psi_{j',k}(\mathbf{r}) U_{j',j}(k) \quad (3.35)$$

é a j -ésima *quase*-função de Bloch. O prefixo *quase* é usado porque $\tilde{\psi}_{j,k}(\mathbf{r})$ satisfaz a condição de Bloch mas não satisfaz a equação de Schrödinger. Esta função é escolhida para ser periódica em k com período $2\pi/a$, e a função de Wannier generalizada será real

desde que, $U_{j',j}(-k) = U_{j',j}^*(k)$. Sendo assim, por meio da condição de ortonormalização para as J *quase*-funções de Bloch, a matriz $\mathbb{U}(k)$ deverá ser unitária, isto é,

$$\sum_{j''=1}^J U_{j'',j}^*(k) U_{j'',j'}(k) = \delta_{j,j'}. \quad (3.36)$$

Desta maneira, quando $J = 1$ as funções de Wannier generalizadas são escolhidas como funções de Wannier de uma única banda, por exemplo, $\tilde{w}_j(\mathbf{r}) = w_j(\mathbf{r})$. Esse é o caso das bandas p_y e p_z no cumuleno.

Em termos de orbitais atômicos, as GWFs são escritas como

$$\tilde{w}_j(\mathbf{r}) = \sum_{\beta=1}^B \sum_{\mu=1}^4 \sum_{n \in \mathbb{Z}} \tilde{T}_{\beta,\mu,n}^{(j)} \varphi_{\mu}[\mathbf{r} - (x_{\beta} + na) \mathbf{e}_x], \quad (3.37)$$

onde

$$\tilde{T}_{\beta,\mu,n}^{(j)} = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \tilde{c}_{\beta,\mu}^{(j)}(k) e^{ikna} dk \quad (3.38)$$

e

$$\tilde{c}_{\beta,\mu}^{(j)}(k) = \sum_{j'=1}^J c_{\beta,\mu}^{(j')}(k) U_{j',j}(k). \quad (3.39)$$

Para obter as GWFs que são de localização máxima ao longo da cadeia, é necessário encontrar a matriz unitária $\mathbb{U}(k)$ que minimiza a soma das variâncias quadráticas das funções $|\tilde{w}_j(\mathbf{r})|^2$, sobre o eixo x . Esta função é dada por

$$\Omega_x = \sum_{j=1}^J \int_{\text{espaço todo}} (x - \tilde{x}_j)^2 |\tilde{w}_j(\mathbf{r})|^2 d^3r, \quad (3.40)$$

onde

$$\tilde{x}_j = \int_{\text{espaço todo}} x |\tilde{w}_j(\mathbf{r})|^2 d^3r. \quad (3.41)$$

As GWFs de máxima localização são combinações lineares das WFs de todas as bandas J , dadas por [35]

$$\tilde{w}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^J \sum_{n \in \mathbb{Z}} c_{j,n} w_{j,n}(\mathbf{r}), \quad (3.42)$$

onde os coeficientes formam um autovetor de uma matriz infinita dada por

$$x_{(j,n),(j',n')} = \int_{\text{espaço todo}} x w_{j,n}^*(\mathbf{r}) w_{j',n'}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (3.43)$$

pois (j, n) e (j', n') tomam valores em $\mathbb{N} \times \mathbb{Z}$.

No caso de duas bandas, a otimização pode ser realizada exatamente. Para as bandas $s - p_x$ do cumuleno, a matriz unitária $\mathbb{U}(k)$ é 2×2 pode ser escolhida como [35]

$$\mathbb{U}(k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\alpha(k)} & e^{i\alpha(k)} \\ -e^{-i\alpha(k)} & e^{i\alpha(k)} \end{pmatrix} \quad (3.44)$$

com

$$\alpha(k) = \int_0^k [C(\kappa) - \bar{C}] d\kappa, \quad (3.45)$$

onde \bar{C} é o valor médio de

$$C(k) = i \left\langle u_{2,k}(\mathbf{r}) \left| \frac{\partial u_{1,k}}{\partial k}(\mathbf{r}) \right\rangle_L. \quad (3.46)$$

Aqui $u_{j,k}(x, y, z) = \exp(-ikx)\psi_{j,k}(x, y, z)$ indica a parte periódica da função de Bloch.

3.3 Resultados Numéricos

Devido à simetria de reflexão do cumuleno, as Eqs. (3.8), (3.9) e (3.25) levam a

$$h_{\mu,\mu'}^{(-n)} = (-1)^{\tau_{\mu'} - \tau_{\mu}} h_{\mu,\mu'}^{(n)} \quad (3.47)$$

e

$$s_{\mu,\mu'}^{(-n)} = (-1)^{\tau_{\mu'} - \tau_{\mu}} s_{\mu,\mu'}^{(n)}. \quad (3.48)$$

Consequentemente, das Eqs. (3.6) e (3.7), obtemos

$$H_{\mu,\mu} = E_{\mu} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} h_{\mu,\mu}^{(n)} \cos(kna), \quad (3.49)$$

$$S_{\mu,\mu} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} s_{\mu,\mu}^{(n)} \cos(kna), \quad (3.50)$$

$$H_{1,2} = 2i \sum_{n=1}^{\infty} h_{1,2}^{(n)} \text{sen}(kna), \quad (3.51)$$

$$S_{1,2} = 2i \sum_{n=1}^{\infty} s_{1,2}^{(n)} \text{sen}(kna), \quad (3.52)$$

$H_{2,1} = -H_{1,2}$, and $S_{2,1} = -S_{1,2}$.

Para estimar os coeficientes nas Eqs. (3.50) e (3.52), utilizamos orbitais $2s$ e $2p$ de um átomo hidrogenóide com carga efetiva [140] de $Z_{2s} = 3.2166$ e $Z_{2p} = 3.1358$, como

realizado no Capítulo 2. Os valores das integrais de sobreposição (*overlap*) calculadas são dadas na Tabela 3.1, sendo suprimidos nesta tabela os valores referentes a $s_{3,3}^{(n)} = s_{4,4}^{(n)}$ e $s_{1,3}^{(n)} = s_{1,4}^{(n)} = 0$. Além disso, a fim de encontrar os coeficientes nas Eqs. (3.49) e (3.51), foi realizado um ajuste (*fitting*) das bandas de energia obtidas por DFT e reportadas por Tongay *et al.* [137]. Para isso levamos em consideração a interação até os três primeiros vizinhos. Neste regime obtemos um bom comportamento da estrutura de bandas, e por meio das Tabelas 3.1 e 3.2, é possível verificar que os valores das integrais diminuem com a distância.

Primeiramente, os coeficientes $E_2 = E_{2p} = -0.6707$ eV e $h_{3,3}^{(n)}$, com $n = 1, 2, 3$, foram escolhidos para ajustar a banda p_y . Então, $E_1 = E_{2s} = -13.2778$ eV e os coeficientes $h_{\mu,\mu'}^{(n)}$, com $1 \leq \mu \leq \mu' \leq 2$ e $n = 1, 2, 3$, foram escolhidos para ajustar as bandas $s - p_x$ de menor energia e a parte inferior da banda $s - p_x$ de maior energia. Os parâmetros ajustados $h_{\mu,\mu'}^{(n)}$ são dados na Tabela 3.2. Não foi ajustada toda a banda a fim de obter a concordância qualitativa com cálculo tight binding reportado por Laref *et al.* [141]. Um ajuste parcial deste tipo foi realizado por Szcześniak *et al.* [142].

Os cálculos das bandas de energia para o cumuleno são mostrados na Fig. 3.2. As linhas contínuas indicam as bandas provenientes dos orbitais s e p_x ($j = 1$ e $j = 2$). A linha tracejada corresponde às bandas degeneradas p_y ($j = 3$) e p_z ($j = 4$). Como há quatro elétrons de valência por célula unitária, a banda $j = 1$ está totalmente preenchida, enquanto que as bandas $j = 3$ e $j = 4$ estão parcialmente preenchidas. Portanto, o cumuleno apresenta caráter metálico [137, 17].

A fim de analisar as simetrias das funções Bloch, pode-se observar que a condição

$$\phi_{\mu,k}(-x, y, z) = (-1)^{\tau_{\mu}-1} \phi_{\mu,k}(x, y, z) \quad (3.53)$$

é satisfeita em ambos os pontos Γ e X . Isto segue da Eq. (3.26) e da periodicidade de $\phi_{\mu,k}(\mathbf{r})$ no espaço recíproco. Em tais pontos, a função de Bloch que consiste de uma

Tabela 3.1: Integrais de sobreposição até os terceiros vizinhos.

n	$s_{1,1}^{(n)}$	$s_{1,2}^{(n)}$	$s_{2,2}^{(n)}$	$s_{3,3}^{(n)}$
1	0.5078	0.4021	-0.3075	0.3100
2	0.1072	0.1151	-0.1242	0.0284
3	0.0099	0.0113	-0.0130	0.0016

combinação de orbitais puros s , p_y , ou p_z (p_x) é simétrica (antissimétrica) com respeito a $x = 0$. Por exemplo, a banda p_y é do tipo $\Gamma_1 - X_1$, e w_3 deverá ser simétrica em relação a $x = 0$.

A respeito das bandas $s - p_x$, nota-se que os termos de acoplamento $H_{1,2}$ e $S_{1,2}$ se anulam em Γ e X . Portanto, a função de Bloch correspondente deverá ser composta de orbitais s ou p_x . No primeiro [segundo] caso, a simetria é Γ_1 ou X_1 [Γ_2 ou X_2] e a energia é $E_s(k) = H_{1,1}(k)/S_{1,1}(k)$ [$E_p(k) = H_{2,2}(k)/S_{2,2}(k)$]. Mediante comparação dos valores numéricos $E_s(0) \approx -15.91$ eV, $E_p(0) \approx 22.76$ eV, $E_s(\pi/a) \approx 8.21$ eV, e $E_p(\pi/a) \approx -8.72$ eV com as curvas na Fig. 3.1, constata-se que a banda $s - p_x$ de menor energia (maior energia) é do tipo $\Gamma_1 - X_2$ ($\Gamma_2 - X_1$). Assim a função de Wannier w_1 (w_2) deverá ser simétrica (antissimétrica) com respeito a $x = a/2$. Cabe ressaltar que as funções de Bloch são calculadas sobre todo o espaço, portanto, as funções de Wannier também são obtidas sobre todo o espaço.

Na Fig. 3.3(a) é apresentado o gráfico bidimensional, em $z = 0$, da função de Wannier referente à banda p_y . Os contornos tracejados correspondem a linhas nodais, ou seja, são as curvas onde a função muda de sinal. Como esperado, w_3 é exponencialmente localizada e simétrica com respeito a $x = 0$. Além disso, a WF é centrada em $x = 0$, com uma incerteza de $\sigma_3 \approx 0.38$ Å. Como utilizado no Capítulo 2, o contorno contínuo destacado é uma secção da isosuperfície que contém a região de alta densidade do espaço onde a probabilidade de encontrar um elétron é de 90%. Tal região é mostrada na Fig. 3.3(b) e pode ser utilizada para atribuir a forma e o tamanho ao orbital [143]. Nestes casos, a WF assemelha-se ao orbital p_y de um átomo de carbono em $x = 0$. Esta apresenta boa concordância com a Fig. 1.11(a) [16]. É interessante notar que a WF obtida pelo método tight binding, mostrada na Fig. 3.3(b), é muito diferente da função de Wannier obtida por meio de DFT e apresentada na Fig. 3.7. A partir do gráfico de contorno na Fig. 3.3(a),

Tabela 3.2: Parâmetros de interação, em eV, do cálculo tight binding, que foram parcialmente ajustados de bandas de energia obtidas por DFT [137].

n	$h_{1,1}^{(n)}$	$h_{1,2}^{(n)}$	$h_{2,2}^{(n)}$	$h_{3,3}^{(n)}$
1	-8.4837	-4.1405	2.5877	-3.0852
2	-1.9399	-0.5019	-2.0698	-0.5349
3	-0.8308	-0.9540	1.0778	-0.1527

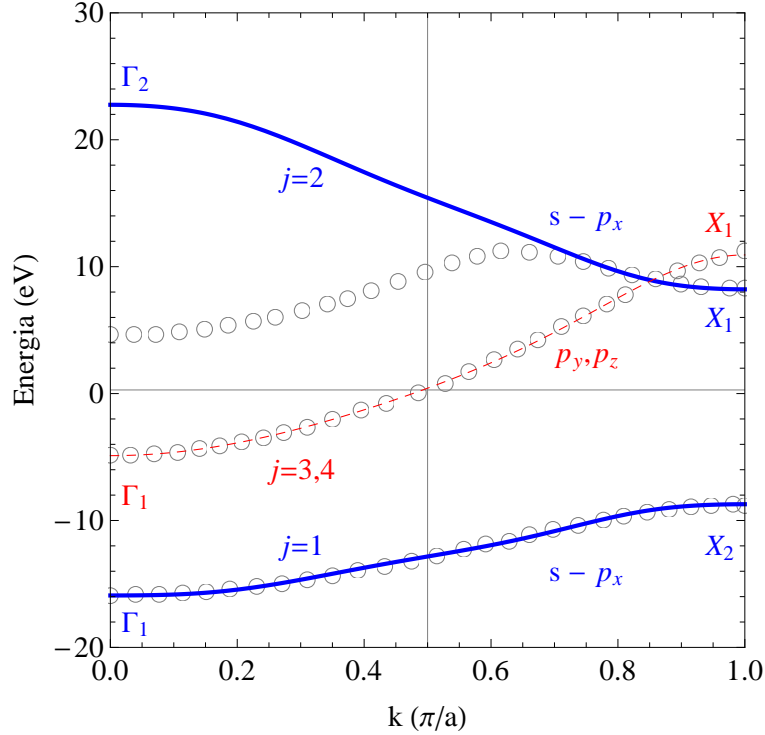


Figura 3.2: Bandas de energia tight binding do cumuleno. As linhas contínuas indicam as bandas provenientes dos orbitais s e p_x . A linha tracejada corresponde às bandas degeneradas p_y e p_z . Os pontos abertos são para as bandas de energia obtidas por DFT e reportadas por Tongay *et al.* [137]. A linha horizontal indica o nível de Fermi. Os símbolos Γ_1 , Γ_2 , X_1 e X_2 indicam a simetria de reflexão das funções de Bloch.

vê-se que a isosuperfície não parece com o resultado DFT. Para explicar isso, calcula-se a função

$$v_3(\mathbf{r}) = \frac{a}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\pi/(2a)}^{\pi/(2a)} \psi_{3,k}(\mathbf{r}) dk. \quad (3.54)$$

Esta é como uma função de Wannier, mas a integração é restrita aos estados ocupados da banda p_y , sendo incluído o fator $\sqrt{2}$ que refere-se à normalização. O gráfico de contorno e a região que corresponde a 90% desta função é mostrada na Fig. 3.4. Levando em consideração apenas os estados ocupados, os resultados para v_3 estão em bom acordo qualitativo com os resultados apresentados na Fig. 3.7 e reportados na Ref. [17]. No entanto, v_3 não apresenta um decaimento exponencial ao longo da direção do eixo x . Isto pode ser associado ao caráter metálico do cumuleno [9].

Na Fig. 3.5(a) é apresentado o gráfico bidimensional, em $z = 0$, da função de Wannier referente à banda $s - p_x$ de menor energia. Como no caso dos orbitais s e p_x , as WF apresentam simetria de rotação em relação ao eixo x . Esta WF é exponencialmente

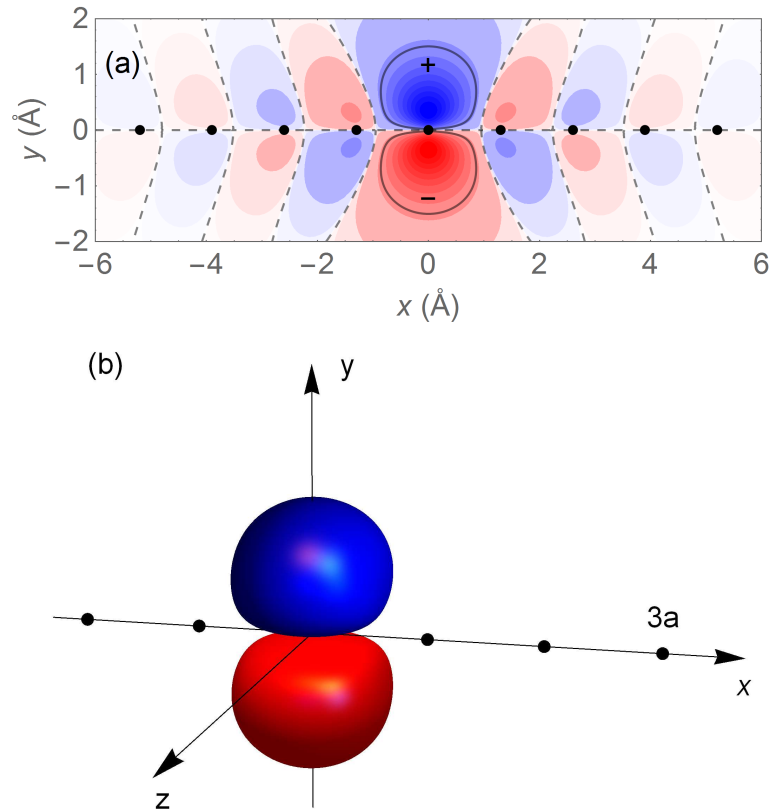


Figura 3.3: (a) Gráfico bidimensional, para $z = 0$, da função de Wannier da banda p_y no cumuleno. Os pontos indicam as posições atômicas com período $a = 1.3 \text{ \AA}$. Os contornos tracejados correspondem a linhas nodais. O sombreamento é mais forte quando a funções toma valores absolutos maiores. O contorno sólido destacado indica uma secção da isosuperfície que contém a região de alta densidade do espaço onde a probabilidade de encontrar um elétron é de 90%. (b) Visualização tridimensional da isosuperfície correspondente ao contorno contínuo indicado em (a).

localizada e simétrica em relação a $x = a/2$, tal como um orbital ligante σ de uma molécula diatômica homonuclear [144, 145]. Este estado é centrado em $x = a/2$, com incerteza de $\sigma_1 \approx 0.77 \text{ \AA}$. Além disso, a região que contém 90% da probabilidade na Fig. 3.5(b) assemelha-se à WF reportada na Fig. 3.7. Uma melhor concordância é encontrada com a Fig. 1.11(a). Os resultados para a banda $s - p_x$ de maior energia, $j = 2$, é apresentada na Fig. 3.6. Esta função apresenta a mesma simetria rotacional e decaimento similar, mas ela é antissimétrica em relação à $x = a/2$, como um orbital molecular antiligante σ de uma molécula diatômica homonuclear [144, 145]. Este estado é centrado em $x = a/2$ com incerteza $\sigma_2 \approx 0.98 \text{ \AA}$.

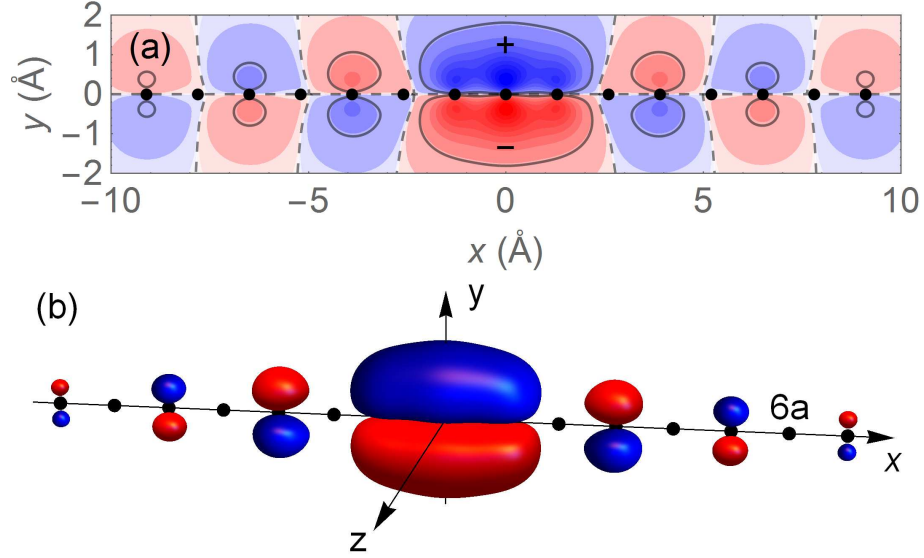


Figura 3.4: Como para a Fig. 3.3, para as funções de Wannier calculadas a partir dos estados de Bloch ocupados na banda p_y .

Pode-se verificar que a mistura das funções de Bloch das bandas $s - p_x$, obtida pela Eq. (3.35), pode melhorar a localização das funções de Wannier correspondentes. Os gráficos de contorno bidimensionais, em $z = 0$, das funções de Wannier generalizadas calculadas de acordo com a Seção 3.2.4, são mostradas na Fig. 3.8. Estas funções não possuem simetria de reflexão ao longo da direção da cadeia. No entanto, a função apresentada na Fig. 3.8(b) é a imagem espelhada da função apresentada na Fig. 3.8(a), com relação a $x = a/2$, conforme [35]

$$\tilde{w}_2(x, y, z) = \tilde{w}_1(a - x, y, z). \quad (3.55)$$

Além do mais, os centros das funções de Wannier generalizadas \tilde{w}_1 e \tilde{w}_2 são $a/2 - \bar{C} \approx 0.356 \text{ \AA}$ e $a/2 + \bar{C} \approx 0.944 \text{ \AA}$. Suas incertezas são $\tilde{\sigma}_1 = \tilde{\sigma}_2 \approx 0.67 \text{ \AA}$, e a mistura otimizada das funções de Bloch reduz a variância quadrática total na Eq. (3.40), de $\sigma_1^2 + \sigma_2^2 \approx 1.551 \text{ \AA}^2$ para $\tilde{\sigma}_1^2 + \tilde{\sigma}_2^2 \approx 0.905 \text{ \AA}^2$. Esta redução está em torno de 42%.

Por comparação entre as Figs. 3.8(a) e 3.9, pode-se notar que as GWFs das bandas $s - p_x$ são similares aos orbitais híbridos sp . Isto é expressado por

$$\tilde{w}_1(x, y, z) \approx \varphi_{sp}(x, y, z), \quad (3.56)$$

onde

$$\varphi_{sp}(x, y, z) = \frac{\varphi_1(x, y, z) - \varphi_2(x, y, z)}{\sqrt{2}} \quad (3.57)$$

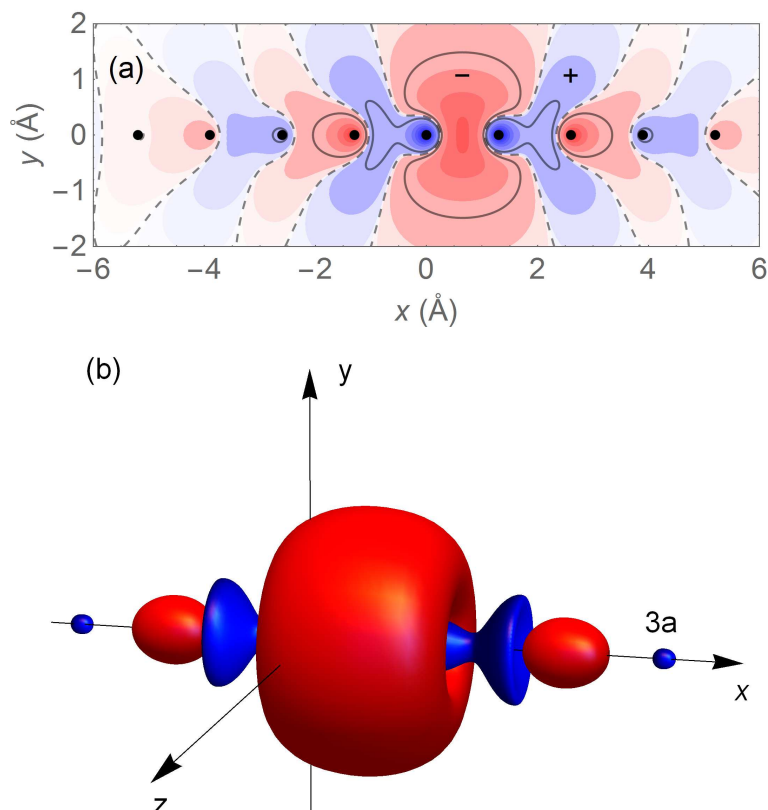


Figura 3.5: Como para a Fig. 3.3, para a função de Wannier correspondente à banda de menor energia gerada pelos orbitais s e p_x .

é um orbital híbrido sp [82], sendo que na Eq.(3.57) a soma de φ_1 e φ_2 corresponde a outro orbital híbrido sp , com orientação oposta. Isto pode ser entendido como se a transformação das WFs das bandas separadas em GWFs transformara os orbitais moleculares ligante e anti-ligante em dois orbitais atômicos híbridos.

Uma comparação adicional entre as GWFs e o orbital híbrido sp , com $y = z = 0$, é dada na Fig. 3.10. Vê-se que as funções de onda apresentam comportamentos semelhantes na vizinhança do átomo de carbono em $x = 0$, por exemplo, para $-a/2 < x < a/2$.

3.4 Cálculo direto das Funções de Wannier generalizadas do cumuleno

O caminho natural para gerar as funções de Wannier de localização máxima de um grupo G de bandas consiste em otimizar as combinações lineares ortogonais de um subespaço vetorial W . Trata-se do conjunto gerado pelas funções de Bloch do grupo de

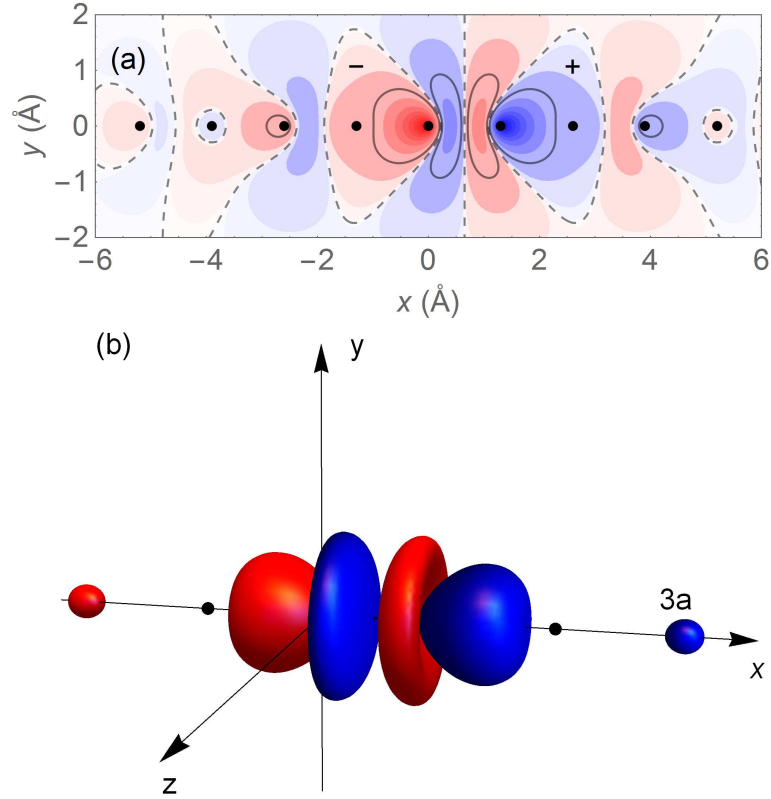


Figura 3.6: Como para a Fig. 3.5, para a função de Wannier correspondente à banda de maior energia gerada por orbitais s e p_x .

bandas considerado. O processo é relativamente complexo e não são conhecidos métodos analíticos eficientes para segui-lo.

Uma alternativa para essa otimização é utilizar métodos de diagonalização conjunta de matrizes [34]. No caso de um sistema com periodicidade em apenas uma dimensão, como o cumuleno, deve-se apenas diagonalizar uma matriz. As funções de Wannier generalizadas com variância total mínima ao longo do eixo x são as autofunções do operador \hat{x}_W . Este é a projeção do operador da posição, \hat{x} , projetado em W , no sentido do Apêndice A.

Suponhamos que G é o conjunto de bandas geradas a partir do conjunto de orbitais $\mathcal{O} = \{\varphi_\mu(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_\beta - \mathbf{R})\}$, como parte do cálculo tight binding. Nessas condições, \mathcal{O} forma uma base de W . Então, como discutido no Apêndice B, os coeficientes das funções de Wannier generalizadas de localização máxima na base \mathcal{O} são as soluções do problema de autovalores generalizado do par (\mathbb{X}, \mathbb{S}) , em que

$$X_{(\beta, \mu, n), (\beta', \mu', n')} = \langle \varphi_\mu(\mathbf{r} - (x_\beta + na)\mathbf{e}_x) | x | \varphi_{\mu'}(\mathbf{r} - (x_{\beta'} + n'a)\mathbf{e}_x) \rangle \quad (3.58)$$

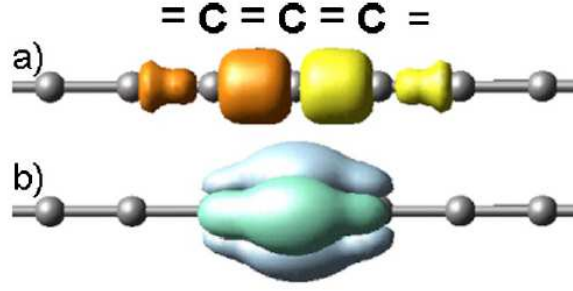


Figura 3.7: Funções de Wannier obtidas por meio de DFT para o cumuleno. Superfície de nível da densidade de probabilidade (a) de duas WF's do tipo σ e (b) de duas WF's do tipo π . Fonte: Calzolari, 2004 [17].

e

$$\begin{aligned} S_{(\beta,\mu,n),(\beta',\mu',n')} &= \langle \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - (x_{\beta} + na)\mathbf{e}_x) | \varphi_{\mu'}(\mathbf{r} - (x_{\beta'} + n'a)\mathbf{e}_x) \rangle \\ &= S_{\mu,\mu'}(x_{\beta'} - x_{\beta} + (n' - n)a), \end{aligned} \quad (3.59)$$

com

$$S_{\mu,\mu'}(d) = \langle \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) | \varphi_{\mu'}(\mathbf{r} - d\mathbf{e}_x) \rangle. \quad (3.60)$$

Convém notar que

$$X_{(\beta,\mu,n),(\beta',\mu',n')} = X_{\mu,\mu'}(x_{\beta'} - x_{\beta} + (n' - n)a) + (x_{\beta} + na) S_{\mu,\mu'}(x_{\beta'} - x_{\beta} + (n' - n)a), \quad (3.61)$$

onde

$$X_{\mu,\mu'}(d) = \langle \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) | x | \varphi_{\mu'}(\mathbf{r} - d\mathbf{e}_x) \rangle. \quad (3.62)$$

Também é importante ressaltar que cada autovalor calculado é o centro de uma das funções de Wannier generalizadas. Este método é chamado de direto, em contraposição com o método usual que precisa do cálculo das bandas e das funções de Bloch.

No cumuleno, temos um único átomo por célula, de modo que os índices $\beta = \beta' = 1$ podem ser omitidos, com $x_{\beta} = x_{\beta'} = 0$. Nos cálculos numéricos, são usados os valores de n e n' entre $-N$ e N , sendo N um número inteiro não negativo. Dessa forma, para cada N , são usados $2N + 1$ átomos. Além disso, as integrais $X_{\mu,\mu'}(d)$ e $X_{\mu,\mu'}(d)$ devem ser calculadas para $-2Na \leq d \leq 2Na$, com passo a .

A Figura 3.11 mostra os autovalores do operador de posição projetado, sendo que o subespaço vetorial foi truncado com $N = 6$. Aparentemente, o espectro de autovalores tem período a . Este é o resultado esperado, uma vez que cada função de Wannier tem réplicas

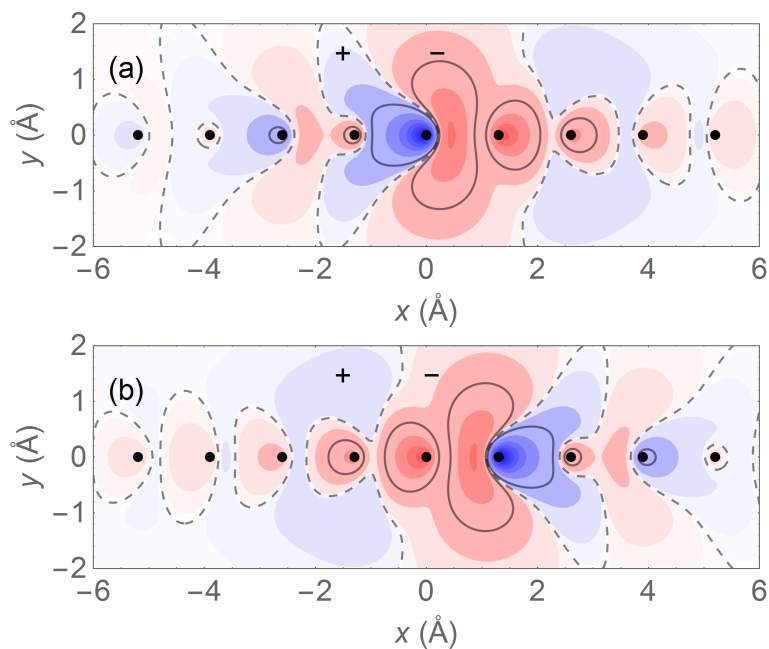


Figura 3.8: Como na Fig. 3.6, mostrando as funções de Wannier generalizadas para um par de bandas $s - p_x$.

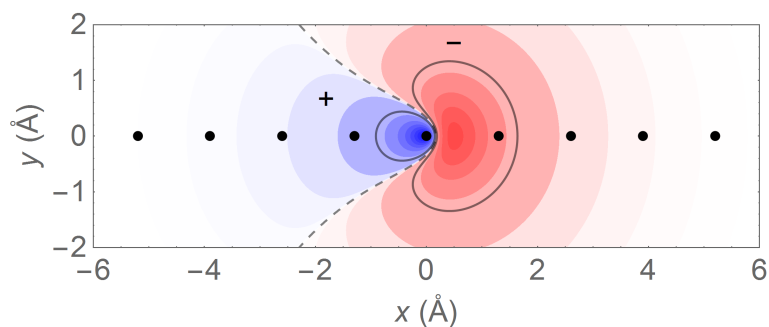


Figura 3.9: Como para a Fig. 3.8, mas para o orbital híbrido sp dado pela Eq. (3.57).

nas outras células do cristal. Os dois primeiros autovalores positivos são 0.356015 \AA e 0.94399 \AA , aproximadamente. Estes valores concordam, com precisão de um milésimo de Angstrom, com os anteriormente calculados.

A Figura 3.12 mostra o gráfico da função de Wannier generalizada de localização máxima do cumuleno. Trata-se da função centrada em 0.356 \AA , calculada diretamente a partir dos orbitais atômicos. Nota-se que o resultado assemelha-se ao resultado do método tradicional. As diferenças são devidas às aproximações feitas para calcular as funções de Bloch no método anterior.

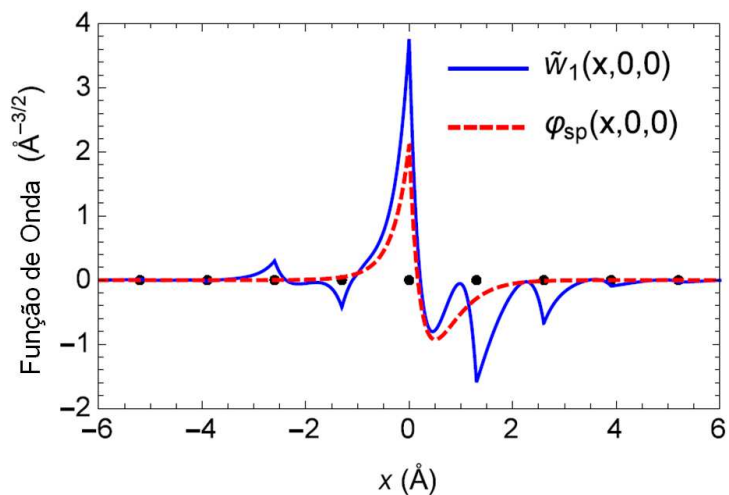


Figura 3.10: A linha contínua representa a primeira função de Wannier generalizada do par de bandas $s - p_x$, para $y = z = 0$. A linha tracejada representa um orbital híbrido sp .

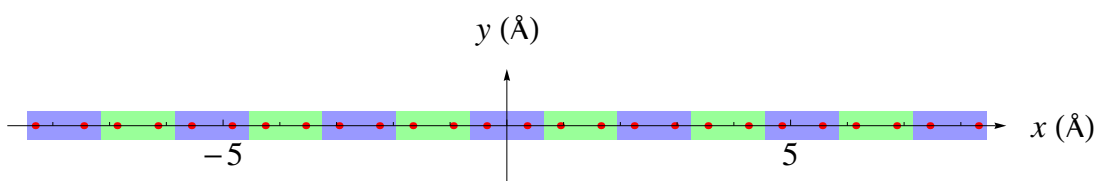


Figura 3.11: Os pontos correspondem aos autovalores do operador de posição projetado, com $N = 6$. Trata-se de valores aproximados dos centros das funções de Wannier generalizadas de localização máxima do par de bandas gerado pelos orbitais s e p_x do cumuleno.

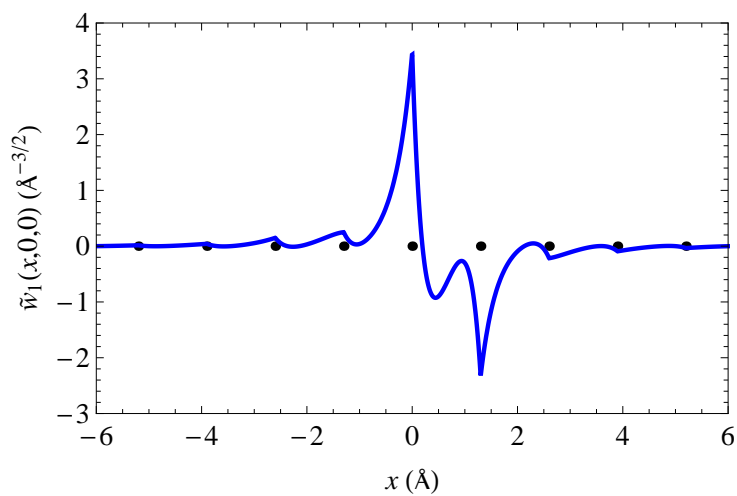


Figura 3.12: Função de Wannier generalizada de localização máxima do cumuleno, com centro em 0.356 \AA . O cálculo foi realizado com $N = 15$.

3.5 Conclusões do capítulo

Neste capítulo foram calculadas as funções de Wannier para bandas simples, bem como, as funções de Wannier generalizadas para um par de bandas no cumuleno, com átomos ao longo do eixo x . As funções de Bloch foram calculadas por meio da aproximação tight binding e suas fases foram escolhidas no sentido de produzir funções de Wannier de máxima localização. Elas foram obtidas ao levar em conta a simetria de reflexão da cadeia atômica. As funções de Wannier da banda p_y são similares ao orbital atômico p_y do carbono. No entanto, as funções de Wannier das bandas $s - p_x$ assemelham-se a orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes [102]. Os resultados obtidos apresentam boa concordância com os reportados por Calzolari *et. al* [17] e Kim *et. al* [16]. Observou-se, também que as funções de Wannier generalizadas são similares aos orbitais híbridos sp .

Na última seção é apresentado um método alternativo e direto utilizado para o cálculo das funções de Wannier generalizadas de máxima localização. Neste método, os resultados obtidos assemelham-se ao resultado do método tradicional com diferenças provenientes das aproximações feitas para calcular as funções de Bloch no método tradicional.

Os resultados apresentados elucidam e auxiliam na compreensão do significado químico das funções de Wannier generalizadas associadas aos orbitais atômicos s e p_x . No cumuleno, estas funções envolvem estados de Bloch acima e abaixo do nível de Fermi e assemelham-se a orbitais híbridos sp [82]. Por sua vez, a ligação química é determinada pelas bandas ocupadas. Portanto, em vez da função de Wannier generalizada, a ligação é melhor representada pela função de Wannier da banda $s - p_x$ de menor energia. Os procedimentos e conclusões qualitativas apontadas neste capítulo podem ser aplicados para materiais de maior complexidade tais como grafeno e nanotubos de carbono.

Capítulo 4

Funções de Wannier do grafeno: aproximação tight binding

4.1 Introdução

O grafeno pode ser entendido como um arranjo planar de átomos de carbono dispostos em uma estrutura cristalina hexagonal chamada de *honeycomb* (termo em Inglês para favo de mel). Essa estrutura foi identificada como parte da estrutura cristalina do grafite, donde deriva-se o termo grafeno. De um lado, Wallace, em 1947, foi o primeiro a reportar características não usuais da sua estrutura eletrônica [146]. Ele utilizou o método tight binding. Do outro lado, a produção e caracterização experimental do grafeno, por Novoselov [70], em 2004, apontou a um novo horizonte da pesquisa na área de materiais [147]. Como reconhecimento, ele recebeu o Prêmio Nobel de Física em 2010.

O grafeno tem sido extensivamente estudado, pois exibe características e propriedades únicas, tais como altos valores de mobilidade eletrônica, condutibilidade térmica e resistência mecânica. Suas propriedades mecânicas, eletrônicas e químicas, associadas à relativa facilidade de fabricação [148, 149, 150], fazem com que ele seja considerado um dos materiais mais promissores do século XXI. Portanto, vem despertando grandes interesses científicos e econômicos. Do ponto de vista tecnológico, é um forte candidato a uma ampla gama de aplicações em nanoeletrônica, opto-eletrônica e fotodetectores [72, 73, 98, 151].

Na literatura, são encontrados diversos reportes de investigações, mediante a aproximação tight binding, das propriedades eletrônicas do grafeno [72, 76, 81, 152]. O uso desta aproximação, incluindo acoplamento entre terceiros vizinhos [153] e entre quin-

tos vizinhos, evidencia a eficiência desta abordagem em relação a métodos *ab initio* e DFT [154, 77]. A aproximação tight binding também descreve eficientemente a estrutura eletrônica de outros alótropos do carbono, tais como os nanotubos [155, 156], nanofitas [157] e fulerenos [158].

Também há reportes recentes de investigações que combinam a aproximação tight binding com funções Wannier, dando uma imagem física intuitiva da estrutura eletrônica do grafeno [21, 26, 78]. De fato, o uso das funções de Wannier obtidas por métodos computacionais vem se mostrando eficiente na investigação das propriedades eletrônicas [26] e de transporte [159] do grafeno. Neste contexto, há características importantes, quanto ao uso das funções de Wannier que devem ser levadas em consideração. São elas: a localização [21] e o comportamento assintótico [160]. Além do grafeno, novos materiais bidimensionais, tais como, siliceno, fosforeno, germaneno, vêm ganhando destaque nos últimos anos [71]. Como para o grafeno, as funções de Wannier poderão desempenhar um papel importante na compreensão das suas propriedades.

No presente capítulo, são calculadas as funções de Wannier do grafeno, a partir do cálculo das funções de Bloch mediante o método tight binding (Seção 4.6). As propriedades de simetria e localização são analisadas na Seção 4.3.

4.2 Estrutura cristalina do grafeno

A estrutura cristalina do grafeno está representada na Figura 4.1(a). Os pontos de equilíbrio de todos os átomos estão num mesmo plano, no qual são definidos os eixos Cartesianos x e y . Essa estrutura *honeycomb* consiste numa rede hexagonal com dois átomos por célula unitária. Para os cálculos que seguem, os vetores $\mathbf{a}_1 = (\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0)a$ e $\mathbf{a}_2 = (\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0)a$ geram a rede hexagonal de pontos $\mathbf{R}_{n_1, n_2} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$, com n_1 e n_2 inteiros e $a = 2.46 \text{ \AA}$. Os dois átomos de cada célula são identificados pelos índices 1 e 2. Suas posições relativas a cada ponto da rede hexagonal são $\boldsymbol{\rho}_1 = (-\frac{a}{2\sqrt{3}}, 0, 0)$ e $\boldsymbol{\rho}_2 = (\frac{a}{2\sqrt{3}}, 0, 0)$.

Para o estudo da estrutura eletrônica, usa-se a rede recíproca de vetores de onda gerada pelos vetores $\mathbf{b}_1 = (\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0)b$ e $\mathbf{b}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)b$, com $b = 4\pi/(a\sqrt{3})$. Os pontos dessa rede são dados por $\mathbf{G}_{\nu_1, \nu_2} = \nu_1\mathbf{b}_1 + \nu_2\mathbf{b}_2$, com ν_1 e ν_2 inteiros. Como mostra a Figura 4.1(b), o vetor \mathbf{b}_1 é perpendicular ao vetor \mathbf{a}_2 , e forma um ângulo agudo com

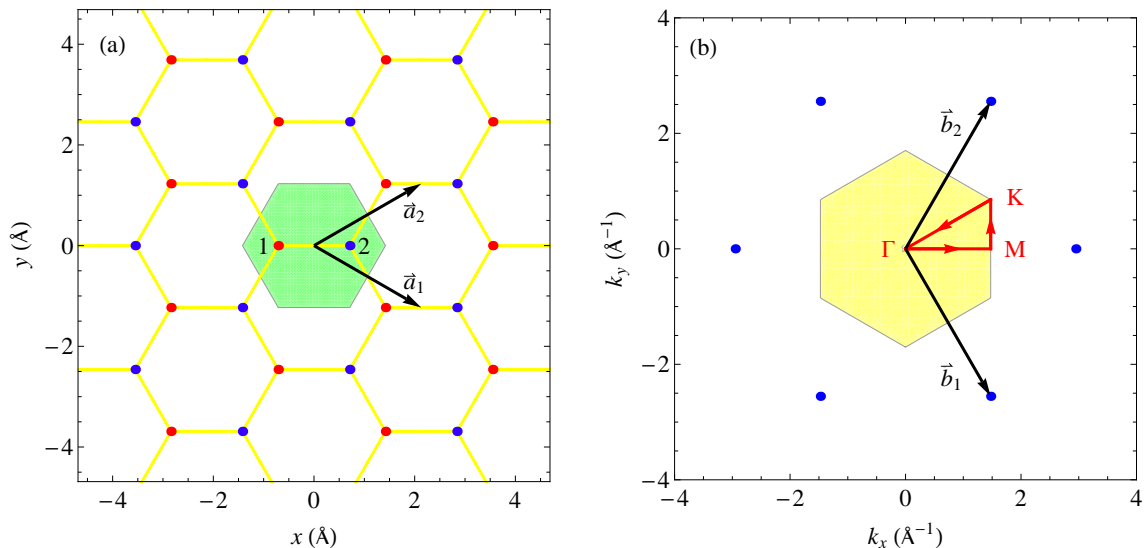


Figura 4.1: (a) Os pontos indicam as posições atômicas de equilíbrio em parte da estrutura honeycomb do grafeno, com vetores primitivos \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . As posições de índices 1 e 2 aparecem em vermelho e azul, respectivamente. O hexágono sombreado é a célula de Wigner-Seitz. (b) Os pontos fazem parte da rede recíproca do grafeno, com vetores primitivos \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 . O hexágono hachurado corresponde à primeira zona de Brillouin, onde são destacados os pontos Γ , M e K e um caminho poligonal entre eles.

\mathbf{a}_1 . A situação é análoga para \mathbf{b}_2 . Na figura, o hexágono hachurado corresponde à primeira zona de Brillouin (BZ). Trata-se da região do espaço recíproco formada pelos pontos que estão mais próximos da origem que de qualquer outro ponto da rede recíproca. Conseqüentemente, a zona de Brillouin é uma célula unitária da rede recíproca que herda as simetrias pontuais da rede cristalina. Os pontos de Γ , M e K são o centro, um vértice e o ponto médio de um lado da zona de Brillouin. Eles serão usados para estabelecer o caminho $\Gamma - M - K - \Gamma$ na representação gráfica da estrutura eletrônica do grafeno. No cálculo das funções de Wannier, será necessário considerar todos os vetores de onda da zona de Brillouin.

4.3 Aproximação tight binding para o grafeno

Os orbitais do átomo de carbono $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ são denotados por $\varphi_\mu(\mathbf{r})$, com $\mu = 1, \dots, 4$, respectivamente. Dentro da aproximação tight binding, as funções de Bloch

são escritas na forma

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\beta=1}^2 \sum_{\mu=1}^4 c_{\beta,\mu}(\mathbf{k}) \phi_{\mu,\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_{\beta}), \quad (4.1)$$

em que β é o índice dos átomos em cada célula e

$$\phi_{\mu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (4.2)$$

Os coeficientes na Eq. (4.1) são periódicos, com periodicidade da rede recíproca gerada pelos vetores \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , e devem satisfazer

$$\sum_{\beta'=1}^2 \sum_{\mu'=1}^4 [H_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')} - E(\mathbf{k}) S_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}] c_{\beta',\mu'}(\mathbf{k}) = 0, \quad (4.3)$$

onde, com as integrais calculadas numa célula unitária do arranjo atômico, tal como a célula de Wigner-Seitz,

$$H_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')} = \langle \phi_{\mu,\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_{\beta}) | \hat{H} | \phi_{\mu',\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_{\beta'}) \rangle_{\text{WS}}, \quad (4.4)$$

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano da aproximação mono-eletrônica, e

$$S_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')} = \langle \phi_{\mu,\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_{\beta}) | \phi_{\mu',\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_{\beta'}) \rangle_{\text{WS}}. \quad (4.5)$$

Em termos dos orbitais atômicos, os elementos matriciais tomam as formas

$$H_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_{\beta}) | \hat{H} | \varphi_{\mu'}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\rho}_{\beta'}) \rangle_{\text{espaço}} \quad (4.6)$$

e

$$S_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_{\beta}) | \varphi_{\mu'}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\rho}_{\beta'}) \rangle_{\text{espaço}}. \quad (4.7)$$

A resolução das equações na Eq. (4.3) dá origem a oito bandas. As energias e coeficientes são denotados por $E_j(\mathbf{k})$ e $c_{\beta,\mu}^{(j)}(\mathbf{k})$, com $j = 1, \dots, 8$. A condição de normalização da função de Bloch, $\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, à unidade em cada célula unitária, equivale a

$$\sum_{\beta,\beta'=1}^2 \sum_{\mu,\mu'=1}^4 \left[c_{\beta,\mu}^{(j)}(\mathbf{k}) \right]^* S_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\mathbf{k}) c_{\beta',\mu'}^{(j)}(\mathbf{k}) = 1. \quad (4.8)$$

A simetria de reflexão do grafeno em relação ao plano atômico permite desacoplar as soluções simétricas, $j = 1, 2, \dots, 6$, que misturam os orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$, das anti-simétricas, $j = 7$ e $j = 8$, as quais combinam apenas orbitais $2p_z$.

4.4 Funções de Wannier do grafeno

As funções de Wannier da j -ésima banda têm a forma $w_{j,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = w_j(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, onde

$$w_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{A_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} \psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^2k. \quad (4.9)$$

sendo A_{BZ} a área da primeira zona de Brillouin (BZ). Essa função pode ser expressa, em termos dos orbitais atômicos, na forma

$$w_j(\mathbf{r}) = \sum_{\beta=1}^2 \sum_{\mu=1}^4 \sum_{\mathbf{R}} T_{\beta,\mu,\mathbf{R}}^{(j)} \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\rho}_{\beta}), \quad (4.10)$$

com

$$T_{\beta,\mu,\mathbf{R}}^{(j)} = \frac{1}{A_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} c_{\beta,\mu}^{(j)}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d^2k. \quad (4.11)$$

As funções de Wannier são reais quando

$$\psi_{j,-\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{j,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}), \quad (4.12)$$

ou seja, quando os coeficientes na Eq. (4.1) obedecem

$$c_{\beta,\mu}^{(j)}(-\mathbf{k}) = \left[c_{\beta,\mu}^{(j)}(\mathbf{k}) \right]^*. \quad (4.13)$$

Cada função $w_j(\mathbf{r})$ decairá exponencialmente sobre o plano $x - y$, desde que os coeficientes $c_{\beta,\mu}^{(j)}(\mathbf{k})$ sejam funções analíticas de \mathbf{k} .

4.5 Simetria das funções de Wannier

O estudo da simetria é de grande importância para o entendimento de muitas propriedades dos materiais. Em especial, isto se aplica na investigação das propriedades não usuais do grafeno [147, 161]. Além disso, no caso unidimensional, as funções de Wannier de localização máxima têm simetria de inversão (par ou ímpar) em relação a um ponto de simetria do sistema. A seguir, são discutidas questões relacionadas com a simetria de inversão do grafeno.

Seja $\hat{\alpha}$ um operador de simetria (de inversão, reflexão ou rotação) de uma rede cristalina \mathcal{L} , isto é:

$$\{\hat{\alpha}\mathbf{R} : \mathbf{R} \in \mathcal{L}\} = \mathcal{L}. \quad (4.14)$$

Como o operador não muda os tamanhos dos vetores, nem os ângulos entre eles, vale

$$(\hat{\alpha}\mathbf{k}) \cdot (\hat{\alpha}\mathbf{R}) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}. \quad (4.15)$$

Então, fazendo as substituições

$$\mathbf{r} \rightarrow \hat{\alpha}\mathbf{r}, \quad \mathbf{k} \rightarrow \hat{\alpha}\mathbf{k}, \quad \mathbf{R} \rightarrow \hat{\alpha}\mathbf{R}, \quad (4.16)$$

na condição de Bloch

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.17)$$

obtém-se

$$\psi_{\hat{\alpha}\mathbf{k}}(\hat{\alpha}\mathbf{r} + \hat{\alpha}\mathbf{R}) = e^{i\hat{\alpha}\mathbf{k}\cdot\hat{\alpha}\mathbf{R}} \psi_{\hat{\alpha}\mathbf{k}}(\hat{\alpha}\mathbf{r}) = \psi_{\hat{\alpha}\mathbf{k}}(\hat{\alpha}(\mathbf{r} + \mathbf{R})). \quad (4.18)$$

Isto significa que, quando $\hat{\alpha}$ comuta com \hat{H} , as funções $\psi_{\hat{\alpha}\mathbf{k}}(\hat{\alpha}\mathbf{r})$ e $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ são soluções do mesmo problema. Portanto, correspondem à mesma energia. Para cada nível de energia não degenerado, essas funções devem ser linearmente dependentes. Levando em conta a condição de normalização, valerá

$$\psi_{\hat{\alpha}\mathbf{k}}(\hat{\alpha}\mathbf{r}) = \lambda_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.19)$$

com $|\lambda_{\mathbf{k}}| = 1$.

As funções de Wannier com periodicidade em D dimensões são dadas por

$$w(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^D k. \quad (4.20)$$

Como BZ é invariante em relação à operação $\hat{\alpha}$, isto é, $\hat{\alpha}(BZ) = BZ$, vale

$$w(\hat{\alpha}\mathbf{r}) = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} \psi_{\hat{\alpha}\mathbf{k}}(\hat{\alpha}\mathbf{r}) d^D k = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} \lambda_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^D k. \quad (4.21)$$

Sendo que as funções de Bloch com diferentes valores de \mathbf{k} na primeira zona de Brillouin são linearmente independentes, a função de Wannier será autovetor de $\hat{\alpha}$ quando $\lambda_{\mathbf{k}}$ for uma constante λ . Nessas condições, obtém-se

$$w(\hat{\alpha}\mathbf{r}) = \lambda w(\mathbf{r}), \quad (4.22)$$

e

$$\psi_{\hat{\alpha}\mathbf{k}}(\hat{\alpha}\mathbf{r}) = \lambda \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.23)$$

sendo λ um autovalor de $\hat{\alpha}$.

Também é importante levar em conta que há pontos \mathbf{k}_0 do espaço recíproco que são transformados por $\hat{\alpha}$ num ponto equivalente, isto é, num ponto que está deslocado segundo algum vetor \mathbf{G} da rede recíproca, isto é,

$$\hat{\alpha} \mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_0 + \mathbf{G}. \quad (4.24)$$

Como cada função de Bloch é periódica no espaço recíproco, com a periodicidade da rede recíproca, ou seja,

$$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.25)$$

tem-se que

$$\psi_{\hat{\alpha}\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}). \quad (4.26)$$

Consequentemente, quando a função de Wannier for autovetor de $\hat{\alpha}$, valerá

$$\psi_{\mathbf{k}_0}(\hat{\alpha}\mathbf{r}) = \lambda \psi_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}), \quad (4.27)$$

isto é, a função de Bloch de cada \mathbf{k}_0 terá a mesma simetria que a função de Wannier.

As operações aqui consideradas (inversão, reflexão e rotação) são cíclicas. Isto é, existe um número inteiro estritamente positivo, n , tal que $\hat{\alpha}^n$ é a identidade. Por essa razão, os autovalores de $\hat{\alpha}$ são os n números complexos que são raízes n -ésimas de 1. No caso do operador de inversão das coordenadas em que há periodicidade, $n = 2$ e os autovalores são $\lambda = \pm 1$. O valor positivo (negativo) é para as funções de Wannier simétricas (antissimétricas), com

$$w(\hat{\alpha}\mathbf{r}) = \pm w(\mathbf{r}), \quad (4.28)$$

e

$$\psi_{-\mathbf{k}}(\hat{\alpha}\mathbf{r}) = \pm \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.29)$$

Essa é uma generalização das condições satisfeitas pelas funções de Bloch e de Wannier investigadas no capítulo anterior.

Convém notar que, quando a função de Wannier for real, valerá a Eq. (4.12). Portanto, ter-se-á que

$$\psi_{\mathbf{k}}^*(\hat{\alpha}\mathbf{r}) = \pm \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.30)$$

Isto significa que no caso da simetria de inversão e o caráter real da função de Wannier serem compatíveis, a parte real da função de Bloch terá a mesma simetria que a função de Wannier, enquanto a parte imaginária terá simetria diferente.

Para o operador de inversão, os vetores de onda que se transformam em equivalentes satisfazem

$$\hat{\alpha} \mathbf{k}_0 = -\mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_0 + \mathbf{G}, \quad (4.31)$$

ou seja, $\mathbf{k}_0 = -\mathbf{G}/2$. No caso do grafeno, o operador de inversão é tal que $\hat{\alpha}(x, y, z) = (-x, -y, z)$ e os pontos \mathbf{k}_0 são Γ e M . Com estes vetores de onda, quando a função

de Wannier for real e tenha simetria de inversão, a função de Bloch terá as mesmas propriedades.

Para obter as condições que os coeficientes $c_{\beta,\mu}$ devem satisfazer, convém analisar os orbitais atômicos do carbono. Eles satisfazem

$$\varphi_{\mu}(\hat{\alpha}\mathbf{r}) = s_{\mu} \varphi_{\mu}(\mathbf{r}), \quad (4.32)$$

em que $s_{\mu} = +1$ para $\mu = 1$ e $\mu = 4$; $s_{\mu} = -1$ quando $\mu = 2$ ou $\mu = 3$. Consequentemente, vale

$$\phi_{\mu,\mathbf{k}}^*(\hat{\alpha}\mathbf{r}) = s_{\mu} \phi_{\mu,-\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = s_{\mu} \phi_{\mu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.33)$$

Levando em conta que $\hat{\alpha}\boldsymbol{\rho}_{\beta} = \boldsymbol{\rho}_{3-\beta}$, verifica-se que

$$\psi_{\mathbf{k}}^*(\hat{\alpha}\mathbf{r}) = s_{\mu} \sum_{\beta=1}^2 \sum_{\mu=1}^4 c_{3-\beta,\mu}^*(\mathbf{k}) \phi_{\mu,\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_{\beta}). \quad (4.34)$$

Portanto, das Eqs. (4.1) e (4.30), conclui-se que

$$s_{\mu} c_{3-\beta,\mu}^*(\mathbf{k}) = \pm c_{\beta,\mu}(\mathbf{k}), \quad (4.35)$$

ou seja

$$c_{2,\mu}(\mathbf{k}) = \lambda s_{\mu} c_{1,\mu}^*(\mathbf{k}), \quad (4.36)$$

com $\lambda = \pm 1$. Quando as simetrias da função de Wannier e do orbital $\varphi_{\mu}(\mathbf{r})$ coincidem, isto é, quando $\lambda = s_{\mu}$, obtém-se $c_{2,\mu}(\mathbf{k}) = c_{1,\mu}^*(\mathbf{k})$. Nesse caso, a parte real de $c_{1,\mu}$ coincide com a de $c_{2,\mu}$ e pode-se escolher positiva para produzir uma variação com \mathbf{k} que seja tão suave quanto possível. No caso contrário, $c_{2,\mu}(\mathbf{k}) = -c_{1,\mu}^*(\mathbf{k})$ e são as partes imaginárias que coincidem. Esse valor coincidente pode-se escolher positivo para produzir suavidade em \mathbf{k} .

4.6 Resultados numéricos para funções de Wannier do grafeno

Como foi visto no capítulo anterior, as integrais de sobreposição entre os orbitais $2s$ e $2p$ de átomos de carbono tomam valores apreciáveis para várias ordens de vizinhança. Por essa razão, o uso dos orbitais descritos anteriormente, deve incluir os acoplamentos entre átomos vizinhos de diversas ordens. Pela complexidade dessa abordagem, os cálculos

fazem parte das perspectivas deste trabalho. Em lugar disso, são apresentados aqui os resultados para acoplamento até primeiros vizinhos [21, 95, 96]. Os parâmetros utilizados estão disponíveis na Tabela 4.1. Trata-se dos seguintes elementos matriciais:

$$V_{ss\sigma} = \langle \varphi_1(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_1) | \hat{H} | \varphi_1(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_2) \rangle_{\text{espaço}}, \quad (4.37)$$

$$V_{sp\sigma} = \langle \varphi_1(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_1) | \hat{H} | \varphi_2(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_2) \rangle_{\text{espaço}}, \quad (4.38)$$

$$V_{pp\sigma} = \langle \varphi_2(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_1) | \hat{H} | \varphi_2(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_2) \rangle_{\text{espaço}}, \quad (4.39)$$

$$V_{pp\pi} = \langle \varphi_3(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_1) | \hat{H} | \varphi_3(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_2) \rangle_{\text{espaço}}, \quad (4.40)$$

$$E_s = \langle \varphi_1(\mathbf{r}) | \hat{H} | \varphi_1(\mathbf{r}) \rangle_{\text{espaço}}, \quad (4.41)$$

$$E_p = \langle \varphi_2(\mathbf{r}) | \hat{H} | \varphi_2(\mathbf{r}) \rangle_{\text{espaço}}, \quad (4.42)$$

$$S_{ss\sigma} = \langle \varphi_1(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_1) | \varphi_1(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_2) \rangle_{\text{espaço}}, \quad (4.43)$$

$$S_{sp\sigma} = \langle \varphi_1(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_1) | \varphi_2(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_2) \rangle_{\text{espaço}}, \quad (4.44)$$

$$S_{pp\sigma} = \langle \varphi_2(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_1) | \varphi_2(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_2) \rangle_{\text{espaço}}, \quad (4.45)$$

e

$$S_{pp\pi} = \langle \varphi_3(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_1) | \varphi_3(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_2) \rangle_{\text{espaço}}. \quad (4.46)$$

A partir destas integrais, podem ser calculados os elementos matriciais entre quaisquer dois vizinhos mais próximos.

A estrutura de bandas obtida pelo método tight binding é apresentada na Fig. 4.2(a). As bandas estão enumeradas de 1 até 8 e representadas em linhas de diferentes cores. As primeiras seis correspondem a funções de Bloch que combinam orbitais s , p_x e p_y , e são simétricas em relação ao plano atômico. A sétima e a oitava correspondem aos orbitais p_z e são antissimétricas em relação a esse plano. No painel (b) são mostrados os resultados de

Tabela 4.1: Parâmetros tight binding para o grafeno, tomados da Ref. [96].

Integrais de \hat{H} , em (eV)		Sobreposição	
$V_{ss\sigma}$	-6.769	$S_{ss\sigma}$	0.212
$V_{sp\sigma}$	5.580	$S_{sp\sigma}$	-0.102
$V_{pp\sigma}$	5.037	$S_{pp\sigma}$	-0.146
$V_{pp\pi}$	-3.033	$S_{pp\pi}$	0.129
E_s	-8.868		
E_p	0.000		

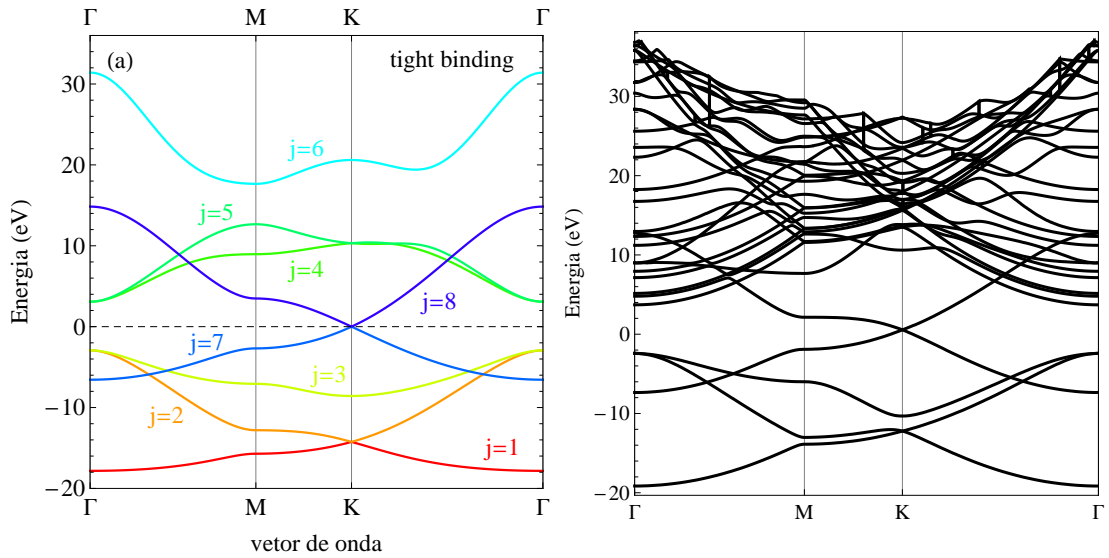


Figura 4.2: Estrutura de bandas do grafeno, com a energia em eV. (a) Resultados do método tight binding aqui descrito. (b) Resultados do cálculo DFT mediante o pacote computacional PWScf que será discutido nos Capítulos 5 e 6. A linha tracejada indica o nível de Fermi.

uma cálculo DFT, mediante o pacote PWScf. Observa-se que há bom acordo qualitativo entre os resultados desses métodos, na região de energia abaixo do nível de Fermi. Para compreender as diferenças entre os resultados acima do nível de Fermi, é importante lembrar que ali há estados do contínuo de energia, em que o elétron não está ligado aos átomos do grafeno.

O código PWScf está desenhado para arranjos atômicos tridimensionais e, portanto, foi preciso considerar um empilhamento periódico de camadas de grafeno, com distância interplanar $c = 6a$. Isto deu lugar a um conjunto grande de curvas na região de interesse. Essa quantidade aumentaria, caso fosse aumentado o valor de c (ver Capítulo 6), formando

um quase-contínuo. Nesse processo, há níveis que pouco dependem de c e são chamados de ressonantes. Esses têm relação com os resultados do método tight binding.

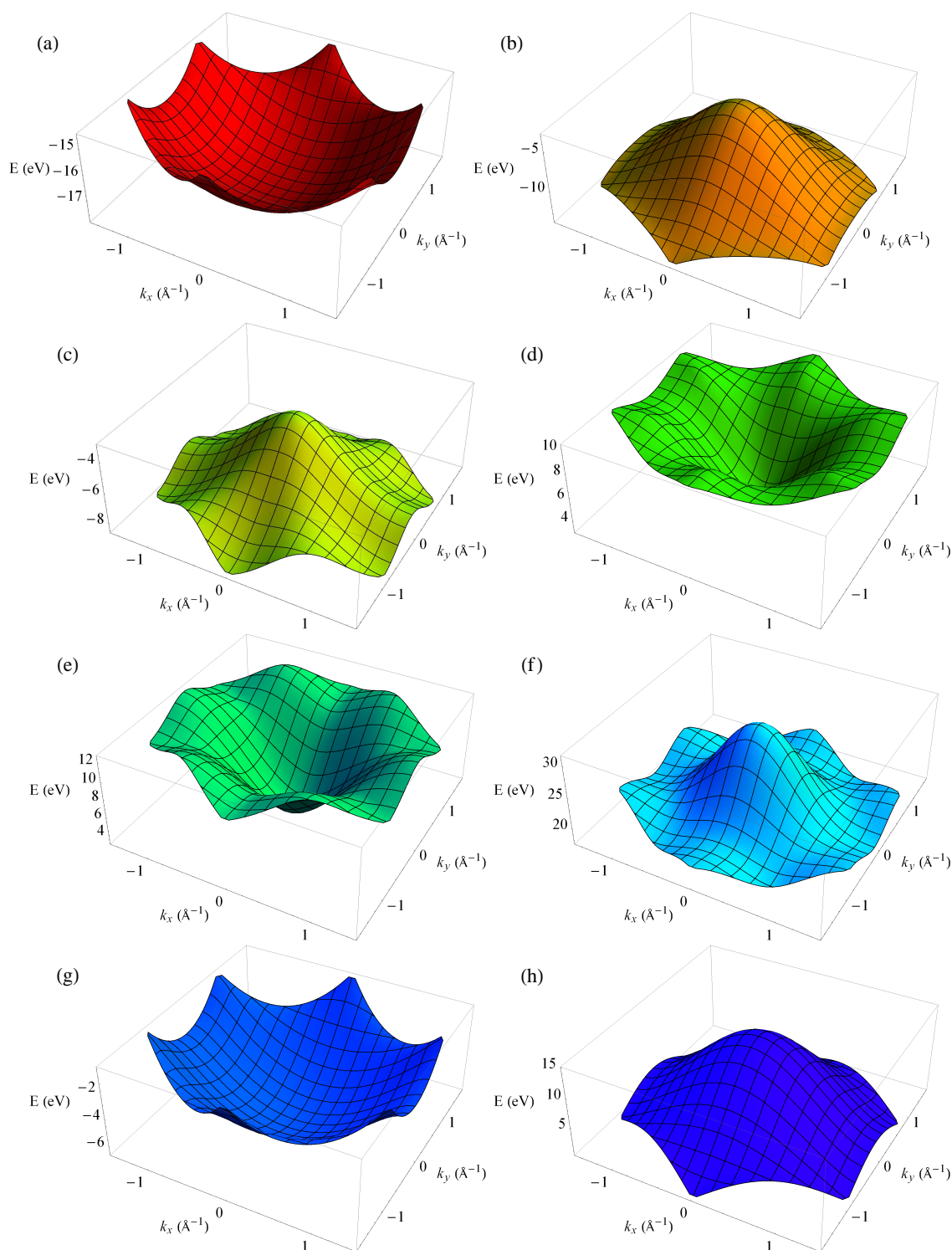


Figura 4.3: Dependência da energia com o vetor de onda, em toda a zona de Brillouin, para as bandas do grafeno calculadas mediante o método tight binding. As cores fazem correspondência as bandas apresentadas na Fig. 4.2.

A forma completa de cada uma das bandas calculadas pelo método tight binding é mostrada na Fig. 4.3. Observa-se que a energia depende continuamente do vetor de onda e a análise dos valores na fronteira de zona de Brillouin indica que essa continuidade estende-se ao plano todo, já que as bandas apresentam a periodicidade da rede recíproca, que é uma rede hexagonal. As bandas nos painéis (g) e (h) correspondem aos orbitais p_z e são que tocam-se à altura do nível de Fermi, nos vértices da zona de Brillouin. É nesses vértices que forma-se o cone de Dirac, responsável pelas propriedades de transporte eletrônico no grafeno. Na Fig. 4.4 são apresentados os coeficientes $c_{1,\mu}(\mathbf{k})$ da combinação linear do cálculo tight binding para as bandas p_z .

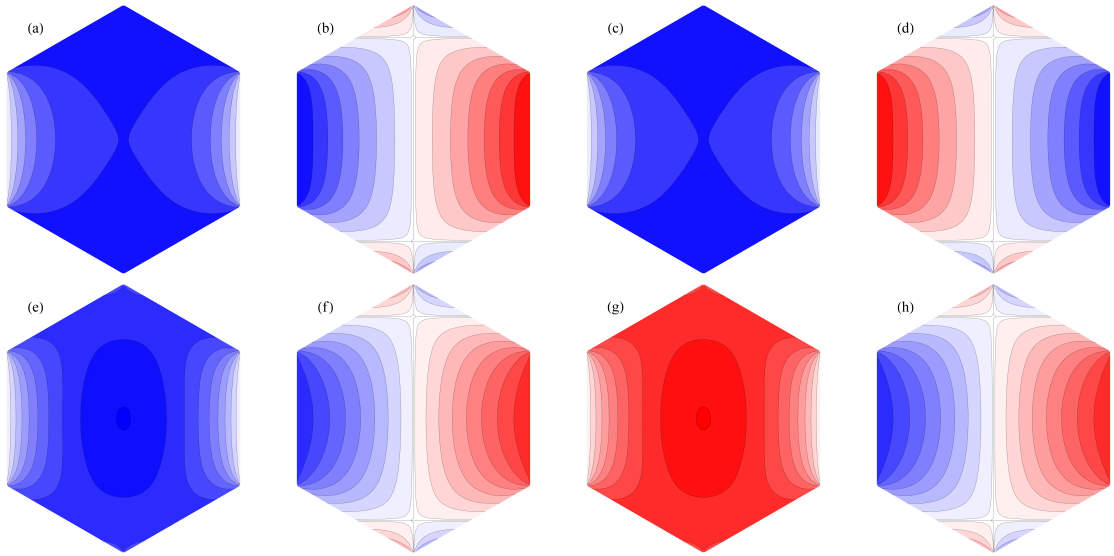


Figura 4.4: Representação gráfica dos coeficientes da combinação linear do cálculo tight binding para as bandas p_z . Para $j = 7$, os coeficientes indicados em (a-d), representam $\text{Re}(c_{1,4})$, $\text{Im}(c_{1,4})$, $\text{Re}(c_{2,4})$ e $\text{Im}(c_{2,4})$, respectivamente. Para $j = 8$, os coeficientes indicados em (e-h), representam $\text{Re}(c_{1,4})$, $\text{Im}(c_{1,4})$, $\text{Re}(c_{2,4})$ e $\text{Im}(c_{2,4})$, respectivamente.

Para calcular as funções de Bloch e as funções de Wannier correspondentes ao cálculo tight binding, é necessário contar com aproximações dos orbitais $2s$ e $2p$ que sejam compatíveis com os valores de sobreposição disponíveis na Tabela 4.1. Se usássemos os orbitais hidrogenoides apresentados no Capítulo 2, com $Z_{2s} = +3.2166$ e $Z_{2p} = +3.1358$, os valores de sobreposição seriam $S_{\sigma ss} \approx 0.463$, $S_{\sigma sp} \approx -0.391$, $S_{\sigma pp} \approx -0.329$ e $S_{\pi pp} \approx 0.257$. Estes são valores muito superiores, em módulo, aos da tabela. Quando são considerados orbitais hidrogenoides com $Z_{2s} = Z_{2p} = +4$, os novos valores são $S_{\sigma ss} \approx 0.333$, $S_{\sigma sp} \approx -0.306$, $S_{\sigma pp} \approx -0.298$ e $S_{\pi pp} \approx 0.132$. Neste caso, a sobreposição π é próxima daquela na tabela,

enquanto os do tipo σ outros ficaram um pouco mais próximos. Os resultados que seguem correspondem a esta segunda opção.

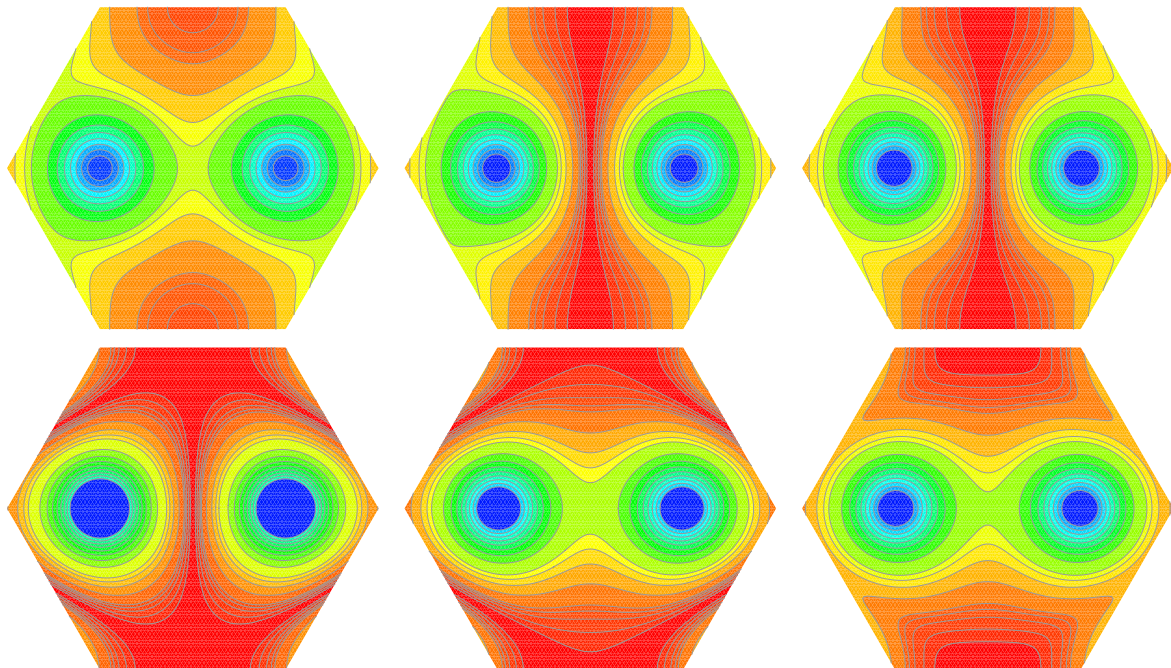


Figura 4.5: Valores da densidade de probabilidade correspondente à função de Bloch dos pontos Γ , M e K (da esquerda à direita), avaliada em função de x e y , com $z = 0.2646 \text{ \AA}$. A primeira (segunda) linha corresponde à sétima (oitava) banda. As cores vão do vermelho até o azul enquanto a densidade vai de zero ao seu valor máximo.

A densidade de probabilidade $|\psi_{j,\mathbf{k}}(x, y, z_{2p})|^2$, com $z_{2p} = 0.2646 \text{ \AA}$, para a função de Bloch nos pontos Γ , M e K está representada na Fig. 4.5 para as bandas geradas pelos orbitais p_z ($j = 7$ e $j = 8$). Os valores de densidade são mostrados dentro da célula de Wigner-Seitz. Observa-se que essa função tem máximos idênticos próximos das posições atômicas e tem simetria de inversão e de reflexão em relação às linhas $x = 0$ e $y = 0$. Deve-se lembrar que a densidade é periódica, com a periodicidade da rede cristalina hexagonal do grafeno.

A Fig. 4.6 mostra as funções de Wannier referentes às bandas produzidas pelos orbitais p_z . Os cálculos correspondem a $y = 0$ e $z = z_{2p}$, enquanto x varia. Observa-se que os valores mais destacados acontecem em torno das posições do átomos. Além disso, a banda inferior, $j = 7$, que fica ocupada em baixas temperaturas, tem função de Wannier simétrica, assemelhando-se a um orbital molecular ligante. Analogamente, a banda superior, $j = 8$, que fica desocupada, tem função de Wannier antissimétrica, assemelhando-se

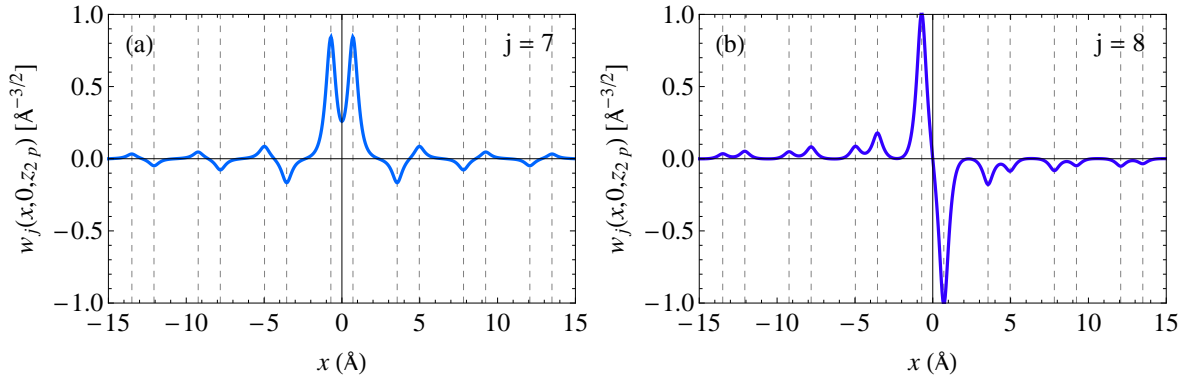


Figura 4.6: Gráficos das funções de Wannier das bandas p_z do grafeno: (a) $j = 7$ e (b) $j = 8$. Os cálculos são para $y = 0$ e $z = 0.2646 \text{ \AA}$. As linhas tracejadas marcam as posições atômicas ao longo do eixo x .

a um orbital molecular anti-ligante. Também pode-se notar que as funções decaem relativamente devagar com a distância à origem.

A Fig. 4.7 mostra os valores das funções de Wannier da Fig. 4.6, para $z = 0.2646 \text{ \AA}$, dentro do disco de raio 15 \AA com centro na origem. Pode-se observar as simetrias das funções e os acoplamentos entre átomos da estrutura do grafeno, ocorrendo os valores destacados nas proximidades das posições atômicas. Também, nota-se que o decaimento é anisotrópico: aparentemente é mais lento na direção do eixo x .

Uma vista complementar das funções de Wannier é apresentada na Fig. 4.8, mediante superfícies de nível. São mostrados os resultados para $\pm 10 \%$ do valor absoluto máximo. Deve-se notar que a análise da localização requer a visualização de superfícies para diferentes valores absolutos da função de onda.

As funções de Wannier correspondentes às seis bandas geradas pelos orbitais s , p_x e p_y são mostradas na Fig. 4.9. Essas funções apresentam algumas das simetrias pontuais da estrutura cristalina, mas não parecem decair muito fortemente. A primeira e a sexta lembram, respectivamente, um par ligante-antiligante de orbitais moleculares compostos por orbitais sp^2 . Estas funções serão analisadas em trabalhos futuros.

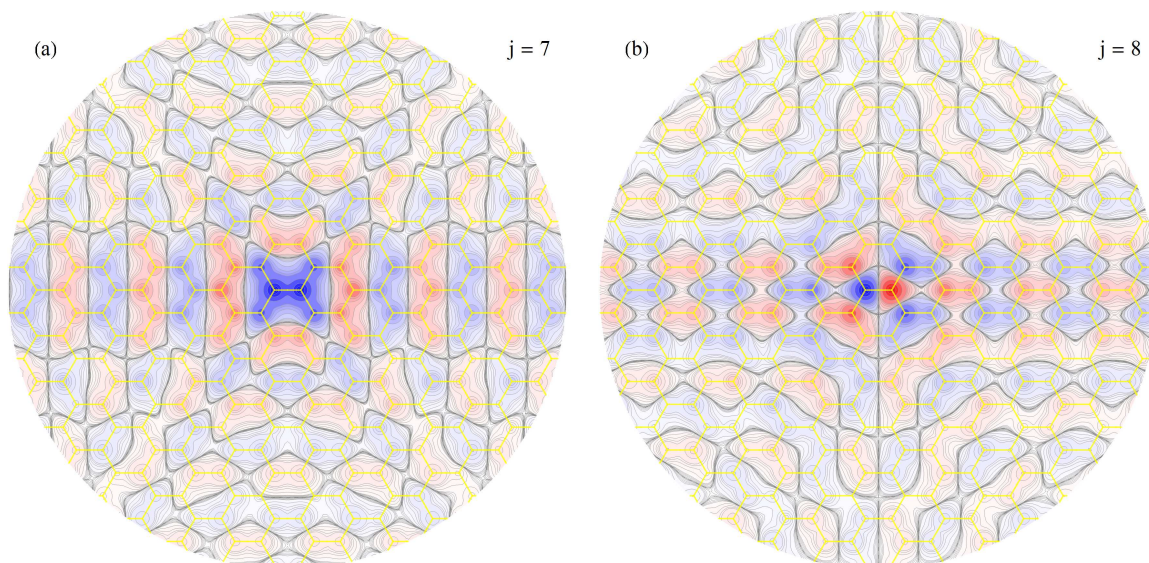


Figura 4.7: Funções de Wannier para as bandas p_z : (a) ocupada e (b) desocupada. A região mostrada é o círculo de raio 15 \AA com centro na origem. As regiões azuis (vermelhas) correspondem aos valores positivos (negativos) da função. As cores são mais intensas onde a função toma valores absolutos maiores. A linha tracejada corresponde ao nível 0. A malha amarela ilustra a rede atômica do grafeno.

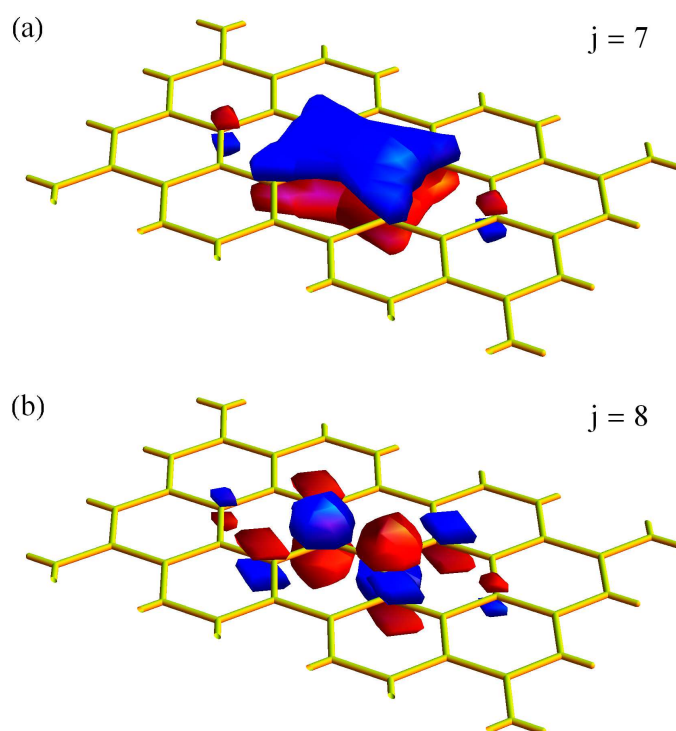


Figura 4.8: Superfícies em que as funções de Wannier do grafeno das bandas que são geradas pelos orbitais p_z : (a) ocupada e (b) desocupada. A cor azul (vermelha) corresponde a +10 % (-10 %) do valor absoluto máximo.

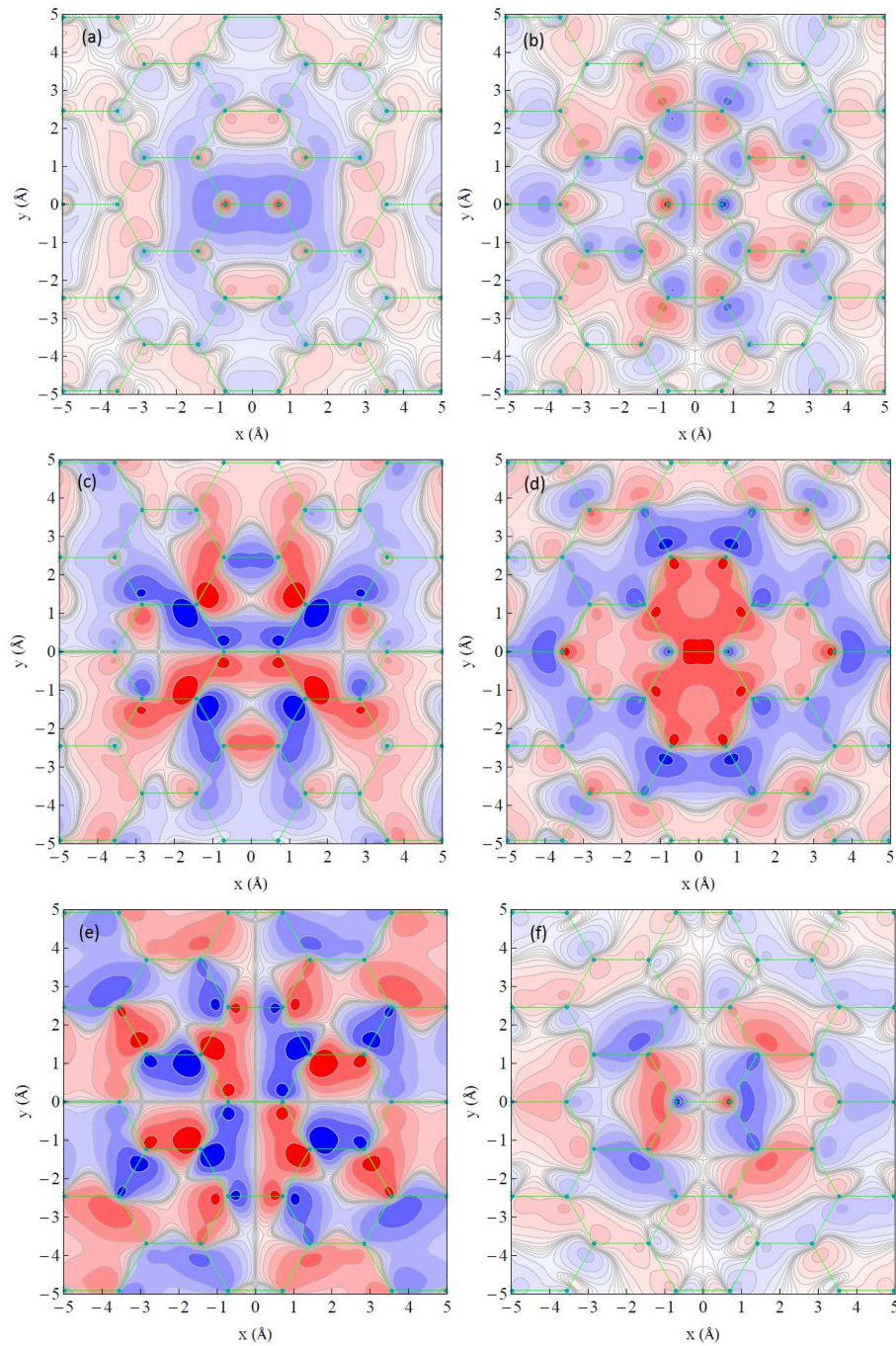


Figura 4.9: Funções de Wannier referentes às bandas $s - p_x - p_y$ para $z = 0$. Os pontos indicam as posições atômicas com parâmetro de rede $a = 2.46 \text{ \AA}$. As regiões azuis (vermelhas) correspondem aos valores positivos (negativos) da função. As cores são mais intensas onde a função toma valores absolutos maiores.

4.7 Conclusões do capítulo

Neste capítulo foram obtidas as funções de Wannier do grafeno. As funções de Wannier do grafeno das primeira e sexta bandas $s - p_x - p_y$ assemelham-se a um par de orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes. Realizou-se uma análise mais detalhada das funções de Wannier referentes às bandas produzidas pelos orbitais p_z . Estas apresentaram resultados muito satisfatórios. Os cálculos mostram que para as bandas provenientes dos orbitais p_z , a banda inferior, $j = 7$, que fica ocupada em baixas temperaturas, tem função de Wannier simétrica, assemelhando-se a um orbital molecular ligante. Analogamente, a banda superior, $j = 8$, que fica desocupada, tem função de Wannier antissimétrica, assemelhando-se a um orbital molecular anti-ligante. Foi possível avaliar que para estas bandas as funções decaem relativamente devagar com a distância à origem.

As funções de Wannier obtidas apresentam simetrias de inversão e reflexão. No entanto, a fase das funções de Bloch ainda necessita ser ajustada no sentido de minimizar a variância das funções de Wannier. Tais funções deverão ser comparadas com as funções de Wannier multi-bandas obtidas por meio do programa wannier90. A aproximação apresentada neste capítulo provê um tratamento matemático relativamente simples das funções de Wannier em materiais bidimensionais.

Capítulo 5

Sobre os códigos PWscf e wannier90

5.1 Introdução

Neste capítulo são abordados aspectos teóricos da Teoria do Funcional da Densidade e informações sobre os pacotes computacionais PWscf e wannier90. Respectivamente, estes pacotes foram utilizados para realizar os cálculos das bandas de energia e estados de Bloch e, subsequentemente, na obtenção das funções de Wannier de máxima localização. A utilização destas ferramentas se efetivará mais especificamente no Capítulo 6, onde serão apresentados detalhes específicos da implementação e os resultados obtidos para sistemas unidimensionais e bidimensionais, todos baseados no átomo de carbono. Utilizado para o cálculo dos estados de Bloch, o PWscf, baseia-se na Teoria do Funcional da Densidade. Esta teoria é muito utilizada em modelagem e simulação computacional de sistemas moleculares e em sólidos multieletrônicos, permitindo investigar e prever características de reatividade química [162], propriedades eletrônicas, ópticas, físico-químicas, mecânicas e estruturais de materiais [4]. Neste sentido a articulação de modelos computacionais baseados em DFT com funções de Wannier de máxima localização apresenta-se como uma interessante ferramenta de investigação em ciência dos materiais.

5.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, sigla proveniente da língua inglesa e corresponde a *Density Functional Theory*) é uma das mais populares e bem sucedidas aproximações baseadas em mecânica quântica para investigar a matéria [4]. Esta te-

oria é comumente empregada em cálculos da estrutura eletrônica voltados a sistemas moleculares [163] e sólidos [164]. Muito do que conhecemos das propriedades elétricas, magnéticas e estruturais de materiais tem sido calculado utilizando DFT. A contribuição desta teoria para a ciência contemporânea é evidente e foi tema do prêmio Nobel de Química outorgado em 1998 a Walter Kohn [165], por estabelecer os pilares teóricos desta teoria e a John Pople [166], pelos desenvolvimentos computacionais voltados à implementação do DFT. A presente Seção está baseada principalmente nas referências [61, 4, 163, 164, 167, 168, 169, 170, 171, 172].

O formalismo do método DFT foi estabelecido, mediante dois teoremas, por Hohenberg e Kohn (1964) [167]. Para sistemas de elétrons, eles demonstraram que a densidade eletrônica do estado fundamental contém toda a informação que pode ser obtida da sua respectiva função de onda, permitindo também deduzir o potencial externo ao qual estes elétrons estão submetidos. O primeiro teorema estabelece que *a energia do estado fundamental da equação de Schrödinger é determinada univocamente por um funcional da densidade eletrônica*. O segundo teorema define uma importante propriedade do funcional: *a densidade eletrônica que minimiza o funcional da energia total é aquela que corresponde à solução exata da equação de Schrödinger* [170].

Os termos do Hamiltoniano que representam um sistema de elétrons podem ser escritos, em princípio, como um funcional único da densidade eletrônica. Intuitivamente, pode-se dizer que um funcional é uma “função de uma função”, sendo o seu domínio uma classe de funções [173]. Neste sentido, podemos inferir que o conhecimento da densidade eletrônica do estado fundamental determina completamente o sistema em questão. Enquanto a função de onda necessita de $3N$ variáveis (posição para cada elétron) para a sua descrição, a densidade, denotada pelo símbolo n é uma função real de 3 variáveis (densidade em três dimensões) [61]. A forma final para a energia total do estado fundamental na abordagem DFT pode ser escrita como uma soma de diferentes termos:

$$E[n] = T[n] + \int V_{\text{ion}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d^3rd^3r' + E_{XC}[n(\mathbf{r})], \quad (5.1)$$

onde, $T[n]$ correspondente à energia cinética dos elétrons com a correlação eletrônica desprezada, e pode ser escrita como:

$$T[n] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \psi_i \nabla^2 \psi_i^* d^3r, \quad (5.2)$$

sendo a integral calculada sobre todo espaço, onde N indica o número de elétrons e $\psi_i(\mathbf{r})$ é uma função de onda mono-eletrônica dentro da aproximação de Hartree. O termo $V_{\text{ion}}(\mathbf{r})$ corresponde ao potencial Coulombiano entre elétrons e núcleos; o terceiro termo representa a interação Coulombiana entre os elétrons e o termo $E_{XC}[n]$ representa a contribuição de energia devida à correlação eletrônica. Este é definido para incluir todos os efeitos mecânico-quânticos desprezados nos demais termos. Este termo de correlação e troca E_{xc} não possui forma conhecida e requer uma boa aproximação [163]. Dentre as aproximações mais utilizadas estão a Aproximação da Densidade Local (LDA) e a denominada Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

O processo de minimização da energia $E[n]$ proposto por Kohn e Sham (1965) [168] leva ao seguinte conjunto de equações:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{KS}\psi_i(\mathbf{r}), \quad (5.3)$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}), \quad (5.4)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2, \quad (5.5)$$

onde $V_H(r)$ é chamado de potencial de Hartree e é definido por:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'. \quad (5.6)$$

O potencial de correlação e troca V_{XC} é dado pela derivada funcional da energia de correlação e troca com relação à densidade eletrônica, sendo atribuído a ele os efeitos de muitos corpos. Portanto, temos que

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n}(\mathbf{r}). \quad (5.7)$$

A estrutura da equação de Kohn-Sham é similar à da equação de Schrödinger, porém é aplicada a um sistema de uma única partícula, ou seja, sua solução leva a funções de onda mono-eletrônicas que dependem apenas de três variáveis espaciais, $\psi_i(\mathbf{r})^{KS}$ [170]. A aproximação proposta por Kohn e Sham para o DFT levou a uma enorme simplificação, pois reduziu um problema de N partículas interagentes, para um de N partículas não interagentes com um potencial efetivo de interação [4]. Neste último caso, o problema pode ser resolvido de forma auto-consistente por meio da densidade de carga do sistema [170].

Para resolver as equações de Kohn-Sham, é necessário calcular o potencial de Hartree, definido pela Eq.(5.6), e para isso é preciso conhecer a densidade eletrônica indicada na Eq.(5.5) e, conseqüentemente, os estados $\psi_i^{KS}(\mathbf{r})$.

Solução iterativa das equações de KS

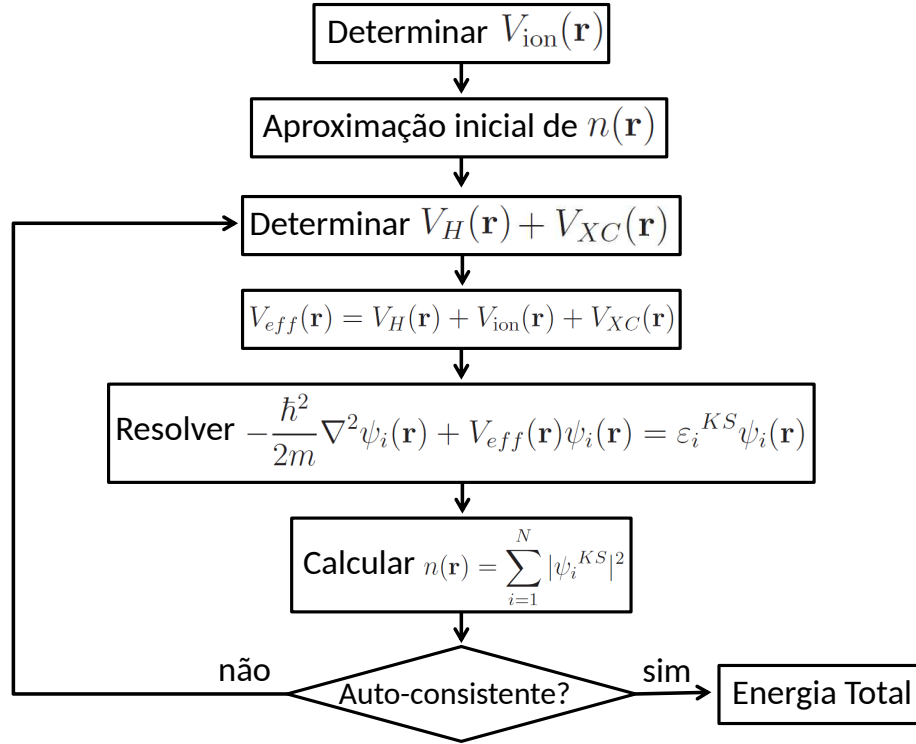


Figura 5.1: Diagrama do cálculo auto-consistente para determinar a solução das equações de Kohn-Sham.

Do ponto de vista prático, na implementação do método DFT, as equações de Kohn-Sham são resolvidas numericamente por um procedimento auto-consistente iterativo. Na Fig. 5.1 é apresentado um diagrama pictórico que obedece o seguinte algoritmo [170]:

1. Definir uma aproximação inicial para a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, que denotaremos por $n_{in}(\mathbf{r})$. Com $n_{in}(\mathbf{r})$ em lugar de $n(\mathbf{r})$, calcular $V_{eff}(\mathbf{r})$ dado pela Eq. (5.4).
2. Resolver as equações de Kohn-Sham, dadas por Eq. (5.3), obtendo as funções mono-eletrônicas, $\psi_i^{KS}(\mathbf{r})$.
3. A partir das funções de onda, $\psi_i^{KS}(\mathbf{r})$, obtidas no passo anterior, calcular a densidade eletrônica dada pela Eq. (5.5), que denotamos por $n_{out}(\mathbf{r})$.

4. Comparar as densidades eletrônicas $n_{in}(\mathbf{r})$ e $n_{out}(\mathbf{r})$. No caso em que as densidades diferem apreciavelmente o processo é realizado ciclicamente, com $n_{out}(\mathbf{r})$ em lugar $n_{in}(\mathbf{r})$, até que haja convergência, ou seja, até que a medida da diferença seja menor que um certo valor prefixado. Nesse caso obtemos a densidade eletrônica do estado fundamental e é possível calcular a energia total do sistema.

Do ponto de vista prático, para resolver numericamente as equações de Kohn-Sham, é necessário representar os estados de Kohn-Sham $\psi_i^{KS}(\mathbf{r})$ por meio de uma base conveniente, que pode ser: ondas planas (PW), combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), ondas planas ortogonalizadas (OPW), entre outras [4]. Em especial, para sistemas cristalinos também é necessário definir um potencial efetivo, denominado pseudopotencial [169]. Este é usado para substituir o potencial real gerado pelo conjunto dos prótons e elétrons próximos ao núcleo, onde os estados eletrônicos de caroço são eliminados e os elétrons de valência são descritos por uma pseudofunção de onda sem nodos [171]. Isto reduz o custo computacional simplificando os cálculos de estrutura eletrônica. A partir destas considerações, associadas também a uma boa escolha para o termo de correlação e troca é possível resolver, de forma auto-consistente, a Eq. (5.3) e obter a densidade eletrônica do estado fundamental e conseqüentemente a energia total do sistema.

5.3 Quantum Espresso e o PWscf

O Quantum Espresso [80] é um pacote completo para cálculos *ab initio*, gratuito, ou seja, designado como software livre GNU GPL (Licença Pública Geral) e pode ser obtido por meio do website <http://www.quantum-espresso.org>.

Muito utilizado pela comunidade científica, o pacote possui diversos módulos e códigos que permitem realizar cálculos de estrutura eletrônica e energia total, dispersão de fônons, constantes dielétricas entre outros. O pacote também possui códigos para abordagens relativas à teoria de perturbações e dinâmica molecular. Dentre todas as possibilidades de códigos e ferramentas de pós-processamento associadas ao Quantum Espresso pode-se destacar o PWscf (*Plane-Wave Self-Consistent Field*). Por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) o PWscf realiza diversos tipos de cálculos que utilizam métodos de campo auto-consistente (SCF). Estes cálculos geralmente estão associados à estrutura eletrônica e utilizam um conjunto de ondas planas (PW) como funções de base e pseudo-

potenciais (PP) para a descrição da periodicidade do potencial cristalino. Este código é articulado com o wannier90 por meio da ferramenta de pós processamento pw2wannier90, que é incluída em ambos os pacotes.

A estrutura de bandas e a densidade de estados são obtidas por meio dos estados de Kohn-Sham. Isto requer a realização de um cálculo não auto-consistente (*non-SCF*), utilizando a mesma malha de pontos \mathbf{k} e o mesmo número de bandas indicados no cálculo auto-consistente realizado em um passo anterior (*SCF*). No Apêndice C são apresentados alguns detalhes complementares importantes para a implementação do código *bands.x*.

Existem diversos softwares que, em conjunto com o Quantum Espresso, podem ser utilizados para a visualização das estruturas atômicas, superfícies de Fermi, curvas de níveis e outros aspectos relativos à estrutura eletrônica dos sistemas investigados. Podemos destacar os softwares VMD [174] e o XcrysDen [175]. Por conveniência, neste trabalho é utilizado o software XcrysDen.

Cabe ressaltar que existem muitos outros pacotes para cálculo por primeiros princípios, tais como:

- Crystal - Permite o uso de abordagens DFT, Hartree-Fock (HF), aproximações de hibridização, funções gaussianas e pseudopotencial. Acessado em www.crystal.unito.it
- VASP - Pode-se utilizar de abordagens DFT, Hartree-Fock (HF), métodos de funções de Green, ondas planas e pseudopotencial. Acessível em www.vasp.at
- ABINIT - Software livre, pode-se utilizar de abordagens DFT, ondas planas e pseudopotencial. Acessível em www.abinit.org
- WIEN2K - Pode-se utilizar de abordagens DFT, Potencial completo (*Full-Potential*) Linearizado e ondas planas aumentadas (FP-LAPW). Acessível em www.wien2k.at
- Gaussian - Comumente utilizado em Química Quântica no cálculo de moléculas, possui módulos de DFT dependente do tempo, Hartree-Fock e aproximações de alta correlação eletrônica. Permite investigar sistemas de estados excitados, energia total em reações químicas entre outros. Acessível em www.gaussian.com
- CPMD - Software livre, pode-se utilizar de abordagens DFT, ondas planas e pseudopotencial, também possui módulos de dinâmica molecular. Acessível em www.cpmd.org

- SIESTA - Possui licença livre para instituições acadêmicas, permite o uso de abordagens DFT, ondas planas e pseudopotencial, também possui módulos de dinâmica molecular. Acessível em www.icmab.es/siesta
- SaX - Possui licença livre, permite o uso de abordagens DFT, Teoria de perturbações de muitos corpos e aproximação GW (G-Funções de Green e W-Interação de Coulomb) para o cálculo da energia total, bem como propriedades ópticas e eletrônicas. Acessível em www.sax-project.org
- GAMESS - General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS) é um programa para cálculo *ab initio* voltado a química quântica no cálculo de moléculas. Possui diversos módulos para realizar tipos variados de cálculos que utilizam métodos de campo auto-consistente. Acessível em www.msg.chem.iastate.edu
- CP2K - é um pacote para cálculo *ab initio* voltado à física do estado sólido e química quântica. É muito versátil e pode ser utilizado para investigar diversos tipos de sistemas. Possui um eficiente suporte a paralelização e é compatível com processamento CUDA. Acessível em www.cp2k.org

5.4 O código wannier90 e as funções de Wannier de máxima localização

A partir de meados dos anos 90, devido ao avanço e disponibilidade de recursos computacionais, algoritmos e códigos computacionais baseados em funções de Wannier, começaram a ser desenvolvidos. Neste contexto se destacam dois pacotes computacionais gratuitos e compatíveis com o PWscf, são eles: WanT (www.wannier-transport.org) e o wannier90 (www.wannier.org). Ambos são compatíveis com a maioria dos pacotes indicados na Seção 5.3.

Optou-se em utilizar o pacote wannier90, devido ao fato deste ser desenvolvido por um grupo de pesquisadores responsáveis pela produção de grande parte da literatura de maior relevância nesta área de pesquisa. Alguns elementos, que referem-se ao histórico de desenvolvimento do pacote foram enfatizados no capítulo introdutório desta tese. Destacamos que os resultados apresentados no Capítulo 6 foram obtidos por meio do pacote wannier90 [46]. Abaixo descrevemos algumas características e vantagens deste pacote.

- Permite o cálculo das MLWF por meio de um conjunto de bandas de energia isoladas ou emaranhadas advindas de estados de Bloch;
- É compatível com diversos pacotes *ab initio*;
- Utiliza como formalismo de trabalho a minimização do espalhamento total das MLWF no espaço real;
- Efetua cálculos de estrutura de bandas, densidade de estados, superfície de Fermi e propriedades de transportes com baixo custo computacional.

Maiores detalhes sobre os procedimentos e etapas da obtenção das MLWFs podem ser visualizados por meio das referências [19, 46] ou pelo manual do usuário, disponível no endereço eletrônico http://www.wannier.org/user_guide.html.

A visualização das MLWFs geradas pelo wannier90 podem ser feitas mediante softwares como o XCrysDen e VMD (Visual Molecular Dynamics).

Capítulo 6

Cálculos das Funções de Wannier de arranjos atômicos mediante os pacotes PWscf e wannier90

6.1 Introdução

Neste capítulo são calculadas e apresentadas as funções de Wannier de máxima localização (MLWF) de arranjos atômicos unidimensionais (cumuleno) e bidimensionais (grafeno). Na Seção 6.2 serão apresentadas as MLWF do cumuleno e na Seção 6.3 serão apresentados os cálculos das MLWFs do grafeno. As MLWFs apresentadas foram calculadas por meio da combinação dos códigos computacionais Quantum ESPRESSO (PWscf) [80] e Wannier90 [19].

Em sua essência, o wannier90 foi estruturado para investigar sistemas tridimensionais. Porém ele pode ser utilizado para tratar sistemas de baixa dimensionalidade (2D, 1D e 0D). Quando a nanoestrutura é bidimensional, como o grafeno, constrói-se uma estrutura 3D, empilhando cópias da nanoestrutura, com período c . Quando a nanoestrutura é unidimensional, como o cumuleno, a estrutura 3D é obtida mediante um arranjo quadrado de réplicas paralelas da nanoestrutura, com parâmetro c . Quando a nanoestrutura é 0D, como no caso de uma molécula, gera-se a estrutura 3D mediante um arranjo cúbico de cópias da nanoestrutura com parâmetro c . Em todos os casos, para recuperar a individualidade da nanoestrutura é necessário usar um valor suficientemente grande de c .

Para a definição da malha de pontos k da zona Brillouin, para ambos sistemas in-

vestigados, utilizou-se o procedimento de Monkhorst-Pack [176]. Este procedimento é requerido pelo wannier90, que disponibiliza a ferramenta *kmesh:pl* para este objetivo. Os pontos gerados por essa ferramenta também foram utilizados para o cálculo DFT realizado no Quantum ESPRESSO.

As MLWFs e os resultados quantitativos indicados nas tabelas foram obtidos por meio do pacote wannier90 e as visualizações apresentadas foram geradas pelo software XcrySDeN. Estes resultados são apresentados nas seções subsequentes.

6.2 Arranjos atômicos unidimensionais: cumuleno

Por representar o limite para eletrônica unidimensional, dispositivos baseados em cadeias atômicas vêm ganhando destaque nas últimas décadas [16, 17, 57, 58, 65]. Devido à sua baixa dimensionalidade, as cadeias atômicas exibem propriedades quânticas peculiares, sendo suas propriedades eletrônicas fortemente afetadas pela natureza das ligações químicas [17, 177]. Neste sentido, trabalhos recentes apontam o uso das WF como uma ferramenta profícua para investigação das propriedades de transporte destes sistemas nanométricos [16, 17].

Como apresentado anteriormente, há dois tipos importantes de cadeias lineares de carbono. O primeiro, denominado de cumuleno, consiste de átomos de carbono se ligando por meio de ligações duplas. O segundo, chamado de poliino, conjuga ligações triplas e simples dispostas alternadamente, como indicado pictoricamente na Figura 3.1 do Capítulo 3.

Os parâmetros utilizados para os cálculos *ab initio* são apresentados no apêndice D. A cadeia atômica foi modelada, considerado um átomo de carbono por célula unitária, com distância interatômica $a = 1.3 \text{ \AA}$. A distância entre as cópias do cumuleno para gerar a estrutura 3D processada pelo PWscf e o wannier90 foi escolhida como sendo $c = 5a$. Para este valor, ao se obter as bandas de menores energias, nota-se que as interações entre as cópias do cumuleno são desprezíveis. Utilizou-se um funcional de troca e correlação LDA parametrizado por Perdew e Zunger [178] e uma malha $64 \times 1 \times 1$ pontos \mathbf{k} na zona de Brillouin. Foram calculadas 32 bandas e para o truncamento da energia cinética da base de ondas planas utilizou-se o valor de $40 Ry \approx 544.228 eV$.

Foi analisada a estrutura de bandas para diferentes valores de c . Estes valores são múltiplos do parâmetro de rede $a = 1.3 \text{ \AA}$, obedecendo $c = na$, sendo $n = 5, 6, 8, 10, 12, 16$

e 24. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 6.1 e estão em bom acordo com a literatura [137]. Por meio deste estudo comparativo, foi possível verificar a convergência das bandas de menor energia, em relação ao aumento de c . Observamos que a partir de $c = 5a$ há uma convergência das bandas de menor energia. Isto pode ser evidenciado na Figura 6.1 (h) que mostra a sobreposição das bandas calculadas para diferentes valores de c . Com o aumento de c é possível identificar que, as bandas superiores ocupam faixas mais estreitas de energia, sendo que para manter a mesma janela de energia obtida pelo método tight binding, seria necessário aumentar, consideravelmente, a quantidade de bandas calculadas. Para o cálculo das MLWFs foi escolhida a estrutura de bandas mostrada na Figura 6.1 (a), pois esta compreende, aproximadamente, a mesma janela de energia obtida pelo método tight binding.

Na Tabela 6.1 são apresentados, para diferentes pseudopotenciais, os resultados da energia de Fermi, energia total e precisão, janela de energia para o cálculo das MLWFs e a variância total das MLWFs. Estes dados são provenientes dos arquivos de saída do PWscf e wannier90. Nesta análise verificou-se que os cálculos realizados com o pseudopotencial de norma conservada C.pz-vbc.UPF apresentam a menor variância total, como indicado na última coluna da Tabela 6.1. Este pseudopotencial foi utilizado para os cálculos subsequentes das MLWFs.

Na Figura 6.2 é apresentada a estrutura de bandas do cumuleno obtida para os diferentes pseudopotenciais. Verifica-se que não há uma variação qualitativa dos valores de energia para os diferentes pseudopotenciais avaliados. Porém isto não se reflete nas MLWFs, as quais sofreram alterações significativas em sua forma, simetria e localização com a mudança do pseudopotencial.

Nas figuras apresentadas nesta seção, utilizamos um índice para identificar cada MLWF, como indicado na Tabela 6.2. Após o processo de otimização foi possível obter MLWFs com excelente localização (*spread* total de $4.101286395 \text{ \AA}^2$) e com simetrias bem definidas. A célula unitária do cumuleno e suas respectivas cópias são ilustradas na Figura 6.3.

Na Figura 6.4 é possível observar uma função de Wannier simétrica em relação a $x = a/2$, tal como um orbital ligante σ de uma molécula diatômica homonuclear [144, 145]. Isto concorda satisfatoriamente com a função de Wannier obtida analiticamente e apresentada na Figura 3.5. Neste sentido podemos inferir que esta MLWF do tipo σ ligante é originada dos estados s e p_x da banda de menor energia. Os valores quantitativos estão indicados

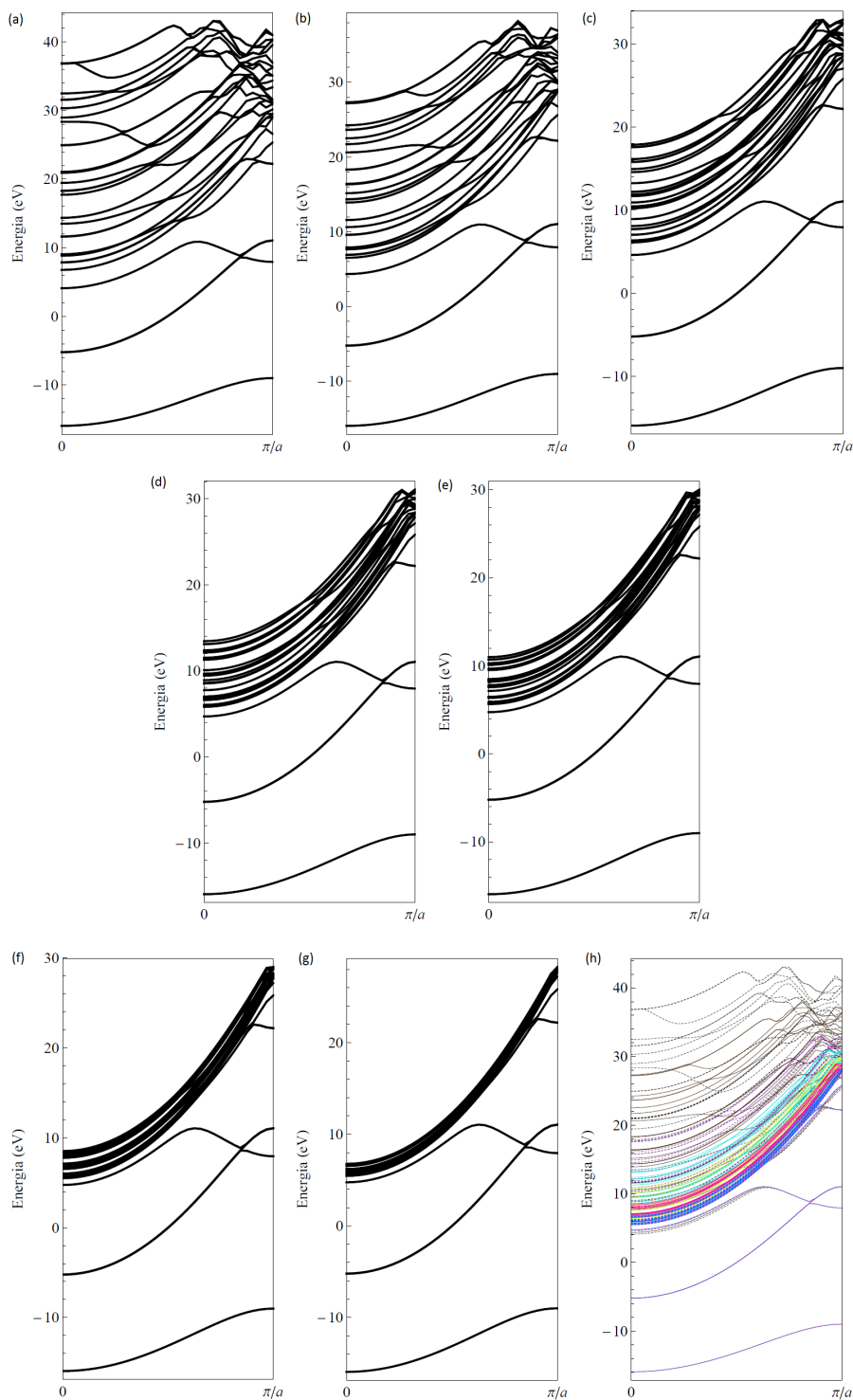


Figura 6.1: Estrutura de bandas do cumuleno obtidas pelo PWscf para diferentes valores da distância c entre as cópias paralelas da cadeia. Esses valores são múltiplos do parâmetro de rede $a = 1.3\text{\AA}$, isto é: (a) $c = 5a$; (b) $c = 6a$; (c) $c = 8a$; (d) $c = 10a$; (e) $c = 12a$; (f) $c = 16a$; (g) $c = 24a$. Em (h) mostra-se a sobreposição dos painéis (a-f).

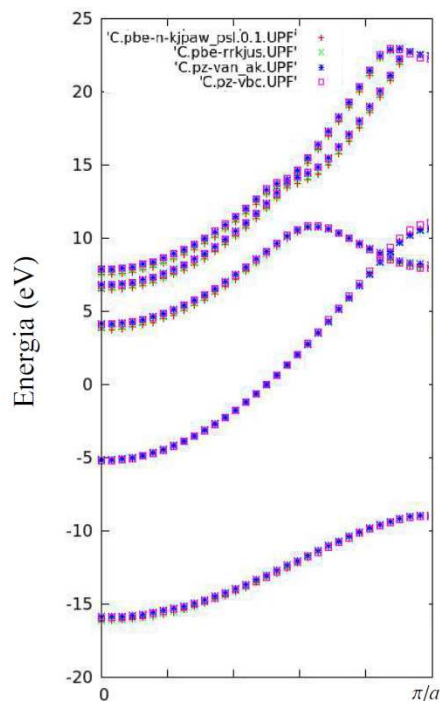


Figura 6.2: Estrutura de bandas do cumuleno obtidas por DFT utilizando o PWscf para os diferentes pseudopotenciais indicados na Tabela 6.1.

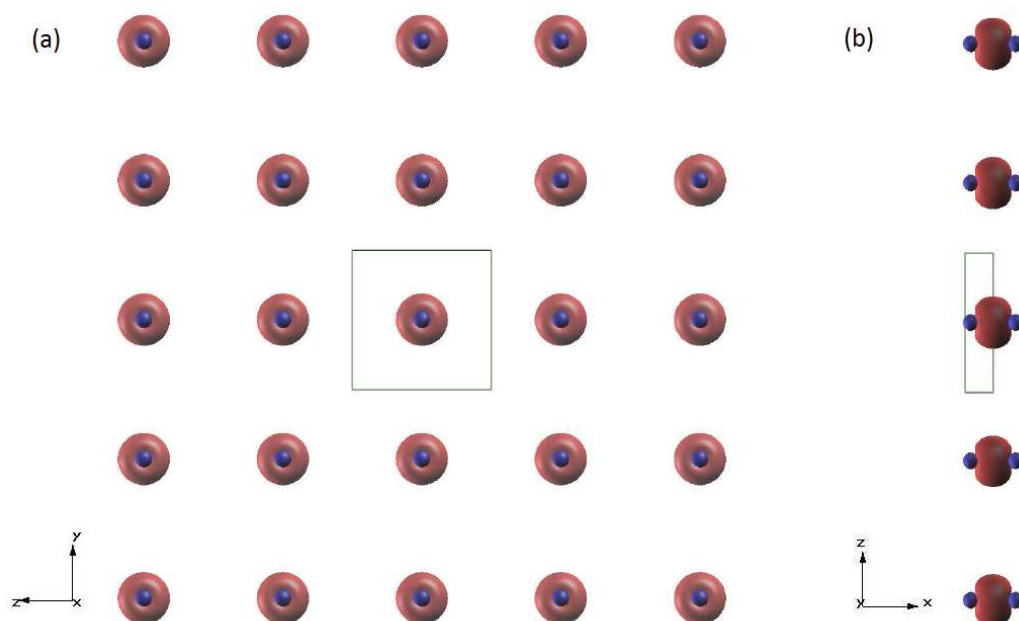


Figura 6.3: MLWF do estado ligante do cumuleno e sua célula unitária com suas respectivas cópias: (a) visão frontal e (b) visão lateral.

na linha 3 da Tabela 6.2 onde é possível verificar, por meio da variância ($\sigma^2 < 0.6 \text{ \AA}^2$), que esta MLWF apresenta excelente localização, pois $\sigma < a$, e assemelham-se às WF

Tabela 6.1: Valores quantitativos do cumuleno provenientes do PWscf e wannier90 para diferentes pseudopotenciais.

Pseudopotencial	Energia de Fermi (eV)	Energia Total (eV)	Precisão (eV)	Janela de Energia (eV)	Spread Total (\AA^2)
C.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF	-3.3659	-18.37077018	5.1×10^{-10}	-19.49067 a 19.54304	5.11739994
C.pbe-rrkjus.UPF	-3.3755	-11.32234155	5.4×10^{-9}	-19.46718 a 19.55857	12.558686744
C.pz-van_ak.UPF	-3.5971	-11.33722696	8.9×10^{-10}	-19.46764 a 19.33086	8.489762849
C.pz-vbc.UPF	-3.566	-11.2541708	1.5×10^{-11}	-19.51088 a 19.36818	4.50522744

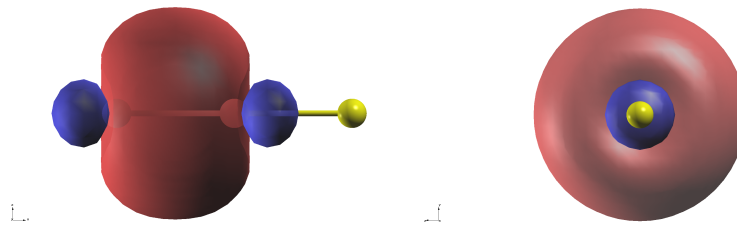


Figura 6.4: $MLWF_3$ do cumuleno, representando o estado ligante de tipo σ . O índice da MLWF corresponde à Tabela 6.2.

reportadas nas referências [16, 17].

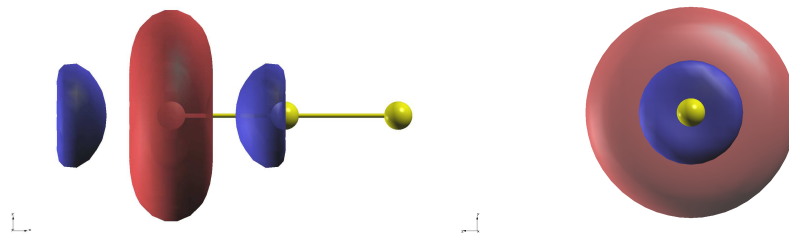


Figura 6.5: $MLWF_1$ do cumuleno, a WF está centrada em um sítio atômico e é simétrica. As WFs são apresentadas com superfície de nível igual a 0.5.

Verificamos que a MLWF mostrada na Figura 6.5 não apresenta uma semelhança clara com as WFs obtidas no Capítulo 3, porém é possível identificar nela elementos (forma, simetria e localização). Esta MLWF pode ter contribuições de orbitais s , p_x e outros que contribuem para as bandas de maior energia. Destacamos também que nenhuma das referências consultadas nesta tese reportam as demais WFs originadas dos estados $s - p_x$ do cumuleno o que nos impossibilitou realizar um estudo comparativo com outros trabalhos.

Na Figura 6.6 são apresentadas as MLWFs que se assemelham a orbitais p_y e p_z .

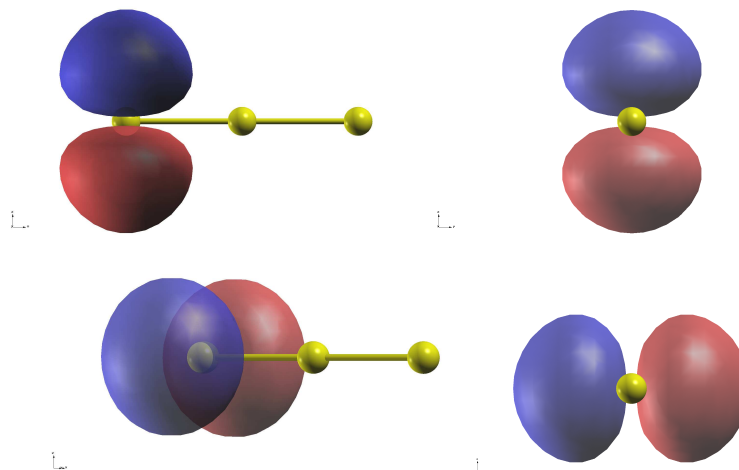


Figura 6.6: $MLWF_2$ e $MLWF_4$ do cumuleno que assemelham-se os estados p_z e p_y , respectivamente.

Tabela 6.2: Valores quantitativos das MLWFs do cumuleno.

Índice	Máximo	Mínimo	Isosuperfície	Centro (Å)	Spread (Å ²)
1	-3.188100	3.717200	1.50	(0.6501019, 3.250001, -3.249999)	1.89047190
2	-8.369500	8.369500	2.0	(0.650000, -3.250000, 3.250000)	0.79798879
3	-2.698100	9.077800	0.50	(1.298982, -3.250000, -3.250000)	0.61477546
4	-8.368800	8.368800	2.0	(0.650000, 3.250000, 3.250000)	0.79805054

As WFs obtidas apresentam boa localização e simetria de inversão em relação à posição atômica $x = 0.65$ Å. Estas MLWFs apresentam boa concordância com a Fig. 1.11(a), reproduzida da Ref. [16].

6.3 Arranjos atômicos bidimensionais: grafeno

A estrutura de bandas apresentada na Figura 6.7 (a), foi obtida por DFT utilizando o Quantum ESPRESSO (PWscf). Foi avaliado o comportamento e a convergência da estrutura de bandas ao longo da linha $\Gamma - K - M - \Gamma$, para diferentes valores do espaçamento c do grafeno. O cálculo foi realizado utilizando um funcional de troca e correlação LDA parametrizado por Perdew e Zunger [178] e um pseudopotencial de norma conservada. Na zona de Brillouin utilizou-se uma malha de vetores \mathbf{k} com $200 \times 200 \times 1$. Foram calculadas 32 bandas. A separação c entre a repetição periódica na direção perpendicular a camada

de grafeno foram calculadas em relação ao parâmetro de rede $a = 2.46 \text{ \AA}$, obedecendo $c = na$, sendo $n = 4, 6, 8, 10, 12, 16$ e 24 . Os resultados obtidos são apresentados na Figura 6.8 e apresentam bom acordo com a literatura [76, 179, 180, 181]. Nesta figura é possível verificar a estabilidade das bandas de menor energia em relação ao aumento de c .

Observamos que a partir de $c = 6a$ há uma convergência das bandas de menor energia. Isto pode ser evidenciado na Figura 6.8 (h) que mostra a sobreposição das bandas calculadas para diferentes valores de c . Com o aumento de c é possível identificar que, as bandas superiores ocupam faixas mais estreitas de energia, sendo que para manter a mesma janela de energia obtida pelo método tight binding, seria necessário aumentar, consideravelmente, a quantidade de bandas calculadas. Para o cálculo das MLWFs foi escolhida a estrutura de bandas mostrada na Figura 6.8 (b), pois esta compreende, aproximadamente, a mesma janela de energia obtida pelo método tight binding, apresentado no Capítulo 4.

A Figura 6.7 (b), reproduzida da Ref. [76], mostra a estrutura de bandas do grafeno calculada por meio do método FP-LAPW e LDA com uma malha de $64 \times 64 \times 1$ e $c = 200a_B \approx 105.835 \text{ \AA} \approx 43.02a$, onde a_B é o raio de Bohr. As linhas vermelhas indicam as bandas com boa convergência para uma camada de grafeno, enquanto que o fundo cinza (*background*) corresponde ao espectro contínuo extrapolado para $c \rightarrow \infty$. Segundo Kogan e Nazarov [76], as bandas dentro do espectro contínuo (linhas vermelhas imersas no fundo cinza indicadas na Figura 6.7(b)) tornam-se ressonantes e suas funções de onda escapam do plano do grafeno para o vácuo [76, 180]. Esta análise é importante, pois para uma comparação com os resultados obtidos do método tight binding é necessário acessar as bandas de maior energia que estão no espectro contínuo e representam estes estados ressonantes. Neste sentido, foi utilizado um expressivo número de pontos na malha para evitar descontinuidades nas bandas de maior energia e facilitar a visualização dos estados ressonantes na região do espectro contínuo.

É possível identificar na Fig. 6.8 (a), que para $c = 6a$ temos uma boa convergência das bandas de valência e uma boa representação qualitativa da banda de maior proveniente do método tight binding. Isto pode ser evidenciado por meio da comparação qualitativa entre as estruturas eletrônicas apresentadas na Figura 6.8 e 6.7(a).

Para a obtenção das MLWFs, o cálculo DFT foi realizado com os mesmos parâmetros

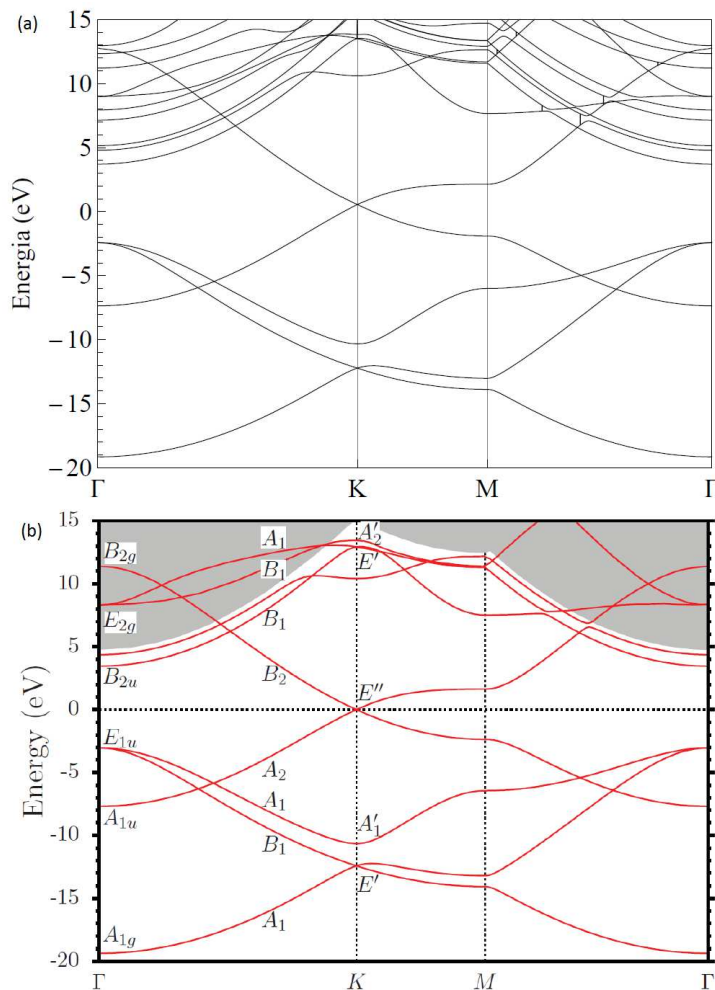


Figura 6.7: (a) Estrutura de bandas do grafeno calculada por DFT, utilizando o Quantum ESPRESSO (PWscf). (b) Estrutura de bandas do grafeno calculada com o uso do método FP-LAPW, onde as linhas vermelhas indicam as bandas com boa convergência para uma camada de grafeno, enquanto que o fundo cinza (*background*) corresponde ao espectro contínuo. Fonte: Kogan, 2012 [76].

apresentados no início desta seção, porém utilizou-se uma malha de vetores k com $16 \times 16 \times 1$ na zona de Brillouin. Foram calculadas 6 MLWFs.

Na Figura 6.9 são apresentadas as funções de Wannier com melhor localização. As características quantitativas destas funções podem ser observadas na Tabela 6.3. Podemos verificar que as funções obtidas apresentam boa localização e apresentam simetria de reflexão. Do ponto de vista qualitativo, é possível identificar três MLWFs do tipo σ com características que remetem à ligação química proveniente de dois orbitais híbridos do tipo sp^2 . Também é possível observar uma MLWF que se assemelha a um orbital atômico p_z .

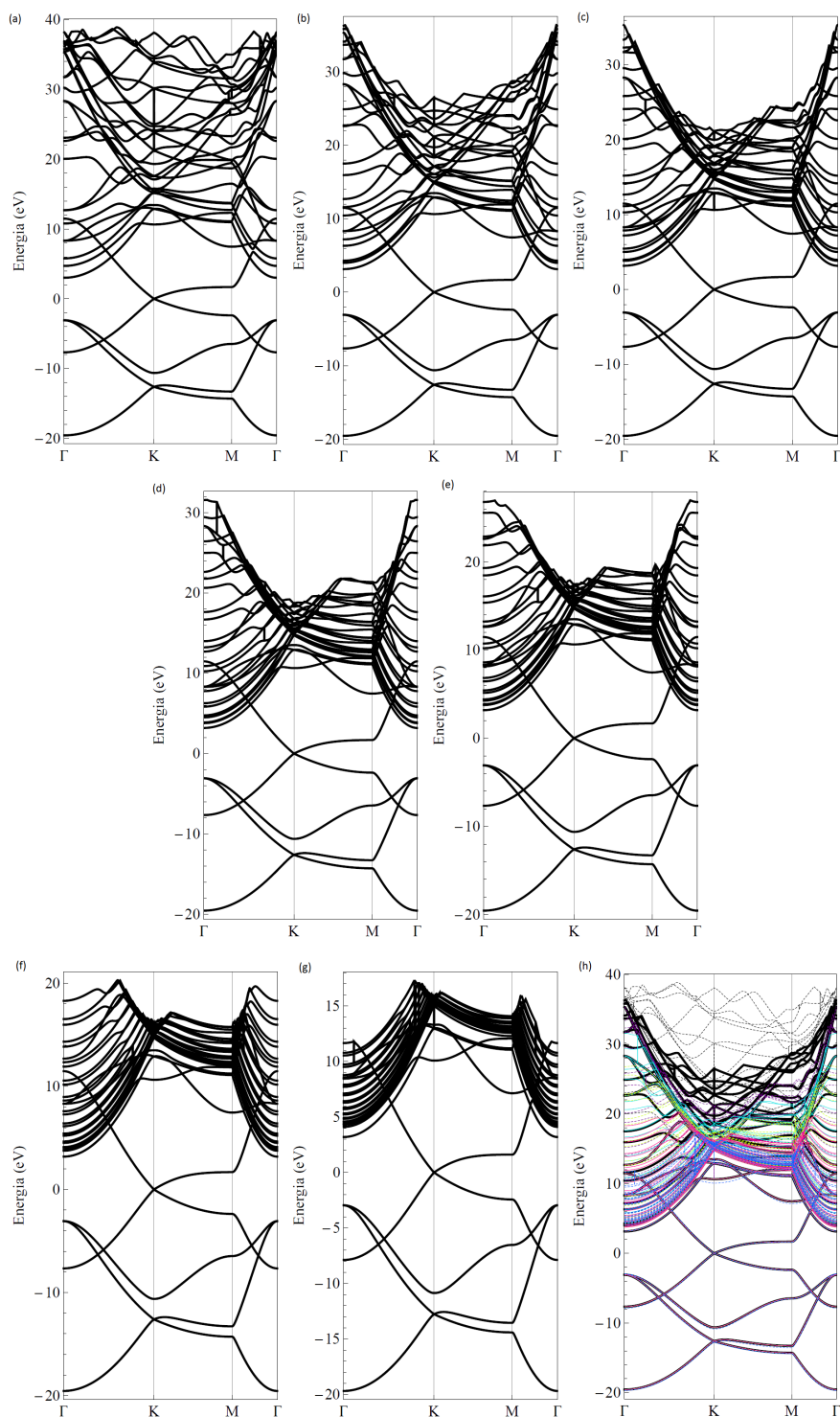


Figura 6.8: Estrutura de bandas do grafeno obtidas pelo PWscf para diferentes valores da distância c entre as cópias paralelas. Esses valores são múltiplos do parâmetro de rede $a = 2.46\text{\AA}$, isto é: (a) $c = 4a$; (b) $c = 6a$; (c) $c = 8a$; (d) $c = 10a$; (e) $c = 12a$; (f) $c = 16a$; (g) $c = 24a$. Em (h) estão sobrepostos os painéis (a-f).

Tabela 6.3: Valores quantitativos das MLWFs do grafeno, fornecidos pelo wannier90 e XcrySDen.

Índice	Máximo	Mínimo	Isosuperfície	Centro (Å)	Spread (Å ²)
1	-2.866100	9.240300	1.50	(0.710142, 0.000000, 0.000000)	0.802664
2	-9.275500	9.275500	2.00	(0.000000, 0.000000, 0.000000)	1.03967519
3	-2.866100	9.240200	1.50	(1.775351, 0.615000, 0.000000)	0.62107812
4	-2.866100	9.240200	1.50	(1.775351, -0.615000, 0.000000)	0.62107812
5	-9.275600	9.275600	2.00	(1.420281, 0.000000, 0.000000)	1.03967000

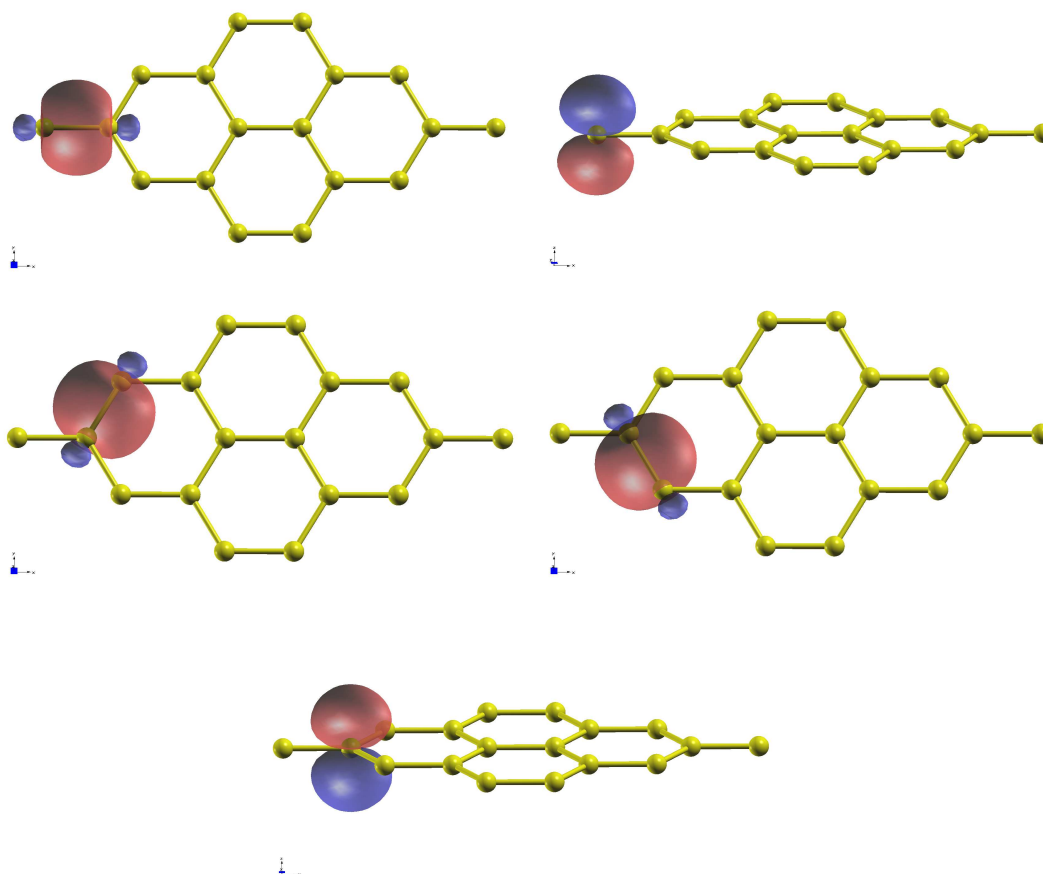


Figura 6.9: MLWFs do grafeno obtidas por meio do PWscf e wannier90.

Os resultados obtidos para as bandas e funções de Wannier são apresentados nas Figuras 6.8 e 6.9 estão em consonância com os reportados na Ref. [26] e apresentados na Figura 1.13.

6.4 Conclusões do capítulo

Neste capítulo foram calculadas as funções de Wannier de máxima localização de um arranjo atômico unidimensional (cumuleno) e um arranjo atômico bidimensional (grafeno). As MLWFs apresentadas foram obtidas por meio da combinação do PWscf e do wannier90. Em ambos os casos, as figuras e os resultados quantitativos apresentados nas tabelas apresentam boa concordância com os valores reportados na literatura.

Para a realização dos cálculos para os sistemas de baixa dimensionalidade (1D e 2D), tomou-se o cuidado de manter os sistemas investigados suficientemente distantes das suas respectivas réplicas. Em ambos os casos investigados, foi possível verificar a estabilidade e convergência das bandas de menor energia em relação ao aumento de c . Além da convergência, buscou-se manter, aproximadamente, a mesma janela de energia das estruturas de bandas provenientes do método tight binding apresentado nos Capítulos 3 e 4.

Verificou-se que a otimização do parâmetro que indica o tamanho da super-célula é importante para obtenção e boa visualização das MLWF, principalmente para os sistemas unidimensionais. Neste caso, constatou-se também que o aumento do número de células unitárias em uma super-célula diminui significativamente a *performace* computacional, na obtenção e visualização das MLWFs. Também analisou-se a influencia dos pseudopotenciais para o caso do cumuleno, onde foi utilizado o que apresentou melhor desempenho, no que refere-se, a localização e aspectos relacionados à simetria das MLWF calculadas em ambos sistemas.

Para o caso do cumuleno, os resultados foram muito satisfatórios, sendo possível estabelecer uma comparação direta com as WFs obtidas analiticamente no Capítulo 3 e os resultados reportados nas Refs. [16, 17]. Para o grafeno, os resultados obtidos para as bandas e funções de Wannier apresentados nas Figuras 6.8 e 6.9 estão em excelente concordância com os reportados na Ref. [26] e apresentados na Figura 1.13 do Capítulo 1. O estudo das funções de Wannier das bandas de alta energia ainda precisa ser aprofundado.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, foram calculadas e analisadas as funções de Wannier de localização máxima de cristais unidimensionais e bidimensionais, na forma de alótropos do carbono. Especificamente, tratamos do cumuleno e do grafeno.

Foram abordados conceitos referentes aos orbitais atômicos, onde obtive-se expressões analíticas da correspondente densidade de probabilidade. Isso permitiu visualizar os orbitais atômicos através de superfícies de nível. Calculamos os orbitais híbridos sp^k obtidos por meio da combinação linear de um orbital s e k orbitais p . Estes orbitais híbridos são reais e ortogonais, não têm energia bem definida e, como demonstrado e reportado na Ref. [182], apresentam máxima localização.

Subsequentemente, foram calculadas e analisadas as funções de Wannier para bandas simples do cumuleno, com os átomos dispostos na direção do eixo x . As funções de Bloch foram calculadas por meio da aproximação tight binding, a partir dos orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. As suas fases complexas foram escolhidas no sentido de produzir funções de Wannier de máxima localização. Verificou-se que as funções de Wannier das bandas simples são simétricas ou antissimétricas em relação a um plano perpendicular à direção da cadeia atômica. Cada função de Wannier da banda p_y é similar ao orbital p_y e é simétrica em relação a um plano que passa numa posição atômica. Foi explicado que a situação é a mesma para a banda p_z . As funções de Wannier das bandas $s - p_x$ assemelham-se a orbitais moleculares ligante e anti-ligante. Em relação a um plano que passa no ponto médio entre duas posições atômicas, a da banda inferior é simétrica, enquanto a da banda superior é antissimétrica. Os resultados obtidos apresentam boa concordância com os reportados por Kim *et al.* [16] e Calzolari *et al.* [17].

Também foram calculadas e analisadas as funções de Wannier generalizadas do par de bandas $s - p_x$ do cumuleno. Essas funções não têm simetria de reflexão, mas uma delas é a imagem especular da outra em relação ao plano de simetria das funções de Wannier das bandas simples. Mostramos que as funções generalizadas desse par de bandas são similares aos orbitais híbridos sp do átomo de carbono. Também foi demonstrado que as funções de Wannier generalizadas de localização máxima, quando provenientes do cálculo tight binding, podem ser obtidas diretamente, sem necessidade de calcular a estrutura de bandas. Esta afirmação vale quando o grupo de bandas contém todas aquelas geradas pelos orbitais atômicos considerados. Nessas condições, basta resolver o problema de autovalores generalizado do operador de posição x e do operador identidade, ambos projetados no conjunto dos orbitais atômicos considerado. Quando o procedimento é aplicado a um único átomo, obtemos os orbitais híbridos sp . Esta conexão de origem entre as funções de Wannier generalizadas de localização máxima e os orbitais híbridos ajuda compreender as semelhanças geométricas entre eles. As discussões apresentadas elucidam a relação entre as funções de Wannier generalizadas e conceitos de grande interesse em Química e na Ciência de Materiais. Os cálculos e as discussões foram parcialmente reportados na revista *physica status solidi b* [82].

Paras as funções de Wannier do grafeno foram calculadas as duas bandas p_z , bem como suas funções de Wannier. Isso envolveu o tratamento cuidadoso da fase complexa das funções de Bloch, de modo a suavizar, tanto quanto possível, a sua dependência com o vetor de onda. Para a banda ocupada, a função de Wannier é simétrica em relação a um plano que, sendo perpendicular ao plano do arranjo, passa no ponto médio de uma ligação atômica. No caso da banda desocupada, a função é antissimétrica em relação ao mesmo plano. As funções generalizadas não foram calculadas para esse par de bandas. Porém, em analogia com o caso do cumuleno, deve-se esperar que cada uma se assemelhe a um orbital p_z . Para as seis bandas $s - p_x - p_y$ foram mostrados alguns resultados parciais.

Por fim, motivados com a possibilidade de realizar uma comparação com métodos mais completos, foram realizados os cálculos da estrutura de bandas do cumuleno e do grafeno mediante o código PWscf (Quantum Espresso), e o cálculo das funções de Wannier por meio do código wannier90. Como os procedimentos baseiam-se na teoria do funcional da densidade (DFT), os aspectos fundamentais da mesma foram expostos. É importante ressaltar que os códigos lidam com estruturas periódicas em três dimensões. Portanto,

no caso do grafeno, construiu-se uma estrutura 3D mediante empilhamento de réplicas paralelas do arranjo bidimensional, com espaçamento uniforme e suficientemente grande. Para o cumuleno, a estrutura 3D foi gerada mediante arranjo quadrado de cadeias paralelas, com parâmetro de rede suficientemente grande. Nos dois casos, a convergência da estrutura de bandas com o aumento do espaçamento foi verificada. As funções de Wannier de localização máxima calculadas foram mostradas por meio de superfícies de nível. Também foram reportadas características geométricas tais como a variância. Os resultados concordam com a literatura e, parcialmente, com os resultados provenientes do método tight binding.

Os elementos matemáticos associados às projeções ortogonais de vetores e operadores lineares, bem como, o problema de autovalores generalizado são apresentados em apêndices. Estes subsidiaram o método alternativo e direto para o cálculo das funções de Wannier generalizadas de localização máxima do cumuleno a partir dos orbitais atômicos.

Ressalta-se que as abordagens apresentadas nos primeiros capítulos, apesar de estarem baseadas numa aproximação simples, tal como o método tight binding, trazem contribuições importantes para a área de pesquisa. Primeiramente, não são incluídas réplicas da nanoestrutura investigada, procedimento que é necessário nos pacotes computacionais em uso pela comunidade. Dessa maneira, não há custo computacional extra em lidar com um conjunto maior de átomos e investigar a convergência dos resultados com o aumento da distância entre as réplicas. Em segundo lugar, foram separadas as bandas segundo as simetrias das funções de Bloch, de modo que os cálculos são mais eficientes e os resultados são mais facilmente analisados. E terceiro lugar, com pleno acesso às funções de Bloch e de Wannier, através dos seus coeficientes na base de estados atômicos, ilustrou-se melhor o processo de otimização que permite a investigação do decaimento das funções de Wannier. Em quarto lugar, foi explorado o método direto de cálculo das funções de Wannier de localização máxima, comprando com o método usual e contribuindo para a compreensão das semelhanças entre as funções calculadas e os orbitais atômicos híbridos. Em quinto lugar, esses orbitais híbridos foram descritos detalhadamente. Em sexto lugar, foram apresentadas alternativas aos pacotes computacionais, fazendo comparações com os resultados produzidos por estes, o que deve facilitar o estudo das funções de Wannier, especialmente aos iniciantes.

Ao dar prosseguimento aos estudos apresentados aqui, é importante considerar os

seguintes objetivos:

- Substituir o modelo hidrogenoide dos orbitais do carbono por resultados de cálculos auto-consistentes.
- Aprofundar o estudo das funções de Wannier das bandas desocupadas que são ressonantes, na região do contínuo, tanto para o cumuleno quanto para o grafeno.
- Avançar no cálculo e análise das funções de Wannier $s - p_x - p_y$ do grafeno.
- Aplicar o método direto de cálculo das funções de Wannier generalizadas de localização máxima para o grafeno.
- Aprimorar o procedimento analítico de ajuste das fases das funções de Wannier generalizadas de sistemas bidimensionais.
- Calcular as funções de Wannier generalizadas para o poliino, siliceno e germaneno.
- Desenvolver procedimentos para extrair informações dos arquivos gerados pelo PWscf e wannier90, tais como: as funções de Bloch e o decaimento exponencial das funções de Wannier.
- Investigar com maior profundidade o decaimento das funções de Wannier dos sistemas investigados.
- Avaliar a dependência geométrica das funções de Wannier com o aumento das distâncias entre as réplicas criadas pelo PWscf e wannier90, controlando apropriadamente a energia cinética de corte da função de onda.
- Investigar detalhadamente as funções de Wannier de nanofitas de carbono e nanotubos de carbono, assim como de outras estruturas que combinem grafeno e cumuleno.
- Aplicar as funções de Wannier para calcular as propriedades de sistemas nanométricos, incluindo a presença de vacâncias, impurezas e interações com outras estruturas.

Neste contexto, as funções de Wannier apresentam-se como uma poderosa ferramenta para investigar as propriedades dos materiais. Isto pode ser evidenciado pelo crescente interesse da comunidade científica. A questão é que, além dos aspectos conceituais envolvidos, estas funções permitem aumentar a eficiência das abordagens computacionais, devido ao seu alto grau de localização.

Nos apêndices finais são descritas as apresentações e publicações realizadas em decorrência dos desenvolvimentos realizados durante este trabalho de Doutorado. Espera-se ele tenha impacto apreciável nas atividades de grupos de pesquisa em Ciência de Materiais, assim como em áreas afins como a Fotônica e a Química Teórica.

Apêndice A

Projeções ortogonais de vetores e operadores lineares

Num espaço vetorial V sobre \mathbb{R} , de dimensão n , trabalhamos geralmente com a representação dos vetores e operadores lineares mediante sequências e matrizes de dimensão n e $n \times n$, respectivamente. No entanto, às vezes é necessário trabalhar com as representações num subespaço W de V , com dimensão $m \leq n$. Nessas situações, é conveniente introduzir o conceito de projeção ortogonal. Para isso é necessário que esteja definido em V um produto interno. Suporemos que $\{\mathbf{b}_i : i = 1, \dots, n\}$ é uma base do espaço V tal que $\{\mathbf{b}_i : i = 1, \dots, m\}$ é uma base do espaço W e

$$\langle \mathbf{b}_i | \mathbf{b}_j \rangle = 0, \quad (\text{A.1})$$

sempre que $i \leq m < j \leq n$.

Definição: Seja \mathbf{x} um vetor de V , cuja representação na base $\{\mathbf{b}_i : i = 1, \dots, n\}$ é o vetor \mathbf{c} de \mathbb{R}^n . Enquanto \mathbf{x} é dado pela soma

$$\mathbf{x} = \sum_{i=1}^n c_i \mathbf{b}_i, \quad (\text{A.2})$$

a projeção ortogonal de \mathbf{x} no subespaço W é a soma truncada

$$\mathbf{x}_W = \sum_{i=1}^m c_i \mathbf{b}_i. \quad (\text{A.3})$$

O operador de V em W que realiza a projeção ortogonal denota-se \hat{P}_W , de modo que, para cada x de V vale

$$\hat{P}_W \mathbf{x} = \mathbf{x}_W. \quad (\text{A.4})$$

Trata-se do truncamento das coordenadas de x até o índice m . Este operador é linear.

Definição: Seja \hat{A} um operador linear em V , cuja representação na base $\{\mathbf{b}_i : i = 1, \dots, n\}$ é a matriz \mathbb{A} , de ordem n . Enquanto os termos de \mathbb{A} são dados por

$$A_{i,j} = \langle \mathbf{b}_i | \hat{A} \mathbf{b}_j \rangle, \quad (\text{A.5})$$

a projeção ortogonal de \hat{A} no subespaço W é representada pela matriz \mathbb{A}_W , de ordem m , cujos termos são

$$(\mathbb{A}_W)_{i,j} = \langle (\mathbf{b}_i)_W | (\hat{A} \mathbf{b}_j)_W \rangle = A_{i,j}, \quad (\text{A.6})$$

para i e j de 1 a m . Em outras palavras \mathbb{A}_W é o truncamento de \mathbb{A} até as primeiras m linhas e colunas. O operador linear definido em W , cuja representação em $\{\mathbf{b}_i : i = 1, \dots, m\}$ é \mathbb{A}_W , denota-se \hat{A}_W . Trata-se da projeção de \hat{A} em W .

Apêndice B

Problema de autovalores generalizado

Este apêndice trata de um problema de Álgebra Linear que consiste em determinar os vetores \mathbf{c} de \mathbb{R}^n para os quais existe $\lambda \in \mathbb{R}$ que satisfaz a equação $\mathbb{A} \mathbf{c} = \lambda \mathbb{B} \mathbf{c}$, sendo \mathbb{A} e \mathbb{B} matrizes reais $n \times n$. Este desafio recebe o nome de problema de autovalores generalizado para o par de matrizes (\mathbb{A}, \mathbb{B}) .

O objetivo aqui é apresentar uma interpretação para o problema enunciado. Essa interpretação viabiliza a investigação de funções de Wannier, mas deve encontrar aplicações em outras áreas.

Teorema: Sejam n um número natural, V um espaço vetorial de dimensão n sobre \mathbb{R} e $\{\mathbf{b}_i : i = 1, \dots, n\}$ uma base do espaço V . Suponha-se que em V está definido um produto interno, que a cada par $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ faz corresponder um número real denotado por $\langle \mathbf{x}_1 | \mathbf{x}_2 \rangle$. Finalmente, seja \hat{A} um operador linear definido em V . Sob as condições anteriores, as soluções do problema de autovalores

$$\hat{A} \mathbf{x} = \lambda \mathbf{x} \tag{B.1}$$

são dadas por

$$\mathbf{x} = \sum_{i=1}^n c_i \mathbf{b}_i, \tag{B.2}$$

em que \mathbf{c} é solução do problema de autovalores generalizado

$$\mathbb{A} \mathbf{c} = \lambda \mathbb{B} \mathbf{c}, \tag{B.3}$$

e os termos das matrizes do problema são

$$A_{i,j} = \langle \mathbf{b}_i | \hat{A} \mathbf{b}_j \rangle \tag{B.4}$$

e

$$B_{i,j} = \langle \mathbf{b}_i | \mathbf{b}_j \rangle. \quad (\text{B.5})$$

Demonstração: Substituindo a Eq. (B.2) na Eq. (B.1), obtemos

$$\sum_{j=1}^n c_j \hat{A} \mathbf{b}_j = \lambda \sum_{i=1}^n c_j \mathbf{b}_j. \quad (\text{B.6})$$

Consequentemente, ao multiplicar cada lado por \mathbf{b}_i , fica

$$\sum_{j=1}^n c_j \langle \mathbf{b}_i | \hat{A} \mathbf{b}_j \rangle = \lambda \sum_{i=1}^n c_j \langle \mathbf{b}_i | \mathbf{b}_j \rangle, \quad (\text{B.7})$$

ou seja,

$$(\mathbb{A} \mathbf{c})_i = (\lambda \mathbb{B} \mathbf{c})_i, \quad (\text{B.8})$$

que equivale à Eq. (B.3).

Observamos que o problema de autovalores generalizado de (\mathbb{A}, \mathbb{B}) resolve o problema de autovalores do operador \hat{A} , desde que \mathbb{A} seja a representação de \hat{A} numa base em que o operador identidade é representado por \mathbb{B} .

Corolário: Se nas condições do teorema, a base $\{\mathbf{b}_i : i = 1, \dots, n\}$ é ortonormal, ou seja, \mathbb{B} é a matriz identidade, então o problema de autovalores de \hat{A} é resolvido mediante o problema de autovalores de \mathbb{A} .

O corolário reafirma o procedimento usual de diagonalização de operadores mediante representação dos mesmos numa base ortonormal.

Apêndice C

Aspectos relevantes para a implementação dos cálculos no PWscf e wannier90

Neste apêndice apresentamos algumas informações gerais voltadas a implementação dos cálculos utilizando os pacotes PWscf e wannier90. Estas informações traçam um panorama geral da estrutura dos arquivos de entrada (*input*) e saída (*output*), destacando alguns cuidados a serem tomados na realização dos cálculos de estrutura eletrônica e funções de Wannier do cumuleno e grafeno.

De acordo com aspectos apresentados nos Capítulos 5 e 6, as dificuldades em realizar os cálculos utilizando o PWscf e manter a compatibilidade com o wannier90 e com as ferramentas de pós-processamento apresentadas, remete-nos à necessidade de tomar alguns cuidados. Estes têm a ver com o número de bandas e com a malha de pontos no espaço \mathbf{k} que satisfaçam as condições impostas pelo código wannier90.

Neste sentido, a boa escolha da parametrização destes *inputs* é de suma importância para o sucesso na realização dos cálculos. Neste apêndice é apresentada uma maneira de se obter a estrutura eletrônica do cumuleno, bem como suas respectivas funções de Wannier. Os resultados provenientes destes *inputs* são apresentados na Seção 6.2 do Capítulo 6.

Os arquivos de entrada do PWscf são organizados em grupos de informações introduzidas por palavras chaves, destacadas abaixo:

&CONTROL: Neste grupo são indicadas variáveis gerais para controle da execução do cálculo.

&SYSTEM: Informações gerais sobre o sistema investigado.

&ELECTRONS: Informações a respeito das características eletrônicas do sistema, auto-consistência e espalhamento.

&IONS (opcional): Informações sobre características iônicas do sistema.

&CELL (opcional): Informações sobre características estruturais e de otimização do sistema.

Os itens indicados como opcionais podem ser omitidos se o cálculo a ser realizado não necessita da especificação destas variáveis, destaca-se que nos cálculos realizados neste trabalho não foram utilizados esses grupos de informações opcionais. Nos apêndices D e E são apresentados, na íntegra, os arquivos de entrada utilizados para a realização dos cálculos no PWscf.

Na etapa de implementação dos sistemas investigados, cabe destacar alguns pontos importantes que devem ser levados em consideração para a confecção dos arquivos de entrada para o cálculo SCF.

- Unidades físicas das variáveis de entrada.
- Estado de ocupação eletrônico (*occupations*).
- Energia cinética de corte da função de onda (*ecutwfc*) e densidade de carga (*ecutrho*).
- Disposição estrutural dos átomos na célula unitária e índices da rede de Bravais (*ibrav*).
- A malha de pontos \mathbf{k} gerada também é de suma importância para a compatibilidade do PWscf com o wannier90.

Para pseudopotenciais Ultra Soft recomenda-se utilizar *ecutrho* maior que $4 \times \text{ecutwfc}$. Isto pode ser verificado no caso do grafeno (ver Apêndice E, onde foi utilizado *ecutwfc* = 30.0 e *ecutrho* = 150.0). No caso de cristais, para a obtenção da energia total do sistema, é necessário realizar uma integral sobre a primeira zona de Brillouin. No caso de cálculos *SCF*, a integração é realizada numericamente, sendo assim a qualidade da integral está intrinsecamente relacionada com a quantidade de pontos \mathbf{k} distribuídos sobre na primeira zona de Brillouin. Neste sentido, para a convergência do cálculo, deve-se prestar atenção especial a dois aspectos: (i) energia de corte relacionada à função de onda; (ii) quantidade de pontos \mathbf{k} distribuídos sobre a primeira zona de Brillouin.

C.1 O uso do código *bands.x*

Para obter a estrutura de bandas é necessário calcular os estados de Kohn-Sham. Isto requer a realização de um cálculo não auto-consistente (*non-SCF*), utilizando a mesma malha de pontos \mathbf{k} e o mesmo número de bandas indicados no cálculo auto-consistente realizado em um passo anterior (*SCF*). Para tanto, no controle da execução do cálculo `&CONTROL` é necessário especificar a variável `calculation = 'nscf'` para gerar os estados de Kohn-Sham. Após realizar o cálculo dos estados de Kohn-Sham é necessário utilizar algumas ferramentas de pós-processamento para ordenamento das bandas obtidas. Dentre as ferramentas disponíveis, utilizou-se neste trabalho o código *bands.x*.

Com o *bands.x* é possível reescrever as bandas de energia e calcular as propriedades de cada autofunção. Para isto o programa utiliza as sobreposições (overlap) das funções de onda e realiza um ordenamento dos pontos \mathbf{k} vizinhos. Com o programa é possível calcular: (i) o valor esperado de cada operador de spin sobre cada função de onda; (ii) as propriedades de simetria de cada função de onda, porém utilizando esta opção as bandas não são ordenadas por simetria. Os dados de entrada (input) deste programa são escritos e lidos em um formato padrão. Abaixo destacamos, como exemplo, os dados de entrada utilizados para obter as bandas do grafeno: `&bands`

```
prefix='graphene',
outdir = './',
filband='band.dat',
/
```

Neste caso, ao executar o programa *bands.x* é criado um arquivo contendo uma lista com cada vetor \mathbf{k} seguido das respectivas energias de Kohn-Sham. Abaixo é apresentado parte do conteúdo extraído do arquivo *band.dat* que é gerado por meio do programa *bands.x*, sendo que os dados referem-se às bandas do grafeno. `&plot nbnd= 20, nks= 121 /`

```
0.000000 0.000000 0.000000
-20.968 -9.199 -4.197 -4.197 1.786 3.018 3.525 6.313 7.175 7.175
7.386 10.905 11.155 11.830 13.358 19.197 20.428 21.314 26.510 26.510
0.013145 0.006100 0.000000
-20.966 -9.197 -4.214 -4.206 1.791 3.023 3.530 6.318 7.175 7.189
7.392 10.890 11.163 11.834 13.363 19.199 20.443 21.319 26.463 26.478
⋮
```

Cabe ressaltar que outras ferramentas de pós-processamento podem ser utilizadas para plotar as bandas calculadas pelo PWscf. Uma delas é o programa *plotband.x* e o *band_plot.x*. Para graficar a estrutura de bandas pode-se utilizar os programas gnuplot (www.gnuplot.info), xmgrace (<http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>) ou qualquer outra ferramenta gráfica que importe arquivos com a extensão *.dat*.

Apêndice D

Input cumuleno - PWscf e wannier90

Neste apêndice apresentamos as informações utilizadas para realização dos cálculos de estrutura eletrônica e funções de Wannier do cumuleno. Estas informações são apresentadas na íntegra, por meio dos arquivos de entrada (*input*) dos pacotes PWscf e wannier90.

De acordo com aspectos apresentados nos Capítulos 5 e 6, as dificuldades em realizar os cálculos utilizando o PWscf e manter a compatibilidade com o wannier90 e com as ferramentas de pós-processamento apresentadas, remete-nos à necessidade de tomar alguns cuidados. Estes têm a ver com o número de bandas e com a malha de pontos no espaço \vec{k} que satisfaçam as condições impostas pelo código wannier90.

Neste sentido, a boa escolha da parametrização destes *inputs* é de suma importância para o sucesso na realização dos cálculos. Neste apêndice é apresentada uma maneira de se obter a estrutura eletrônica do cumuleno, bem como suas respectivas funções de Wannier. Os resultados provenientes destes *inputs* são apresentados na Seção 6.2 do Capítulo 6.

D.1 Input Cumuleno - PWscf

Abaixo é apresentado o conteúdo do arquivo de extensão “scf”.

```
& control calculation = 'scf'  
restart_mode = 'from_scratch'  
prefix = 'carbon'  
outdir = './'  
pseudo_dir = '../..pseudo/'
```

```
wf_collect = .true.
```

```
& system
```

```
ibrav= 8
```

```
a = 1.3
```

```
b = 6.5
```

```
c = 6.5
```

```
nat = 1
```

```
ntyp = 1
```

```
ecutwfc = 40
```

```
occupations = 'smearing'
```

```
smearing = 'cold'
```

```
degauss = 0.007
```

```
nbnd = 32
```

```
& electrons
```

```
mixing_beta = 0.7
```

```
startingwfc='random'
```

```
diagonalization='cg'
```

```
conv_thr = 1.0e-8
```

```
ATOMIC_SPECIES
```

```
C 12.0107 C.pz-vbc.UPF
```

```
ATOMIC_POSITIONS {crystal}
```

```
C 0.5 0.5 0.5
```

```
K_POINTS crystal
```

```
64
```

```
0.00000000 0.00000000 0.00000000 1.562500e-02
```

```
0.01562500 0.00000000 0.00000000 1.562500e-02
```

```
0.03125000 0.00000000 0.00000000 1.562500e-02
```

```

.
.
.
0.95312500 0.00000000 0.00000000 1.562500e-02
0.96875000 0.00000000 0.00000000 1.562500e-02
0.98437500 0.00000000 0.00000000 1.562500e-02

```

Para a obtenção dos estados de Kohn-Sham, é necessário um input adicional de extensão “nscf” cuja a única diferença do conteúdo apresentado acima refere-se à linha de comando `calculation = 'nscf'`. Para os cálculos de estrutura eletrônica seguimos o mesmo procedimento, porém utilizamos a linha de comando `calculation = 'bands'`

```

& control
calculation = 'nscf'
restart_mode = 'from_scratch'
prefix = 'carbon'
outdir = './'
pseudo_dir = '../..//pseudo/'
wf_collect = .true.

```

D.2 Input Cumuleno - wannier90

Abaixo é apresentado o conteúdo do arquivo de extensão “win”

```

num_bands = 32
num_wann = 4

conv_tol = 1.0d-10

dis_num_iter = 300

```

```
num_iter = 200
num_print_cycles = 10

search_shells = 20

wannier_plot = .true.
dis_froz_max = 2
dis_mix_ratio = 0.5

guiding_centres = .true.
gamma_only = .false.
translate_home_cell=.true.
wannier_plot_supercell = 5

begin atoms_cart
C 0.65 3.25 3.25
end atoms_cart

begin projections
C:s;px;py;pz
end projections

begin unit_cell_cart
1.3 0.00 0.00
0.00 6.50 0.00
0.00 0.00 6.50
end unit_cell_cart

mp_grid : 64 1 1

begin kpoints
0.00000000 0.00000000 0.00000000
```

```
0.01562500 0.00000000 0.00000000
0.03125000 0.00000000 0.00000000
.
.
.
0.95312500 0.00000000 0.00000000
0.96875000 0.00000000 0.00000000
0.98437500 0.00000000 0.00000000
end kpoints
```

Apêndice E

Input grafeno - PWscf e wannier90

Aqui são apresentadas as informações utilizadas para realização dos cálculos de estrutura eletrônica e funções de Wannier do grafeno. Os resultados provenientes destes *inputs* são apresentados na Seção 6.3 do Capítulo 6.

E.1 Input Grafeno - PWscf

Abaixo é apresentado o conteúdo do arquivo de extensão “scf”.

```
&control
calculation = 'scf'
pseudo_dir = '../..pseudo/',
outdir='./'
prefix='graphene'

&system
ibrav = 0,
celldm(1) = 4.648725932,
nat = 2
ntyp = 1,
ecutwfc = 30.0,
ecutrho = 150.0,
occupations = 'smearing'
```



```
smearing = 'm-p'  
degauss = 0.01  
nbnd=32  
  
&electrons  
mixing_beta = 0.7  
conv_thr = 1.0d-8  
  
CELL_PARAMETERS alat  
0.8660250000 0.5000000000 0.0000000000  
0.8660250000 -0.5000000000 0.0000000000  
0.0000000000 0.0000000000 6.0000000000  
  
ATOMIC_SPECIES  
C 12.0107 C.pz-vbc.UPF  
  
ATOMIC_POSITIONS angstrom  
C 0.000000 0.000000 0.000000 1 1 1  
C 1.420280 0.000000 0.000000 1 1 1  
  
K_POINTS crystal  
  
256  
0.00000000 0.00000000 0.00000000 3.906250e-03  
0.00000000 0.06250000 0.00000000 3.906250e-03  
0.00000000 0.12500000 0.00000000 3.906250e-03  
.  
.  
.  
0.93750000 0.81250000 0.00000000 3.906250e-03  
0.93750000 0.87500000 0.00000000 3.906250e-03  
0.93750000 0.93750000 0.00000000 3.906250e-03
```

Para a realização dos estados de Kohn-Sham para o grafeno, é necessário executar um input adicional de extensão “nscf”, cuja única diferença do conteúdo apresentado acima refere-se à linha de comando `calculation = 'nscf'`. Para a obtenção da estrutura de bandas seguimos o mesmo procedimento, porém utilizamos a linha de comando `calculation = 'bands'`

```
&control
calculation = 'nscf'
pseudo_dir = '../pseudof',
outdir='.' prefix='graphene'
```

E.2 Input Grafeno - wannier90

Abaixo é apresentado o conteúdo do arquivo de extensão “win”

```
num_bands = 32
num_wann = 5

dis_win_max = 14
dis_win_min = -22
dis_froz_max = 1
dis_froz_min = -22
dis_num_iter = 300
num_iter = 400
num_print_cycles = 10
wannier_plot_supercell = 5

search_shells = 20
dis_mix_ratio = 0.5
wannier_plot = .true.
```

```
begin kpoint_path

G 0.00000000 0.00000000 0.000000 M 0.500000000 0.5000000 0.000000
M 0.500000000 0.50000000 0.000000 K 0.6666666667 0.3333333333 0.000000
K 0.6666666667 0.3333333333 0.000000 G 0.0000000000 0.00000000 0.000000
end kpoint_path
```

```
begin atoms_cart
C 0.000000 0.000000 0.000000
C 1.420280 0.000000 0.000000
end atoms_cart
```

```
Begin Projections
C=0,0,0:pz;sp2-3
C=1.420280,0,0:pz;sp2-1;sp2-2
End Projections
```

```
Begin Unit_Cell_Cart
2.1304215000 1.230000000 0.0000000000
2.1304215000 -1.230000000 0.0000000000
0.0000000000 0.000000000 14.760000000
End Unit_Cell_Cart
```

```
mp_grid = 16 16 1
begin kpoints
0.00000000 0.00000000 0.00000000
0.00000000 0.06250000 0.00000000
0.00000000 0.12500000 0.00000000
.
.
.
0.93750000 0.81250000 0.00000000
```

0.93750000 0.87500000 0.00000000

0.93750000 0.93750000 0.00000000

End Kpoints

Apêndice F

Produção Acadêmica na área de Física do Estado Sólido e Ciência dos Materiais

Neste apêndice apresentamos as contribuições realizadas e reportadas à comunidade científica. A produção acadêmica aqui destacada é composta de artigos completos publicados em periódicos e resumos publicados em anais de congressos.

Artigos completos publicados em periódicos:

1. RIBEIRO, A. V.; NACBAR, D. R.; Bruno-Alfonso, A. Wannier functions of cumulene: A tight-binding approach (Phys. Status Solidi B 3/2016). Physica Status Solidi. B, Basic Research, v. 253, p. 604-604, 2016 [182].
2. NACBAR, D. R. ;RIBEIRO, A. V.; Bruno-Alfonso, A. A SIMPLE GEOMETRICAL PATH TOWARDS HYBRID ORBITALS. Materials Research (São Carlos. Impresso), v. 17, p. 1474-1476, 2014 [82].

Indicado na Figura F.1, o artigo intitulado “**Wannier functions of cumulene: A tight-binding approach**” [182], foi convidado pelo comitê editorial da revista physica status solidi B (pssb) para compor a contracapa da edição do mês de Março/2016 (Volume 253, Issue 3).

Resumos expandidos publicados em anais de congressos:

1. RIBEIRO, A. V.; NACBAR, D. R. ;Bruno-Alfonso, A. Generalized Wannier functions and the hybrid sp orbitals in cumulene. In: Allan Victor Ribeiro, 2014, Soro-

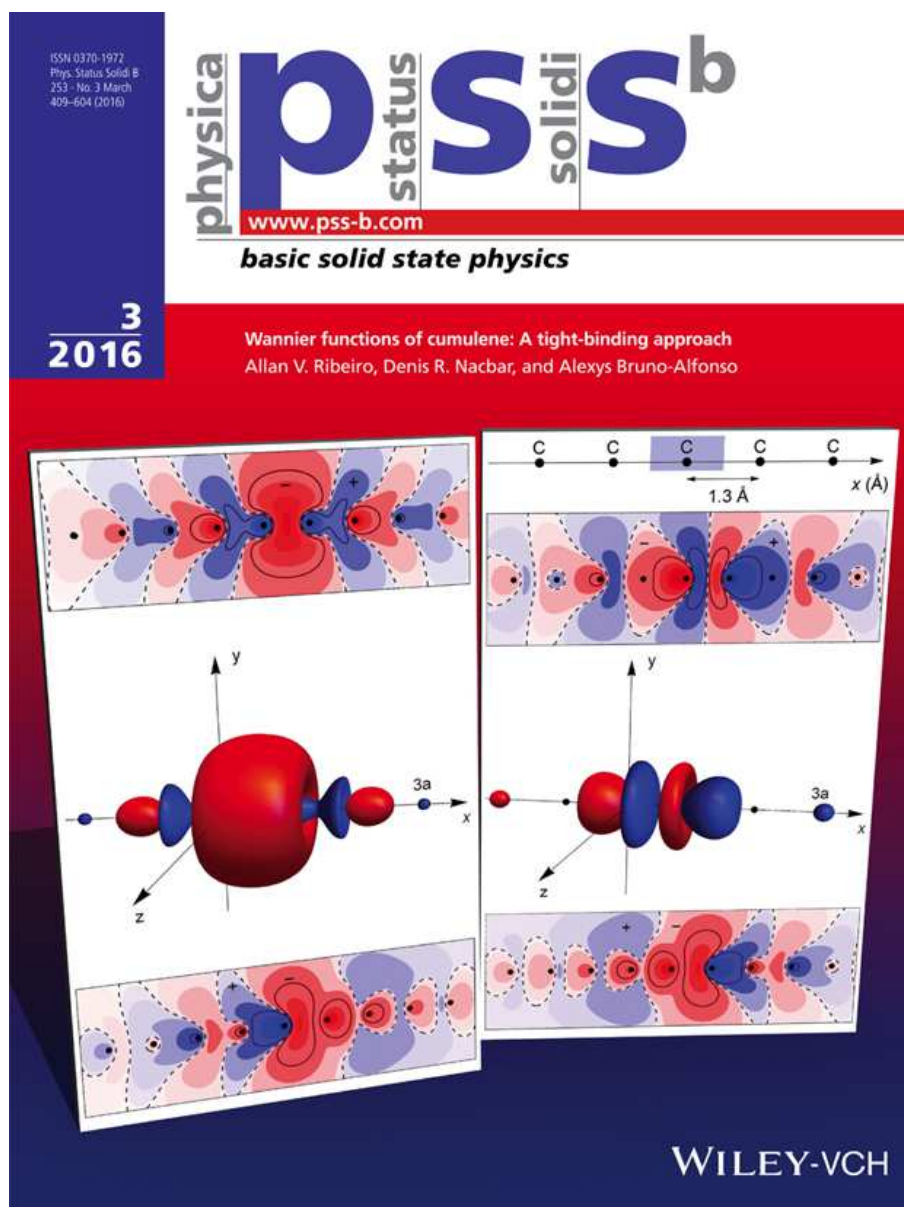


Figura F.1: Contracapa da revista *physica status solidi B* (pssb), edição do mês de Março/2016 (Volume 253, Issue 3) [182].

caba/SP. Anais da 4^o Reunião Técnica POSMAT - Materiais na Sociedade: Pesquisa e Aplicação, 2014.

Resumos publicados em anais de congressos:

1. RIBEIRO, A. V.; Bruno-Alfonso, A. Tight-binding calculation of single-band and generalized Wannier functions of graphene. In: APS March Meeting, 2017, New Orleans - EUA.
2. RIBEIRO, A. V.; Bruno-Alfonso, A. Calculation of Wannier Functions of 1D and

- 2D atomic arrays. In: XXXIX Encontro Nacional de Física da Matéria condensada, 2016, Natal/RN - Brasil.
3. RIBEIRO, A. V.; Bruno-Alfonso, A. Use of the tight-binding approach to investigate the Wannier functions of graphene. In: ImagineNano 2015 - Graphene 2015, 2015, Bilbao - Spain. ImagineNano2015 book of abstracts, 2015.
 4. RIBEIRO, A. V.; NACBAR, D. R. ; Bruno-Alfonso, A. Comparative study of the behavior of generalized Wannier functions of sp bands for different interatomic distances in linear carbon chains. In: 32nd International Conference on the Physics of Semiconductors, 2014, Austin/Texas. Books of Abstracts - ICPS 2014, 2014.
 5. RIBEIRO, A. V.; Bruno-Alfonso, A. Wannier functions of graphene: a tight-binding approach. In: III Congreso Nacional de Nanotecnociencias y Semana de la Nanociencia y la Nanotecnología, 2014, San José. Anais da Semana de la Nanociencia y la Nanotecnología (SNyN). San José, 2014. v. 1. p. 139-139.
 6. RIBEIRO, A. V.; NACBAR, D. R. ; Bruno-Alfonso, A. Generalized Wannier functions of sp bands in cumulene: maximal localization and comparison with hybrid atomic orbitals. In: XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2014, Costa do Saúipe/BA.

Apêndice G

Desdobramentos para a área de ensino de Nanociência e Nanotecnologia

Aqui são mencionadas atividades de divulgação e formação científica em temas afins à pesquisa apresentada na tese. Cabe ressaltar que os aspectos mais gerais dos temas abordados nesta tese, relacionados ao desenvolvimento e impactos socioeconômicos dos nanomateriais, motivaram o autor a desenvolver trabalhos de divulgação científica e projetos relacionados ao ensino da nanociência e nanotecnologia. Estas ações, bem como a produção acadêmica nesta área, são apresentadas a seguir.

Artigos completos publicados em periódicos:

1. RIBEIRO, A. V.; Souza Filho, M. P.; A. Bruno-Alfonso. Formación en Nanotecnología para la educación secundaria: acciones y perspectivas del Proyecto LifeNano-IFSP. MOMENTO - Revista de Física, v. v. 51E, p. 17-31, 2016.
2. RIBEIRO, A. V.; Souza Filho, M. P.. Proyecto de ambientes innovadores de enseñanza y la propuesta del laboratorio de formación interdisciplinar de educadores en nanociencia y nanotecnología - LIFENano/IFSP. MOMENTO - Revista de Física, v. 49, p. 38-48, 2015.
3. RIBEIRO, A. V.; Souza Filho, M. P. ;A. Bruno-Alfonso. Propuestas para introducción de Nanociencia y Nanotecnología en escuelas preuniversitarias. Revista Digital Universitaria, v. 14, p. 1-13, 2013.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

1. RIBEIRO, A. V.; TEREZA, M. B. ; SOUZA, F. A. ; Souza Filho, M. P. . Modelagem e simulação computacional de sistemas nanométricos voltados a técnicas imersivas de realidade virtual. In: II Simpósio Interdisciplinar de Tecnologias e Educação do IFSP Câmpus Boituva, 2016, Boituva/SP.
2. RIBEIRO, A. V.; Souza Filho, M. P. . Transposição Didática, Sequência Didática e Avaliação Formativa: elementos para subsidiar a prática de docente de bolsistas do PIBID sobre Nanotecnologia. In: XXI Simpósio Nacional de Ensino de Física, 2015, Uberlândia/MG. In: XXI Simpósio Nacional de Ensino de Física, 2015. v. 1. p. 1-12.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos:

1. GHIRARDELLO, D.; AMARANTE, L. C. V.; MARTINS, R. C.; COSTA, S. A. R.; RIBEIRO, A. V.. Developing the concept of nanoscience through a playful activity in physics class to high school. In: 2nd World Conference on Physics Education, 2016, São Paulo. Book of Program and Abstract of the 2nd World Conference on Physics Education, 2016.
2. GONCALVES, B. S.; BRITTO, D. L. S.; COSTA, S. A. R.; RIBEIRO, A. V.. Energy and Nanoscience: an innovative approach to the teaching of physics focused on basic education. In: 2nd World Conference on Physics Education, 2016, São Paulo. Book of Program and Abstract 2nd World Conference on Physics Education, 2016.
3. LARIOS, G. S.; MARI, M. E.;RIBEIRO, A. V.; COSTA, S. A. R. . Modern and contemporary physical in the context of nanotechnology: An approach focused on production of electric energy.. In: 2nd World Conference on Physics Education, 2016, São Paulo. Book of Program and Abstract os the 2nd World Conference on Physics Education, 2016.
4. AMARANTE, L. C. V.; GHIRARDELLO, D.; COSTA, S. A. R. ; RIBEIRO, A. V.; MARTINS, R. C. . Use of active methodologies for teaching concepts of nanoscience and nanotechnology in Brazilian public high school. In: 2nd World Conference on

Physics Education, 2016, São Paulo. Book of Program and Abstract of the 2nd World Conference on Physics Education, 2016.

5. GONCALVES, B. S.; COSTA, S. A. R.; RIBEIRO, A. V.. Física moderna no ensino médio: conceitos de óptica na perspectiva da nanociência e nanotecnologia. In: 6^o Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP, 2015, Itapetininga. Anais do 6^o Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP, 2015. v. 1.
6. POSSETTI, D.; SILVA JUNIOR, J. C.; MARIA, M. A. E.; RIBEIRO, A. V.. Construção de nanoestruturas para modelagem e simulação computacional. In: 5^o Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP, 2014, São João da Boa Vista. Anais do 5^o Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP, 2014.

Resumos publicados em anais de congressos:

1. RIBEIRO, A. V.; GUALDI, A. J.; SILVA, C. R. C.; Souza Filho, M. P.. Formación en nanotecnología en la educación secundaria: acciones y perspectivas del proyecto LIFENano-IFSP. In: IV Simposio Iberoamericano de Divulgación y Formación en Nanotecnología, 2015, Barranquilla. LIBRO RESÚMENES SNNC 2015, 2015. v. 1. p. 37-38.
2. RIBEIRO, A. V.; Souza Filho, M. P.. Future teachers's preconceptions concerning nanotechnology and their motivation for its inclusion in basic education. In: International Conference on Physics Education, 2014, Córdoba. Books of Abstracts - ICPE 2014. Córdoba, 2014. v. v1. p. 117-118.
3. RIBEIRO, A. V.; Souza Filho, M. P. . Importance concerning the use of another methodologies in the approach of the nanoscience and nanotechnology to training course for teachers. In: International Conference on Physics Education, 2014, Córdoba. Books of Abstracts - ICPE 2014. Córdoba, 2014. v. v1. p. 119-120.
4. AMARANTE, L. C. V.; FLORES, A. P. X.; RIBEIRO, A. V.; Souza Filho, M. P.. Pictorial representations of nanostructures with materials of low cost: art and creativity in the teaching of nanoscience and nanotechnology. In: International Conference on Physics Education, 2014, Córdoba. Books of Abstracts - ICPE 2014. Córdoba, 2014. v. v1. p. 143-144.

5. RIBEIRO, A. V.; Souza Filho, M. P.. Percepção da Importancia de Metodologias Diferenciadas na Abordagem da Nanociência e Nanotecnologia para a Formação Inicial Docente. In: III Simposio Iberoamericano de Divulgación y Formación en Nanotecnología e Semana de la Nanociencia y la Nanotecnología, 2014, San José. Anais da Semana de la Nanociencia y la Nanotecnología (SNyN). San José, 2014. v. v1. p. 5-5.
6. RIBEIRO, A. V.; Souza Filho, M. P. . Concepção de Ambientes Interdisciplinares e Inovadores e a Proposta do Laboratótio de Formação Interdisciplinar de Educadores em Nanociência e Nanotecnologia - LIFENano/IFSP. In: III Simposio Iberoamericano de Divulgación y Formación en Nanotecnología e Semana de la Nanociencia y la Nanotecnología, 2014, San José. Anais da Semana de la Nanociencia y la Nanotecnología (SNyN). San José, 2014. v. 1. p. 41-42.
7. RIBEIRO, A. V.; A. Bruno-Alfonso ; Souza Filho, M. P. ; KUSSUDA, S. R. . Introduction of Nanoscience and Nanotechnology in a Brazilian Secondary School through a partnership between the School and a Public University. In: International Conference on Physics Education - ICPE-EPEC, 2013, Prague. ICPE-EPEC 2013 Book of Abstracts. Prague, 2013. v. 1.



No período correspondente ao desenvolvimento desta tese, o autor idealizou e implantou o Laboratório Interdisciplinar de Formação de Educadores em Nanociência e Nanotecnologia - LIFENano/IFSP que corresponde a um complexo de laboratórios vinculado ao curso de licenciatura em Física do campus Birigui/IFSP. Com recursos captados junto a CAPES, este projeto foi elaborado por meio da soma de esforços entre equipe IFSP Campus Birigui, Profa. Dra. Lucia Scott Franco de Camargo Azzi Collet do IFSP Campus São Paulo e a Pró-reitoria de Ensino - PRE. Atualmente o complexo de laboratórios em que está inserido o LIFENano/IFSP soma recursos de mais de um milhão e duzentos mil reais em equipamentos e infraestrutura (Figura G.1).



Figura G.1: Infraestrutura do LIFENano/IFSP campus Birigui/SP.

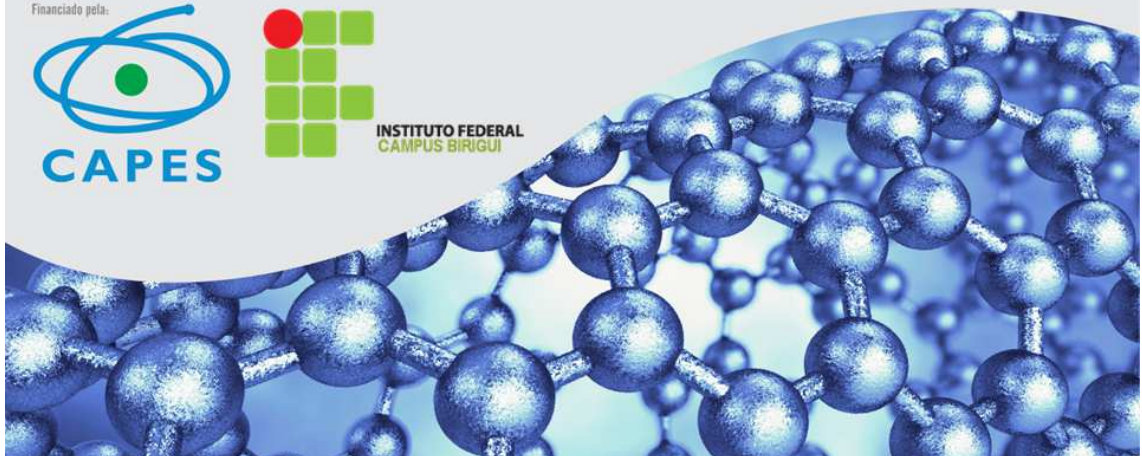
Apesar do curto tempo em que do projeto LIFENano/IFSP está em operação, as ações desenvolvidas já possuem grande destaque e visibilidade, nas esferas acadêmicas, educacionais e políticas. Sendo desenvolvidas ações voltadas a divulgação científica, formação de educadores e formação continuada.

PROJETO LIFENano

Financiado pela:



INSTITUTO FEDERAL
CAMPUS BIRIGUI



INSTITUTO FEDERAL DE
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
SÃO PAULO
Campus Birigui



RED "JOSE ROBERTO LEITE" DE
DIVULGACION Y FORMACION EN
NANOTECNOLOGIA



COFIS
Colegio Oficial de Fisicos

Referências Bibliográficas

- [1] MALVEZZI, A. L. An introduction to numerical methods in low-dimensional quantum systems. *Brazilian Journal of Physics*, v. 33, p. 55 – 72, 2003.
- [2] KHOO, K. H. et al. First-principles calculations of lattice-strained core-shell nanocrystals. *Phys. Rev. B*, v. 84, p. 075311, 2011.
- [3] MARANA, N. L. et al. Periodic density functional theory study of structural and electronic properties of single-walled zinc oxide and carbon nanotubes. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 237, p. 36 – 47, 2016.
- [4] CAPELLE, K. **A bird’s-eye view of density-functional theory.** *Brazilian Journal of Physics*, v. 36, p. 1318 – 1343, 2006.
- [5] EDITORIAL. **Boosting materials modelling.** *Nature Materials*, v. 15, p. 365, 2016.
- [6] MARZARI, N. **Materials modelling: The frontiers and the challenges.** *Nature Materials*, v. 15, p. 381–382, 2016.
- [7] PARK, C.-H. et al. **Electron-Phonon Interactions and the Intrinsic Electrical Resistivity of Graphene.** *Nano Letters*, v. 14, n. 3, p. 1113–1119, 2014.
- [8] WANNIER, G. H. **The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals.** *Phys. Rev.*, v. 52, p. 191–197, 1937.
- [9] RESTA, R.; SORELLA, S. **Electron Localization in the Insulating State.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 82, p. 370–373, 1999.
- [10] BROUDER, C. et al. **Exponential Localization of Wannier Functions in Insulators.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 98, p. 046402, 2007.

- [11] RESTA, R. **The insulating state of matter: a geometrical theory.** *Eur. Phys. J. B*, v. 79, p. 121 – 137, 2011.
- [12] ZUREK, E.; JEPSEN, O.; ANDERSEN, O. K. **Muffin-Tin Orbital Wannier-Like Functions for Insulators and Metals.** *ChemPhysChem*, v. 6, p. 1934–1942, 2005.
- [13] BENSON, D.; SANKEY, O. F.; HÄUSSERMANN, U. **Electronic structure and chemical bonding of the electron-poor II-V semiconductors ZnSb and ZnAs.** *Phys. Rev. B*, v. 84, p. 125211, 2011.
- [14] ROMANO, M. C.; NACBAR, D. R.; BRUNO-ALFONSO, A. **Wannier functions of a one-dimensional photonic crystal with inversion symmetry.** *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 43, n. 21, p. 215403, 2010.
- [15] POSTERNAK, M. et al. **Maximally localized Wannier functions in antiferromagnetic MnO within the FLAPW formalism.** *Phys. Rev. B*, v. 65, p. 184422, 2002.
- [16] KIM, S.; MARZARI, N. **First-principles quantum transport with electron-vibration interactions: A maximally localized Wannier functions approach.** *Phys. Rev. B*, v. 87, p. 245407, 2013.
- [17] CALZOLARI, A. et al. **Ab initio transport properties of nanostructures from maximally localized Wannier functions.** *Phys. Rev. B*, v. 69, p. 035108, 2004.
- [18] SHELLEY, M. et al. **Automated quantum conductance calculations using maximally-localised Wannier functions.** *Comput. Phys. Commun.*, v. 182, n. 10, p. 2174 – 2183, 2011.
- [19] MOSTOFI, A. A. et al. **wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions.** *Comput. Phys. Commun.*, v. 178, p. 685 – 699, 2008.
- [20] LI, E. Y.; MARZARI, N. **Improving the Electrical Conductivity of Carbon Nanotube Networks: A First-Principles Study.** *ACS Nano*, v. 5, n. 12, p. 9726–9736, 2011.
- [21] JUNG, J.; MACDONALD, A. H. **Tight-binding model for graphene π -bands from maximally localized Wannier functions.** *Phys. Rev. B*, v. 87, p. 195450, 2013.

- [22] SLATER, J. C. **The Theory of Ferromagnetism: Lowest Energy Levels.** *Phys. Rev.*, v. 52, p. 198–214, 1937.
- [23] KOHN, W. **Properties of Wannier Functions.** *Proceedings of the Physical Society*, v. 72, n. 2, p. 301, 1958.
- [24] KOHN, W. **Analytic Properties of Bloch Waves and Wannier Functions.** *Phys. Rev.*, v. 115, p. 809–821, 1959.
- [25] CLOIZEAUX, J. D. **Orthogonal Orbitals and Generalized Wannier Functions.** *Phys. Rev.*, v. 129, p. 554–566, 1963.
- [26] MARZARI, N. et al. **Maximally localized Wannier functions: Theory and applications.** *Rev. Mod. Phys.*, v. 84, p. 1419–1475, 2012.
- [27] BUTLER, F. A.; ZWICKER, R. **Wannier functions with a simple model potential.** *Solid State Communications*, v. 13, n. 7, p. 837 – 838, 1973.
- [28] KERTÉSZ, M.; BICZÓ, G. **On a variational localization of wannier functions.** *physica status solidi (b)*, v. 60, n. 1, p. 249–254, 1973.
- [29] PEDERSEN, F. B.; EINEVOLL, G. T.; HEMMER, P. C. **Wannier functions for the Kronig-Penney model.** *Phys. Rev. B*, v. 44, p. 5470–5475, 1991.
- [30] HE, L.; VANDERBILT, D. **Exponential Decay Properties of Wannier Functions and Related Quantities.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 86, p. 5341–5344, 2001.
- [31] BRUNO-ALFONSO, A.; HAI, G.-Q. **Bloch-Kohn and Wannier-Kohn functions in one dimension.** *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 15, n. 40, p. 6701, 2003.
- [32] BHATTACHARJEE, J.; WAGHMARE, U. V. **Geometric phases and Wannier functions of Bloch electrons in one dimension.** *Phys. Rev. B*, v. 71, p. 045106, 2005.
- [33] KOHN, W. **Construction of Wannier Functions and Applications to Energy Bands.** *Phys. Rev. B*, v. 7, p. 4388–4398, 1973.
- [34] MARZARI, N.; VANDERBILT, D. **Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands.** *Phys. Rev. B*, v. 56, n. 20, p. 12847–12865, 1997.

- [35] NACBAR, D. R.; BRUNO-ALFONSO, A. **Analytical optimization of spread and change of exponential decay of generalized Wannier functions in one dimension.** *Phys. Rev. B*, v. 85, p. 195127, 2012.
- [36] BRUNO-ALFONSO, A.; NACBAR, D. R. **Wannier functions of isolated bands in one-dimensional crystals.** *Phys. Rev. B*, v. 75, p. 115428, 2007.
- [37] MOŠKOVÁ, A.; MOŠKO, M.; TÓBIK, J. **Theoretical study of persistent current in a nanoring made of a band insulator.** *physica status solidi (b)*, v. 250, n. 1, p. 147–159, 2013.
- [38] PARADA, N. J. *Funções de Wannier em cristais. - Tese Livre-docência.* São Paulo: Universidade de São Paulo, 1969.
- [39] FERREIRA, L. G.; PARADA, N. J. **Wannier Functions and the Phases of the Bloch Functions.** *Phys. Rev. B*, v. 2, p. 1614–1618, 1970.
- [40] MOREIRA, J.; PARADA, N. **Localized Wannier functions.** *Solid State Communications*, v. 16, n. 5, p. 561 – 562, 1975.
- [41] Disponível em: <http://www.aeitaonline.com.br/wiki/index.php?title=Nelson_de_Jesus_Parada>.
- [42] MARZARI, N.; VANDERBILT, D.; PAYNE, M. C. **Ensemble Density-Functional Theory for *Ab Initio* Molecular Dynamics of Metals and Finite-Temperature Insulators.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 79, p. 1337–1340, 1997.
- [43] SOUZA, I.; MARZARI, N.; VANDERBILT, D. **Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands.** *Phys. Rev. B*, v. 65, p. 035109, 2001.
- [44] LEE, Y.-S.; NARDELLI, M. B.; MARZARI, N. **Band Structure and Quantum Conductance of Nanostructures from Maximally Localized Wannier Functions: The Case of Functionalized Carbon Nanotubes.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 076804, 2005.
- [45] YATES, J. R. et al. **Spectral and Fermi surface properties from Wannier interpolation.** *Phys. Rev. B*, v. 75, p. 195121, 2007.

- [46] MOSTOFI, A. A. et al. **An updated version of wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions.** *Computer Physics Communications*, v. 185, n. 8, p. 2309 – 2310, 2014.
- [47] PIZZI, G. et al. **BoltzWann: A code for the evaluation of thermoelectric and electronic transport properties with a maximally-localized Wannier functions basis.** *Computer Physics Communications*, v. 185, n. 1, p. 422 – 429, 2014.
- [48] FERRETTI, A. et al. Want code. Disponível em: <<http://www.wannier-transport.org>>.
- [49] QIAN, X. et al. **Quasiatomic orbitals for *ab initio* tight-binding analysis.** *Phys. Rev. B*, v. 78, p. 245112, 2008.
- [50] Disponível em: <<http://cgisvr.physics.rutgers.edu/cgi-bin/physdb/genpip.pl?Vanderbilt>>.
- [51] Disponível em: <<http://nccr-marvel.ch/en/people/profile/nicola-marzari>>.
- [52] BRUNO-ALFONSO, A. *Otimização de Funções de Wannier. - Tese Livre-docência.* Bauru: Universidade Estadual Paulista, 2016.
- [53] TONGAY, S. et al. **Atomic and electronic structure of carbon strings.** *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 17, n. 25, p. 3823, 2005.
- [54] ONIDA, G. et al. **Vibrational properties of sp carbon atomic wires in cluster-assembled carbon films.** *physica status solidi (b)*, WILEY-VCH Verlag, v. 247, n. 8, p. 2017–2021, 2010.
- [55] USANMAZ, D.; SRIVASTAVA, G. P. **Atomic and electronic structure of rigid carbon atomic chains.** *physica status solidi (a)*, v. 209, n. 9, p. 1738–1743, 2012.
- [56] BANHART, F. **Chains of carbon atoms: A vision or a new nanomaterial?** *Beilstein J. Nanotechnol.*, v. 6, n. 1, p. 559–569, 2015.
- [57] ZHAO, X. et al. **Carbon Nanowire Made of a Long Linear Carbon Chain Inserted Inside a Multiwalled Carbon Nanotube.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 90, p. 187401, 2003.

- [58] SHENG, L. et al. **A simple and universal method for fabricating linear carbon chains in multiwalled carbon nanotubes.** *Materials Letters*, v. 81, n. 0, p. 222 – 224, 2012.
- [59] JIN, C. et al. **Deriving Carbon Atomic Chains from Graphene.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 102, p. 205501, 2009.
- [60] CRETU, O. et al. **Electrical Transport Measured in Atomic Carbon Chains.** *Nano Letters*, v. 13, n. 8, p. 3487–3493, 2013.
- [61] SUTTON, A. P. **Electronic Structure of Materials.** Oxford: Oxford Science Publication, 1993.
- [62] TORRE, A. L. et al. **Strain-induced metal-semiconductor transition observed in atomic carbon chains.** *Nature Communications*, v. 6, p. 7636, 2015.
- [63] MILANI, A.; TOMMASINI, M.; ZERBI, G. **Carbynes phonons: A tight binding force field.** *J. Chem. Phys.*, v. 128, n. 6, 2008.
- [64] NAIR, A. K.; CRANFORD, S. W.; BUEHLER, M. J. **The minimal nanowire: Mechanical properties of carbyne.** *Europhys. Lett.*, v. 95, n. 1, p. 16002, 2011.
- [65] GORJIZADEH, N.; FARAJIAN, A. A.; KAWAZOE, Y. **Non-coherent transport in carbon chains.** *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 23, n. 7, p. 075301, 2011.
- [66] ZANOLLI, Z.; ONIDA, G.; CHARLIER, J.-C. **Quantum Spin Transport in Carbon Chains.** *ACS Nano*, v. 4, n. 9, p. 5174–5180, 2010.
- [67] FEI, R. et al. **Enhanced many-body effects in one-dimensional linear atomic chains.** *physica status solidi (b)*, v. 250, n. 8, p. 1636–1643, 2013.
- [68] HUANG, Y.-H. et al. **Plasmonlike resonances in atomic chains: A time-dependent density-functional theory study.** *Phys. Rev. B*, v. 90, p. 075418, 2014.
- [69] TIMOSHEVSKII, A.; KOTRECHKO, S.; MATVIYCHUK, Y. **Atomic structure and mechanical properties of carbyne.** *Phys. Rev. B*, v. 91, p. 245434, 2015.
- [70] NOVOSELOV, K. S. et al. **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.** *Science*, v. 306, p. 666–669, 2004.

- [71] BHIMANAPATI, G. R. et al. **Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene.** *ACS Nano*, v. 9, n. 12, p. 11509–11539, 2015.
- [72] NETO, A. H. C. et al. **The electronic properties of graphene.** *Rev. Mod. Phys.*, v. 81, p. 109–162, 2009.
- [73] SINGH, V. et al. **Graphene based materials: Past, present and future.** *Progress in Materials Science*, v. 56, n. 8, p. 1178 – 1271, 2011.
- [74] LIU, C.-H. et al. **Graphene photodetectors with ultra-broadband and high responsivity at room temperature.** *Nature Nanotechnology*, v. 9, p. 273–278, 2014.
- [75] KUNDU, R. **Tight-Binding parameters for graphene.** *Modern Physics Letters B*, v. 25, n. 03, p. 163–173, 2011.
- [76] KOGAN, E.; NAZAROV, V. U. **Symmetry classification of energy bands in graphene.** *Phys. Rev. B*, v. 85, p. 115418, 2012.
- [77] KOGAN, E. et al. **Energy bands in graphene: Comparison between the tight-binding model and *ab initio* calculations.** *Phys. Rev. B*, v. 89, p. 165430, 2014.
- [78] JUNG, J.; MACDONALD, A. H. **Accurate tight-binding models for the π bands of bilayer graphene.** *Phys. Rev. B*, v. 89, p. 035405, 2014.
- [79] RESEARCH, I. W. Mathematica. Version 9.0, 2012.
- [80] GIANNOZZI, P. et al. **QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 39, p. 395502 (19pp), 2009.
- [81] RIBEIRO, A. V. *Cálculos de estrutura eletrônica de materiais mediante combinação linear de orbitais atômicos. - Dissertação.* Bauru: Universidade Estadual Paulista, 2010.
- [82] NACBAR, D. R.; RIBEIRO, A. V.; BRUNO-ALFONSO, A. **A simple geometrical path towards hybrid orbitals.** *Materials Research*, v. 17, n. 6, p. 1474–1476, 2014.
- [83] Disponível em: <<http://periodictable.com/Elements/006/data.html>>.

- [84] FLUCK, E. **New notations in the periodic table.** *Pure and Appl. Chem.*, v. 60, n. 3, p. 431–436, 1988.
- [85] MEIJA, J. et al. **Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report).** *Pure and Appl. Chem.*, v. 88, n. 3, p. 265–291, 2016.
- [86] PIERSON, H. O. ***Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications***. Noyes: William Andrew Publishing, 1993.
- [87] Disponível em: <<http://earthobservatory.nasa.gov/Features/CarbonCycle/>>.
- [88] PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M. et al. **Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono!** *QUÍMICA*, v. 128, p. 21–27, 2013.
- [89] KROTO, H. W. et al. **C60: Buckminsterfullerene.** *Nature*, v. 318, p. 162–163, 1985.
- [90] IJIMA, S. **Helical microtubules of graphitic carbon.** *Nature*, v. 354, p. 56–58, 1991.
- [91] SUMIO, I.; ICHIHASHI, T. **Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter.** *Nature*, v. 363, p. 603–605, 1993.
- [92] CURL, R. F.; KROTO, S. H. W.; SMALLEY, R. E. **The Nobel Prize in Physics 1996.** *Nobelprize.org*, Nobel Media AB 2014.
- [93] GEIM, A.; NOVOSELOV, K. **The Nobel Prize in Physics 2010.** *Nobelprize.org*, Nobel Media AB 2014.
- [94] BRUS, L. E.; IJIMA, S. **The Norwegian Academy of Science and Letters awards - Kavli Prize in Nanoscience.** *Kavli Prize*, 2008.
- [95] SAITO, R. et al. **Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀.** *Physical Review B*, v. 46, n. 3, p. 1804–1811, 1992.
- [96] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. ***Physical Properties of Carbon Nanotubes.*** New York: John Wiley and Sons, 1998.

- [97] CHUNG, D. D. L. **Mildred S. Dresselhaus (1930-2017)**. *Nature*, v. 543, p. 316, 2017.
- [98] TERRONES, M. et al. **Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications**. *Nano Today*, v. 5, n. 4, p. 351 – 372, 2010.
- [99] MULLIKEN, R. S. **Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence. IV. Electronic States, Quantum Theory of the Double Bond**. *Phys. Rev.*, v. 43, p. 279–302, 1933.
- [100] MULLIKEN, R. S. **Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence. V. Molecules RX_n** . *The Journal of Chemical Physics*, v. 1, n. 7, p. 492–503, 1933.
- [101] MULLIKEN, R. S. **Nobel Lecture: Spectroscopy, Molecular Orbitals, and Chemical Bonding**. *Nobel Prize*, 1966.
- [102] COMPANION, A. L. *Ligação Química*. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 1999.
- [103] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. New York: John Wiley & Sons, 1960.
- [104] MADELUNG, O. **Introduction to Solid State Theory**. New York: Springer, 1978.
- [105] MULLIKEN, R. S. **Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence VI. On the Method of Molecular Orbitals**. *The Journal of Chemical Physics*, v. 3, n. 7, p. 375–378, 1935.
- [106] FOCK, V. **Näherungsmethode zur lösing des quantenmechanischen mehrkörperproblems**. *Z. Physik*, v. 61, 1930.
- [107] SLATER, J. C. **Note on Hartree’s Method**. *Phys. Rev.*, v. 35, p. 210–211, 1930.
- [108] SLATER, J. C. **A Simplification of the Hartree-Fock Method**. *Phys. Rev.*, v. 81, p. 385–390, 1951.

- [109] BERSUKER, I. B. **Electronics structure and properties of transition metal compounds**. New York: John Wiley and Sons, 1996.
- [110] MAYER, I. **Atomic Orbitals from Molecular Wave Functions: The Effective Minimal Basis**. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 15, p. 6249–6257, 1996.
- [111] PAULING, L. **Linus Pauling - Facts**. *Nobelprize.org*, Nobel Media AB 2014.
- [112] MULLIKEN, R. S. **The Nobel Prize in Chemistry 1966**. *Nobelprize.org*, Nobel Media AB 2014.
- [113] PAULING, L. **The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 53, n. 4, p. 1367–1400, 1931.
- [114] PAULING, L. **Nobel Lecture: Nobel Lecture: Modern Structural Chemistry**. *Nobel Prize*, 1954.
- [115] RAMOS, J. M. et al. **O conceito de hibridização**. *Química Nova na Escola*, n. 28, p. 24–27, 2008.
- [116] GRUSHOW, A. **Is It Time To Retire the Hybrid Atomic Orbital?** *Journal of Chemical Education*, v. 88, n. 7, p. 860–862, 2011.
- [117] LANDIS, C. R.; WEINHOLD, F. **Comments on “Is It Time To Retire the Hybrid Atomic Orbital?”**. *Journal of Chemical Education*, v. 89, n. 5, p. 570–572, 2012.
- [118] TRUHLAR, D. G. **Are Molecular Orbitals Delocalized?** *Journal of Chemical Education*, v. 89, n. 5, p. 573–574, 2012.
- [119] GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. **uses and misuses of hybrid orbitals**. **v. 16, n. 1, p. 33–43**.
- [120] HURLEY, A. C. *On Orbital Theories of Molecular Structure*. - Thesis. Trinity College: Cambridge, 1952.

- [121] BOYS, S. F. **Construction of Some Molecular Orbitals to Be Approximately Invariant for Changes from One Molecule to Another.** *Rev. Mod. Phys.*, v. 32, p. 296–299, 1960.
- [122] EDMISTON, C.; RUEDENBERG, K. **Localized Atomic and Molecular Orbitals.** *Rev. Mod. Phys.*, v. 35, p. 457–464, 1963.
- [123] EDMISTON, C.; RUEDENBERG, K. **Localized Atomic and Molecular Orbitals. II.** *The Journal of Chemical Physics*, v. 43, n. 10, p. S97–S116, 1965.
- [124] CHAO-YANG, H.; MILTON, O. **A simple method for generating sets of orthonormal hybrid atomic orbitals.** *Journal of Chemical Education*, v. 50, n. 2, p. 114, 1973.
- [125] ÁLVAREZ-BAJO, O.; LEMUS, R. **General approach for the construction of hybrid orbitals.** *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 106, n. 2, p. 401–414, 2006.
- [126] NACBAR, D. R. *Funções de Wannier Generalizadas para aplicações em Ciência dos Materiais. - Tese.* Bauru: Universidade Estadual Paulista, 2012.
- [127] NACBAR, D. R.; RIBEIRO, A. V.; BRUNO-ALFONSO, A. **A simple geometrical path towards hybrid orbitals.** *Materials Research*, v. 17, 2014.
- [128] BRANDT, S.; DAHMEN, H. **The Picture Book of Quantum Mechanics.** New York: Springer, 2012.
- [129] HARRISON, W. A. **Electronic Structure and the Properties of Solids.** New York: Dover Publications Inc., 1989.
- [130] XU, C. H. et al. **A transferable tight-binding potential for carbon.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 53, n. 3, p. 6047–6054, 1992.
- [131] LAREF, A. et al. **Calculation of the electronic and elastic properties of carbon.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 10, n. 14, p. 3195–3200, 1998.
- [132] HORSFIELD, A. P.; BRATKOVSKY, A. M. **Ab initio tight binding.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 12, n. 2, p. R1, 2000.

- [133] HARRISON, W. A. **Why tight-binding theory?** *Solid State Communications*, v. 124, p. 443–447, 2002.
- [134] GORINGE, C. M.; BOWLER, D.; HERNÁNDEZ, E. **Tight-binding modelling of materials.** *Reports on Progress in Physics*, v. 60, p. 1447–1512, 1997.
- [135] PAN, B. C. **Tight-binding potential for hydrocarbons.** *Phys. Rev. B*, v. 64, p. 155408, 2001.
- [136] PAPACONSTANTOPOULOS, D. A.; MEHL, M. J. **The Slater-Koster tight binding method: A computationally efficient and accurate approach.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, p. R413–R440, 2003.
- [137] TONGAY, S.; DURGUN, E.; CIRACI, S. **Atomic strings of group IV, III-V and II-VI elements.** *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 25, p. 6179–6181, 2004.
- [138] NENCIU, A.; NENCIU, G. **The Existence of Generalised Wannier Functions for One-Dimensional Systems.** *Communications in Mathematical Physics*, v. 190, n. 3, p. 541–548, 1998.
- [139] PRODAN, E. **Analytic structure of Bloch functions for linear molecular chains.** *Phys. Rev. B*, v. 73, p. 035128, 2006.
- [140] CLEMENTI, E.; RAIMONDI, D. L. **Atomic Screening Constants from SCF Functions.** *The Journal of Chemical Physics*, v. 38, n. 11, p. 2686–2689, 1963.
- [141] LAREF, A. et al. **Calculation of the electronic and elastic properties of carbon.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 10, n. 14, p. 3195, 1998.
- [142] SZCZEŚNIAK, D. et al. **Quantum conductance of silicon-doped carbon wire nanojunctions.** *Nanoscale Research Letters*, v. 7, n. 1, p. 1–16, 2012.
- [143] ZUMDAHL, S.; ZUMDAHL, S. **Chemistry: An Atoms First Approach.** Boston: Cengage Learning, 2015.
- [144] BICKELHAUPT, F. M.; NAGLE, J. K.; KLEMM, W. L. **Role of s-p Orbital Mixing in the Bonding and Properties of Second-Period Diatomic Molecules.** *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 11, p. 2437–2446, 2008.

- [145] OXTOBY, D.; GILLIS, H.; CAMPION, A. *Principles of Modern Chemistry*. Belmont: Cengage Learning, 2011.
- [146] WALLACE, P. R. **The Band Theory of Graphite**. *Physical Review*, v. 71, n. 9, p. 622–634, 1947.
- [147] WOLF, E. L. *Graphene - New Paradigm in Condensed Matter and Device Physics*. New York: Oxford, 2014.
- [148] BERGER, C. C. et al. **Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics**. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 19912–19916, 2004.
- [149] ROSEI, R. et al. **Electronic structure of carbidic and graphitic carbon on Ni(111)**. *Phys. Rev. B*, v. 29, n. 6, p. 3416–3422, 1984.
- [150] STANKOVICH, S. S. et al. **Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)**. *J. Mat. Chem.*, v. 16, p. 155–158, 2005.
- [151] ZHANG, Y. et al. **Experimental observation of the quantum Hall effect and Berrys phase in graphene**. *Nature Letters*, v. 438, p. 201, 2005.
- [152] BENA, C.; MONTAMBAUX, G. **Remarks on the tight-binding model of graphene**. *New Journal of Physics*, v. 11, n. 9, p. 095003, 2009.
- [153] REICH, S. et al. **Tight-binding description of graphene**. *Phys. Rev. B*, v. 66, n. 3, p. 035412, 2002.
- [154] GHAREKHANLOU, B.; ALAVI, M.; KHORASANI, S. **Tight-binding description of patterned graphene**. *Semiconductor Science and Technology*, v. 23, p. 075026, 2008.
- [155] LATGÉ, A.; GRIMM, D. **Band-gap modulations of double-walled carbon nanotubes under an axial magnetic field**. *Carbon*, v. 45, p. 1905–1910, 2007.
- [156] JAVEY, A.; KONG, J. **Carbon Nanotubes Eletronics**. New York: Springer, 2009.

- [157] RITTER, C.; MUNIZ, R. B.; LATGÉ, A. **Graphene nanoribbon molecular sensor based on inelastic transport.** *Applied Physics Letters*, v. 104, n. 14, 2014.
- [158] GALLI, G. **Tight-binding molecular dynamics for carbon systems: Fullerenes on surfaces.** *Computational Materials Science*, v. 12, n. 3, p. 242 – 258, 1998.
- [159] PASHANGPOUR, M.; GHAFFARI, V. **Investigation of structural and electronic transport properties of graphene and graphane using maximally localized Wannier functions.** *Journal of Theoretical and Applied Physics*, v. 7, n. 1, p. 1–8, 2013.
- [160] MONACO, D.; PANATI, G. **Topological Invariants of Eigenvalue Intersections and Decrease of Wannier Functions in Graphene.** *Journal of Statistical Physics*, v. 155, n. 6, p. 1027–1071, 2014.
- [161] KOGAN, E. **Symmetry Classification of Energy Bands in Graphene and Silicene.** *Graphene*, v. 2, p. 74–80, 2013.
- [162] DUARTE, H. A. **índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas.** *Química Nova*, v. 24, p. 501 – 508, 2001.
- [163] AUGUSTO, B. N. *Simulação de propriedades espectroscópicas e estruturais de materiais orgânicos para a aplicação em dispositivos.* - Tese. Bauru: Universidade Estadual Paulista, 2013.
- [164] FILIPE, C. D. A. L. *Interação de moléculas e superfície Au (111).* - Tese. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2015.
- [165] KOHN, W. **Nobel Lecture: Electronic structure of matter wave functions and density functionals.** *Rev. Mod. Phys.*, v. 71, p. 1253–1266, 1999.
- [166] POPLE, J. A. **Nobel Lecture: Quantum chemical models.** *Rev. Mod. Phys.*, v. 71, p. 1267–1274, 1999.
- [167] HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Inhomogeneous Electron Gas.** *Phys. Rev.*, v. 136, p. B864–B871, 1964.

- [168] KOHN, W.; SHAM, L. J. **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects**. *Phys. Rev.*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.
- [169] PAYNE, M. C. et al. **Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients**. *Rev. Mod. Phys.*, v. 64, p. 1045–1097, 1992.
- [170] SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. ***Density Functional Theory: A Practical Introduction***. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014.
- [171] CLEOMAR, P. d. S. *Computação de alto desempenho com placas gráficas para acelerar o processamento da Teoria do Funcional da Densidade*. - Dissertação. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica, 2010.
- [172] YAPRAK, K. *First-principles investigation of functionalization of graphene*. - Thesis. Turkey: Bilkent University, 2013.
- [173] ANA, P. X. F. *Cálculo variacional: aspectos teóricos e aplicações*. - Dissertação. Rio Claro: Universidade Estadual Paulista, 2011.
- [174] HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. **VMD – Visual Molecular Dynamics**. *Journal of Molecular Graphics*, v. 14, p. 33–38, 1996.
- [175] KOKALJ, A. **Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale**. *Comp. Mater. Sci.*, v. 28, p. 155–168, 2003.
- [176] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. **Special points for Brillouin-zone integrations**. *Phys. Rev. B*, v. 13, p. 5188–5192, 1976.
- [177] MIKHAILOVSKIJ, I. M. et al. **Imaging the atomic orbitals of carbon atomic chains with field-emission electron microscopy**. *Phys. Rev. B*, v. 80, p. 165404, 2009.
- [178] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. **Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems**. *Phys. Rev. B*, v. 23, p. 5048–5079, 1981.

- [179] LATIL, S.; HENRARD, L. **Charge Carriers in Few-Layer Graphene Films.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 97, p. 036803, 2006.
- [180] WEHLING, T. O. et al. **Phonon-Mediated Tunneling into Graphene.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 101, p. 216803, 2008.
- [181] TREVISANUTTO, P. E. et al. **Ab Initio GW Many-Body Effects in Graphene.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 101, p. 226405, 2008.
- [182] RIBEIRO, A. V.; NACBAR, D. R.; BRUNO-ALFONSO, A. **Wannier functions of cumulene: A tight-binding approach.** *physica status solidi (b)*, v. 253, n. 3, p. 545–553, 2016.