

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

**Propriedades Estruturais e
Eletrônicas das Redes de Grafeno e
Carbono Bifenileno**

Gustavo Guarise Pereira

Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

Rio Claro (SP)

2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

Gustavo Guarise Pereira

**Propriedades Estruturais e
Eletrônicas das Redes de Grafeno e
Carbono Bifenileno**

Trabalho de Conclusão de Curso -
TCC - apresentado ao Instituto de
Geociências e Ciências Exatas da
Universidade Estadual Paulista -
Câmpus de Rio Claro, como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de Bacharel em Física.

Rio Claro (SP) - 2018

P436p Pereira, Gustavo Guarise
 Propriedades Estruturais e Eletrônicas das Redes de
 Grafeno e Carbono Bifenileno / Gustavo Guarise Pereira.
 -- Rio Claro, 2018
 48 p. + 1 CD-ROM

 Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) -
 Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de
 Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
 Orientador: Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

 1. Física Atômica e Molecular. 2. Grafeno. 3. Estrutura
 Eletrônica. 4. DFT. 5. DFTB. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo
autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

"A maior qualidade de um físico é saber lidar com frustrações."
(E. D. Leonel)

RESUMO

Quando começou-se a estudar sistemas nanoscópicos, foi descoberto um material com características especiais, tanto elétricas como mecânicas, tal material foi denominado grafeno. Um material bi-dimensional na forma de uma monocamada de átomos de carbono formando uma rede hexagonal. Com a grande aplicabilidade do grafeno em diversos sistemas físicos houve o estudo de novos alótropos de carbono, entre eles o carbono bifenileno (BPC). Neste trabalho investigamos, com o uso da aproximação conhecida como Density Functional Tight Binding (DFTB), a possibilidade de alterar as propriedades eletrônicas das membranas de grafeno e carbono bifenileno, através da aplicação uni-axial de strain e a adsorção de heteroátomos sobre suas estruturas. Dividimos o trabalho basicamente em três partes: introdução teórica, necessária para entender os resultados obtidos, junto com o estudo das ferramentas utilizadas para o cálculo de estruturas eletrônicas, a metodologia e os resultados obtidos.

Na introdução teórica discutimos o método Tight Binding, para abordar alguns conceitos fundamentais de física do estado sólido, como a massa efetiva do elétron, o termo de hopping e o uso da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). Também discutimos os conceitos que fundamentam a Teoria do Funcional Densidade, como os teoremas de Hohenberg-Khon, o sistema auxiliar de Kohm-Sham e o Ciclo de Autoconsistência (SCC).

Na metodologia discutimos a aproximação utilizada computacionalmente, conhecida como *Density Functional Tight Binding* (DFTB), derivamos a expressão da energia enquanto discutimos a física de cada termo de sua expressão.

Com os conceitos fundamentais consolidados discutimos os resultados obtidos com a aproximação DFTB através do *DFTB+* uma plataforma de livre acesso desenvolvida com o auxílio de diversos grupos de pesquisa do mundo todo, que demonstra ótimos resultados e torna viável cálculos de estruturas de até uma ordem de grandeza maior que o DFT, assim como tempo de simulação menores.

Palavras-chave: Teoria do Funcional Densidade, DFTB, Grafeno.

ABSTRACT

When nanoscopic systems study has begun, a material with special electrical and mechanical characteristics was discovered, the graphene. A two-dimensional material in the form of a monolayer of carbon atoms forming a hexagonal lattice. With the great applicability of graphene in several physical systems, new carbon allotropes were studied, among them biphenylene carbon (BPC). In this work, we investigate the possibility of changing the electronic properties of graphene and biphenylene carbon membranes through the uni-axial application of strain and the adsorption of heteroatoms on their structures. We divided the work into three parts: theoretical introduction, necessary to understand the results obtained, the methodology and the results obtained.

In the theoretical introduction we discuss the Tight Binding method to address some fundamental concepts of solid state physics, such as the effective mass of the electron, the hopping term and the use of the linear combination of atomic orbitals (LCAO). We also discuss the concepts underlying the Functional Density Theory, such as the Hohenberg-Kohn theorems, the Kohn-Sham auxiliary system, and the self-consistency cycle (SCC).

In the methodology we discuss the approximation used computationally, known as *Density Functional Tight Binding* (DFTB), we derive the expression of energy as we discuss the physics of each term of that expression.

With the fundamental concepts consolidated we discuss the results obtained with the DFTB approach through *DFTB+*, a open source plataform developed with the aid of several research groups from around the world, which demonstrates excellent results and makes likely calculations of structures up to an order of magnitude larger than the DFT, as well as longer simulation time.

Keywords: Density Functional Theory, DFTB, Graphene.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus pelo dom da vida e por colocar pessoas abençoadas em meu caminho.

Agradeço a minha mãe e meus avós por sempre se esforçarem a tornar meu caminho mais fácil, terem me ensinado meus valores e por me ensinarem o que é o amor. Agradeço ao meu pai Áureo por ter entrado na vida de minha mãe, me criado como filho com muito amor, carinho e cuidado.

Agradeço aos meus tios por terem cuidado de mim, me amado e me fazerem feliz.

Aos meus irmãos por me fazerem feliz e serem a principal razão para sentir saudades de casa.

Aos meus primos pelas brincadeiras e cabelos perdidos.

À Leticia por fazer minha vida mais feliz, mais alegre e por ser o motivo de voltar mais cedo do laboratório.

Ao meu sensei Paupitz por me motivar, incentivar, ensinar, por seu tempo gasto comigo e por me ajudar em momentos difíceis mesmo aos domingos. Sem ele este trabalho não seria possível e minha vontade de ser um bom físico não seria a mesma.

Aos meus amigos, Esmola, Tesouro, Balde, Treme, Rosinha, Embratel, Breja, Gabi, Bruna e Sucesso por fazerem meu caminho mais feliz. Em especial ao Esmola por estar sempre presente em minha vida.

Aos professores que me incentivaram e me ajudaram a ser um bom físico.

Aos técnicos que sempre se mostraram dispostos a me ajudar, em especial ao André por me fazer rir ao longo dos dias no laboratório.

Às pessoas que me ensinaram algo importante na vida, em especial, Diogo e Matheus por me incentivarem a seguir na área de programação e ao Daniel por me ensinar que a vida com Samba é bem melhor.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo número 2017/24607-2, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio.

Conteúdo

1	Introdução	6
2	Teoria	8
2.1	O Método Tight Binding	8
2.1.1	A Rede Tight Binding	8
2.1.2	Solução da Rede Tight Binding	10
2.2	Teoria do Funcional Densidade	12
3	Density Functional Tight Binding	17
3.1	Energia de Banda	19
3.2	Flutuação de Carga	21
3.3	Energia Repulsiva	23
3.4	Elementos de Matriz	24
3.4.1	O pseudo-átomo	24
3.4.2	Elementos da Matriz de <i>overlap</i>	24
4	Resultados	27
4.1	Redes de Grafeno e BPC	27
4.2	Adsorção de Heteroátomos	32
4.3	Aplicação uni-axial de strain	40
5	Conclusões e Perspectivas	45
	Bibliografia	46

Capítulo 1

Introdução

Desde o início das civilizações o homem utilizava ferramentas como um meio para facilitar sua vida, como pedras, ossos, madeira e peles de animais. Com o desenvolvimento das civilizações começamos a produzir materiais mais sofisticados, como cerâmica e aço. Atualmente ainda procuramos novos materiais para facilitar nossas vidas, entretanto estudos mais sofisticados são necessários. Uma abordagem que permite a descoberta de novas materiais é a partir de cálculos de sua nanoestrutura [1].

O estudo de sistemas nanométricos pode ser abordado de diversas maneiras, entre elas modelos clássicos e quânticos podem ser adaptados para realização de simulações computacionais, tal modelagem, nos auxilia a entender as propriedades mecânicas e elétricas de certos materiais em escala nanométrica [2]. Com as simulações computacionais é possível prever mecanismos que levam ao entendimento do processo de formação desse material, é uma abordagem explorada em diversas áreas do conhecimento como física, química, biologia e geologia. Com a tecnologia computacional atual esta área de estudo tem se beneficiado visando aplicações em nanotecnologia [3, 4, 5, 6].

Para descrever sistemas nanoscópicos é possível utilizar diversas técnicas, onde a Teoria do Funcional Densidade (DFT) é uma possibilidade [2]. Baseada em mecânica quântica, constitui uma abordagem altamente difundida na comunidade de cientistas da área de materiais, devido seus resultados com ótima precisão e custo computacional reduzido quando comparado com métodos que resolvem diretamente o problema de N corpos. Com esse método é possível calcular estruturas de bandas, geometrias otimizadas, caminhos de síntese, equações de estado, etc. No Capítulo 2 apresentamos conceitos fundamentais de estado sólidos que tornam possível o entendimento do DFT, seguidos de uma introdução ao método.

Utilizamos a aproximação *Density Functional Tight Binding* (DFTB), um método com custo computacional inferior ao DFT, conhecido como uma versão *Tight Binding* do

DFT, onde os orbitais atômicos são bem localizados, as integrais de *overlap* são reduzidas com as integrais de Slater e são considerados apenas integrais de dois centros. No Capítulo 3 apresentamos a expressão final da energia e as integrais de Slater.

Neste trabalho estudamos dois sistemas, o grafeno e o carbono bifenileno (BPC). Por dois meios distintos tentamos alterar suas estruturas eletrônicas, primeiro com a adsorção de heteroátomos e posteriormente com a aplicação uni-axial de strain. Otimizamos suas geometrias e calculamos as estruturas de bandas e os orbitais de fronteira na rede. Todos os resultados são discutidos no Capítulo 4 e foram realizados com o software open source *DFTB+* [7]. No capítulo 5 discutimos nossos principais resultados e apresentamos as perspectivas desse trabalho.

Capítulo 2

Teoria

Este capítulo tem como objetivo introduzir a teoria necessária para entender a estrutura eletrônica de nanossistemas e os resultados computacionais obtidos posteriormente. Os conceitos básicos serão discutidos na subseção 2.1, com o método *Tight Binding* (TB) de primeiros vizinhos em uma rede unidimensional, junto com a análise de estruturas de bandas.

Após introduzido alguns conceitos de física do estado sólido a seção 2.2 trará uma revisão bibliográfica da teoria do funcional densidade (DFT) para introduzir conceitos fundamentais de estrutura eletrônica.

2.1 O Método Tight Binding

2.1.1 A Rede Tight Binding

Considere uma cadeia unidimensional monoatômica [1], como mostrado na Figura 2.1.

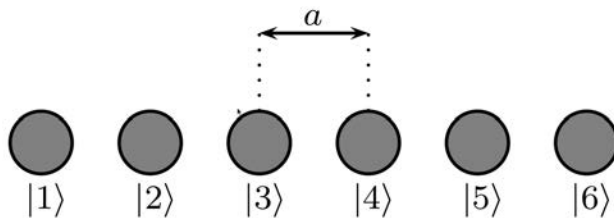


Figura 2.1: Rede unidimensional monoatômica com parâmetro de rede a , onde há um orbital por átomo e os elétrons só podem se mover entre primeiros vizinhos. Figura adaptada de [1]

Para aplicar o método *tight binding* de primeiros vizinhos, considere que existe apenas

um orbital por átomo, os elétrons só podem transitar com seus vizinhos e que o estado geral de um elétron pode ser escrito como uma superposição linear dos orbitais. Esse modelo é bem simplificado, porque existem poucos elementos da tabela periódica que possuem apenas um orbital por átomo (H , He^{+1} e Li^{+2}) e geralmente os elétrons são livres para transitar em toda a rede, mas permite uma boa primeira interpretação de resultados obtidos com técnicas mais avançadas. Considere também orbitais ortogonais:

$$\langle m | n \rangle = \delta_{m,n}, \quad (2.1)$$

onde $\delta_{m,n}$ é a função delta. A função de onda como combinação linear de orbitais pode ser escrita como:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n \varphi |n\rangle. \quad (2.2)$$

Resolvendo o problema de autovalores

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (2.3)$$

e aplicando a equação (2.2) em (2.3) encontramos um problema matricial

$$\sum_m H_{m,n} \varphi_m = E \varphi_n, \quad (2.4)$$

onde $H_{m,n} = \langle m | H | n \rangle$. Para resolver esse problema, vamos assumir a chamada aproximação *tight binding* de primeiros vizinhos, que considera

$$H_{m,n} = \begin{cases} \varepsilon_0 & n = m \\ -t & m = n \pm 1 \\ 0 & \text{de outro modo} \end{cases} \quad (2.5)$$

Temos que, ε_0 é a energia do elétron no seu próprio sítio, t é uma constante positiva, nesse caso real, conhecida como termo de *hopping*. Assim os elementos de matriz são

$$H_{m,n} = \varepsilon_0 - t(\delta_{m,n+1} + \delta_{m,n-1}). \quad (2.6)$$

Desta forma a matriz Hamiltoniana pode ser escrita como

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & -t & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ -t & \varepsilon_0 & -t & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & -t & \varepsilon_0 & -t & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & -t & \varepsilon_0 & -t & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t & \varepsilon_0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_0 \end{pmatrix}_{m,n}.$$

Esse Hamiltoniano encontrado é um modelo fortemente estudado, onde t é conhecido como termo de *hopping*, responsável pela dinâmica dos elétrons de um sítio para outro. Sua magnitude depende de quão próximos estão os orbitais, quanto mais perto os orbitais estão uns dos outros maior a probabilidade dos elétrons se moverem, assim a partir da magnitude de t é possível inferir sobre a dinâmica dos elétrons.

2.1.2 Solução da Rede Tight Binding

Para encontrar as auto-energias desse modelo propõe-se a seguinte solução para os orbitais

$$\varphi_n = \frac{e^{-ikna}}{\sqrt{N}}, \quad (2.7)$$

onde k é chamado de momento cristalino e $\sqrt{N}$ é uma constante de normalização. Assim como em resultados obtidos a posteriori, considera-se que o modelo possui fronteiras periódicas, ou seja, k e $k + 2\pi/a$ possuem a mesma solução.

Substituindo a equação (2.6) no lado esquerdo da equação (2.4) e considerando a solução proposta, temos

$$\sum_n H_{m,n} \varphi_m = \varepsilon_0 \frac{e^{-ikna}}{\sqrt{N}} - t \left(\frac{e^{-ik(n+1)a}}{\sqrt{N}} + \frac{e^{-ik(n-1)a}}{\sqrt{N}} \right). \quad (2.8)$$

Aplicando o mesmo procedimento no lado direito da equação (2.4) obtemos

$$E \varphi_n = E \frac{e^{-ikna}}{\sqrt{N}}. \quad (2.9)$$

Igualando a direita das equações (2.9) e (2.8) encontramos

$$E \frac{e^{-ikna}}{\sqrt{N}} = \varepsilon_0 \frac{e^{-ikna}}{\sqrt{N}} - t \left(\frac{e^{-ik(n+1)a}}{\sqrt{N}} + \frac{e^{-ik(n-1)a}}{\sqrt{N}} \right). \quad (2.10)$$

Multiplicando esta equação por $e^{ikna} \sqrt{N}$, temos como resultado

$$E = \varepsilon_0 - t (e^{ika} + e^{-ika}) = \varepsilon_0 - 2t \cos ka. \quad (2.11)$$

Com a relação entre o espectro das autoenergias e o vetor de onda k , é possível mostrar a curva de dispersão, como mostra a Figura 2.2.

As autoenergias dos elétrons possuem valores específicos, há uma *energia de banda* permitida. Este termo é usado para descrever a extensão das autoenergias permitidas para os elétrons.

Para todas as energias que estão entre o pico e o vale da banda de energia da rede tight binding existe pelo menos um estado para o elétron, as energias fora dessa banda não possuem estados possíveis para os elétrons.

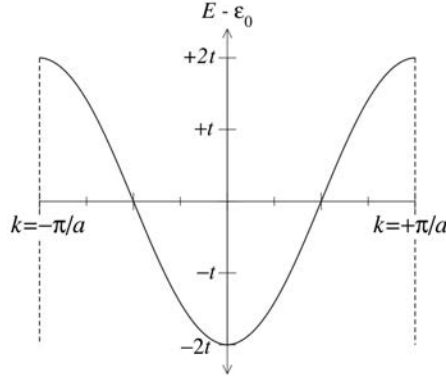


Figura 2.2: Dispersão do modelo da rede tight binding, energia *vs.* vetor de onda k . Figura adaptada de [1]

Pela equação (2.11) a diferença $E - \varepsilon_0$ depende da constante de hopping, quanto menor essa constante menos autoenergias são possíveis para os elétrons, como t depende da distância interatômica podemos inferir que quanto mais próximos os átomos estão uns dos outros mais autoenergias os elétrons podem ter.

Posteriormente serão avaliadas estruturas de bandas de diversos sistemas, uma análise importante sobre esses sistemas é acerca da mobilidade dos elétrons na rede que é proporcional a sua massa efetiva. Aproximando em segunda ordem a energia próxima ao mínimo, $k = 0$, temos:

$$\begin{aligned} E - \varepsilon_0 &\approx -2t (\cos ka)_{k=0} - 2ta (\sin ka)_{k=0} k + \frac{2t}{2} a^2 (\cos ka)_{k=0} k^2, \\ E - \varepsilon_0 &\approx -2t + ta^2 k^2, \\ E &\approx \text{cte.} + ta^2 k^2. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Outra forma de escrever a equação (2.12) é considerar

$$E \approx \text{cte.} + t \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)_{k=0}. \quad (2.13)$$

A equação (2.12) é similar à dispersão de elétrons livres na rede, escrita na forma

$$E_{\text{livre}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.14)$$

Comparando (2.13) e (2.14), é possível encontrar a expressão da massa efetiva m^* dos elétrons, através da expressão

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = tk^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)_{k=0}, \quad (2.15)$$

assim,

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2t \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)_{k=0}}. \quad (2.16)$$

Com o resultado de (2.16) é possível determinar a massa efetiva do elétron na rede calculando a variação da primeira derivada próximo ao ponto de menor energia. O conhecimento da massa efetiva do elétron torna possível inferir sobre seu comportamento sob a aplicação de um campo externo, assim como sua mobilidade na rede. A estrutura de banda de uma folha de grafeno [3] possui um cone no ponto de *gap*, a segunda derivada da energia nas proximidades deste ponto tende a infinito, implicando em uma massa efetiva dos elétrons na rede que tende a zero, ou seja, no grafeno os elétrons podem se mover com alta mobilidade classificando-o como um ótimo condutor. O grafeno poroso [4] é outro alótropo de carbono que permite uma análise rápida a partir da mobilidade eletrônica e sua estrutura de banda, há um gap 3,3 eV e bandas de valência e condução do tipo *flat*, com primeira derivada da energia em relação ao vetor de onda tendendo a zero em toda a primeira zona de Brillouin, implicando em uma segunda derivada que também tende a zero, com isso a massa efetiva dos elétrons na rede tende a infinito, então os elétrons ficam presos devido sua baixa mobilidade classificando o grafeno poroso como um isolante.

2.2 Teoria do Funcional Densidade

Nesta seção trazemos uma revisão bibliográfica da Teoria do Funcional Densidade (DFT) [2, 8]. Ao tratarmos de sistemas atomísticos de muitos corpos o maior problema encontrado para o cálculo de estruturas eletrônicas é a interação elétron-elétron. A interação do tipo Coulombiana, essencialmente, faz com que os elétrons se atraiam, mas à medida que esses elétrons tendem a ficar muito próximos há uma queda na energia Coulombiana, que é compensada com energia cinética, de modo que há uma deformação na função de onda para separá-los. Os efeitos dessa interação elétron-elétron podem ser analisados com o DFT.

A função de onda de um sistema com muitos elétrons deve ser antissimétrica, para que dois elétrons que ocupem o mesmo nível energético não sejam descritos pela mesma função de onda. Ao considerar a antissimetria da função de onda, há uma separação espacial de dois elétrons que ocupam o mesmo nível energético, o que reduz a energia do tipo Coulombiana. A redução dessa energia é chamada de energia de troca. Ao considerar a energia de troca na energia total do sistema, chama-se de aproximação Hartree-Fock.

Para resolver esse problema é possível utilizar uma teoria desenvolvida por Hohenberg e Kohn (HK) chamada de Teoria do Funcional Densidade que é baseada em dois teoremas:

- Para qualquer sistemas de partículas interagentes sujeitas a um potencial externo, V_{ext} , o potencial V_{ext} é descrito unicamente, a menos de uma constante, por uma densidade fundamental $n_0(\mathbf{r})$.
- É possível definir um único funcional da energia, $E[n]$ em termos da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, válido para qualquer campo potencial externo V_{ext} . Para qualquer V_{ext} , o estado fundamental do sistema é encontrado com a minimização do funcional $E[n]$, e a densidade $n(\mathbf{r})$ que minimiza o funcional é a densidade fundamental $n_0(\mathbf{r})$.

É possível representar os teoremas de HK por um diagrama, como mostra a Figura 2.3 [2].

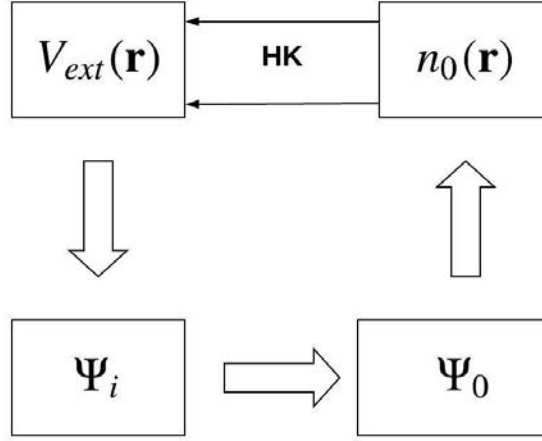


Figura 2.3: Fluxograma para representar os teoremas de HK, as setas brancas representam as equações de Schrodinger, com V_{ext} determina-se todos os estado de Ψ_i , incluindo o estado fundamental Ψ_0 e a densidade fundamental n_0 , o teorema de HK completa o ciclo.

Ao considerar novamente um sistema de muitos elétrons a separação de dois elétrons reduz a energia total do sistema, se considerar o problema de muitos corpos a energia Coulombiana pode ser menor do que calculada com a aproximação Hartree-Fock, essa diferença de energia é chamada de energia de correlação. As duas novas energias (energia de troca e energia de correlação) são extremamente difíceis de calcular analiticamente para sistemas complexos, costuma-se unir essas duas energias e aproxima-las para uma única energia chamada de energia de troca-correlação (E_{xc}).

Considerando a energia E_{xc} , os teoremas HK não são suficientes para “completar” o ciclo, uma vez que existe outro elemento. O *sistema auxiliar de Kohn – Sham* permite a aplicação de um método capaz de considerar a energia de troca-correlação e calcular de forma exata a estrutura eletrônica.

A *aproximação de Khon – Sham* é um método *autoconsistente* que parte de uma suposição, a densidade do estado fundamental do sistema original (partículas interagentes e sujeitas ao potencial de troca-correlação) é igual a densidade fundamental de um outro sistema auxiliar não-interagente. Ou seja, o sistema a ser resolvido é descrito por equações de partículas não-interagentes, que podem ser integradas numericamente pois o problema de muitos corpos pode ser incorporado em apenas um único funcional de troca-correlação da densidade. Partindo da suposição inicial, encontra-se a densidade e a energia do estado fundamental do sistema original exatamente, a menos da aproximação do funcional de troca-correlação.

Para construir o sistema auxiliar de KS devemos assumir que:

- A densidade do estado fundamental do sistema original, deve poder ser representada pela densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não-interagentes;
- O Hamiltoniano do sistema auxiliar deve ser escolhido de forma que exista o operador usual para energia cinética e um potencial efetivo local $V_{ef}^{\sigma}(\mathbf{r})$, que age sobre um elétron de spin σ no ponto $\mathbf{r}$.

A Figura 2.4 mostra a representação desse método como um fluxograma.

Existe uma estratégia para encontrar as densidades fundamentais n_0 , pelas Figuras 2.3 e 2.4 é possível notar que existe um ciclo que possui como um elo importante, o teorema de HK. Diz-se que as equações proveniente dos métodos de KS e HK são autoconsistentes, isto é, é possível criar um processo iterativo para encontrar a densidade eletrônica fundamental do sistema. Esse processo é chamado de Ciclo de Autoconsistência (SCC): suponha uma densidade eletrônica inicial, utilize o teorema de HK para encontrar os campos externos, resolva a equação de Schrodinger e calcule uma nova densidade eletrônica, se as densidades forem iguais, ou a menos de um fator de tolerância, diz-se que as equações são autoconsistente. Então a partir do SCC é possível resolver a estrutura eletrônica do sistema. A Figura 2.5 representa esse ciclo [2].

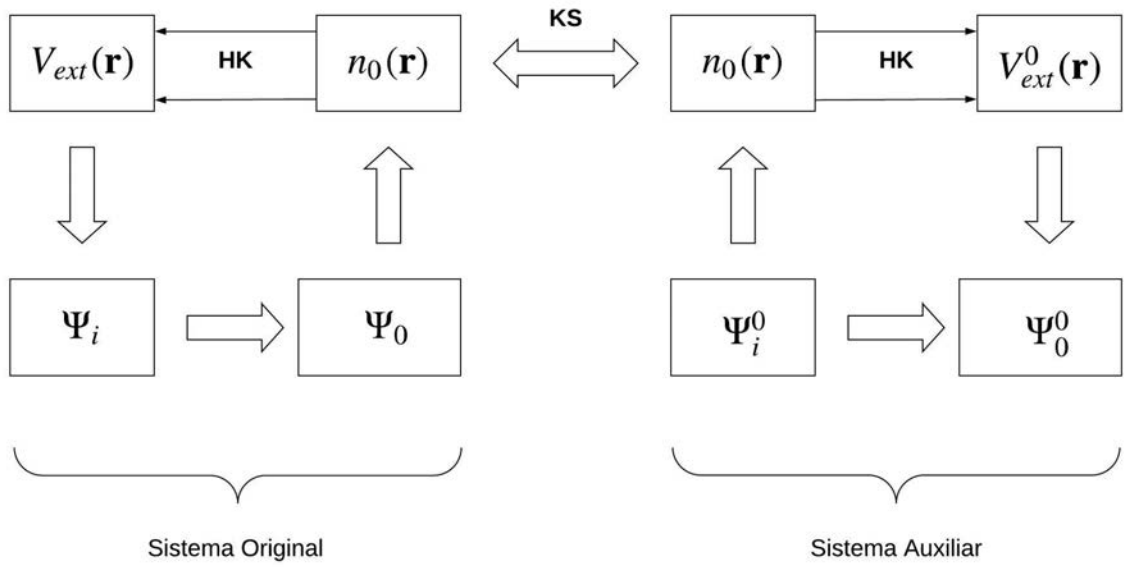


Figura 2.4: Fluxograma para representar a aproximação de Kohn-Sham. Ψ_i representa a autofunção do sistema original no estado i , Ψ_i^0 representa a autofunção do sistema auxiliar não-interagente no estado i , V_{ext} é o potencial externo ao qual o sistema original está submetido, V_{ext}^0 é o potencial que o sistema auxiliar está submetido. O teorema de HK consegue relacionar densidade no estado fundamental com campo externo, representado por **HK** e a suposição de KS que consegue relacionar densidade de sistema interagente com não-interagente representada por **KS**. [2]

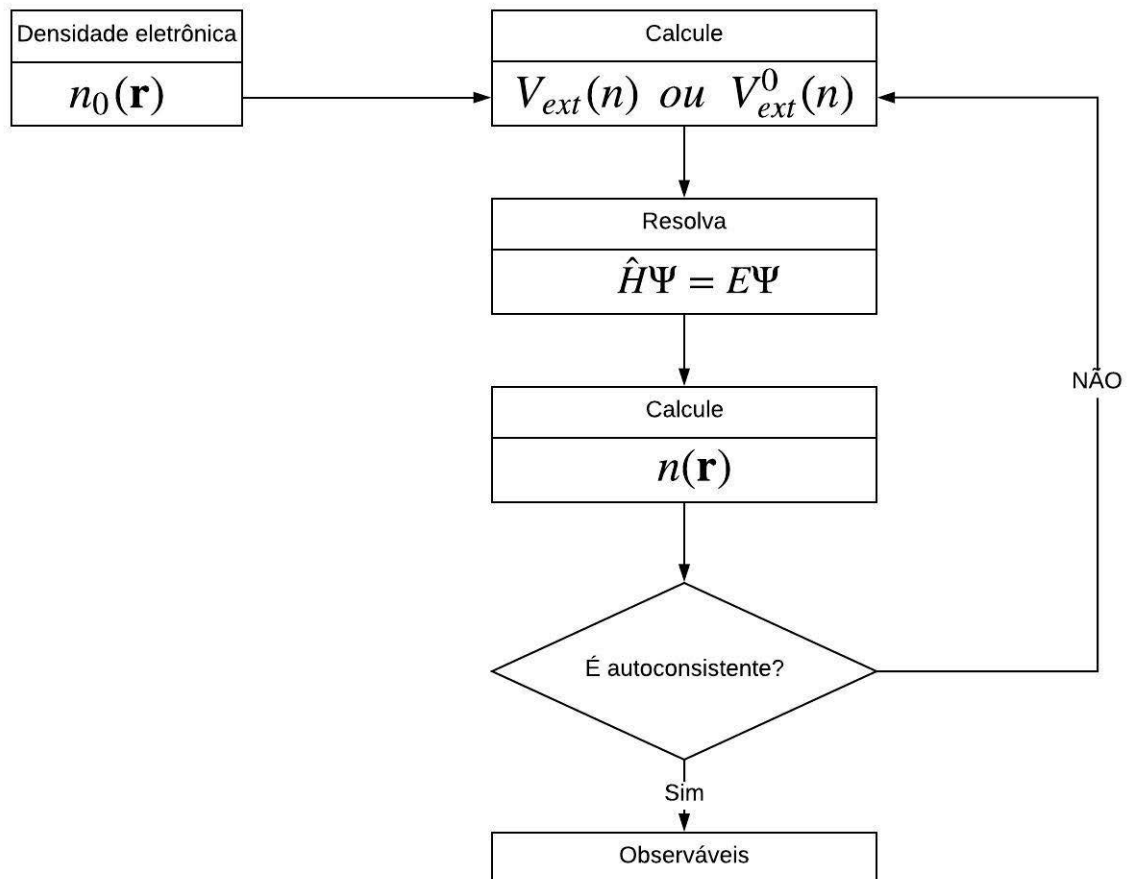


Figura 2.5: Fluxograma do SCC. A partir de uma densidade eletrônica inicial, é possível encontrar campos externos e resolver as equações de Schrodinger, a partir da solução calcula-se novamente a densidade eletrônica do sistema se ele for autoconsistente calcula-se os observáveis físicos, caso contrário incia-se o ciclo novamente com a última densidade inicial calculada até a convergência.

Capítulo 3

Density Functional Tight Binding

O método escolhido para calcular as estruturas eletrônicas foi o Density Functional Tight Binding (DFTB), uma aproximação em segunda ordem da Teoria do Funcional Densidade (DFT). Implementado computacionalmente pode ser utilizado para calcular observáveis, otimizar geometrias e calcular o transporte eletrônico de modelos atomísticos, não é um método *ab initio* já que depende de parâmetros encontrados via cálculos teóricos ou com dados experimentais.

Se comparado com DFT, o DFTB possui algumas vantagens devido seu custo computacional reduzido o que possibilita calcular em tempo hábil sistemas maiores que o DFT e obter tempo de simulação menor, também é possível calcular estruturas que não podem ser calculadas com o DFT. Entretanto, por ser um método que depende de parametrizações pode conter erros e aproximações indevidas, como por exemplo, esperar que um fenômeno que aconteça em escala menores se repita em escala maior, o que nem sempre é verdade.

Para realizar as simulações computacionais é necessário compreender bem a física do método e os cálculos envolvidos. Esta seção apresenta uma revisão bibliográfica do DFTB [9].

As unidades adotadas foram as unidades atômicas. Na Tabela 3.1 estão definidas as notações utilizadas no texto.

Assim como no DFT, a energia do sistema na aproximação DFTB será um funcional da densidade eletrônica, a partir de uma densidade eletrônica inicial será implementado o Ciclo de Autoconsistência (SCC) para encontrar os observáveis. A energia do sistema é

$$E[n(\mathbf{r})] = T_S + E_{ext} + E_H + E_{xc} + E_{II}, \quad (3.1)$$

onde T_S é a energia cinética dos elétrons, como elétrons livres; E_{ext} é a energia de interação externa, por exemplo a interação elétron-íon; E_H é a energia de Hartree, um análogo da energia proveniente do potencial Coulombiano; E_{xc} é a energia de troca-correlação, quando

Tabela 3.1: Notações Físicas

Ente físico	Notação
Autoestado	ψ_a
Base (p -a)	φ_μ
Estado da base	μ, ν
Índice do átomo	I, J
Posição do núcleo	$\mathbf{R}$
Posição relativa	R_{IJ}
Versor	$\hat{R}$

existem duas partículas idênticas (no nosso caso elétrons) a sua função de onda seria idêntica, o que vai de encontro ao princípio de exclusão de Pauli, assim há um aumento na energia do sistema para esses dois elétrons manterem número de spin diferentes (*spin-up* ou *spin-down*); E_{II} é a energia de interação íon-íon. Escrevendo a equação (3.1) com alguns termos explícitos temos

$$E[n] = \sum_a f_a \langle \psi_a | \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}') d^3 r'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right) | \psi_a \rangle + E_{xc}[n] + E_{II}. \quad (3.2)$$

O termo f_a é a função responsável por ajustar a ocupação dos elétrons em um estado a , com energia ϵ_a , devido a efeitos de temperatura e pode ser escrito como

$$f_a = f(\epsilon_a) = 2 \times \left[\frac{1}{e^{\frac{\epsilon_a - \mu}{k_B T}} + 1} \right]. \quad (3.3)$$

A função f_a é a própria função de Fermi, multiplicada por um fator 2 para os spins, μ é o potencial químico, somando f_a em todos os estados recupera-se o número de elétrons. Para as expressões não ficarem muito carregadas definimos, $n(\mathbf{r}) \rightarrow n$ e $n(\mathbf{r}') \rightarrow n'$.

O potencial de Hartree é

$$V_H[n](\mathbf{r}) = \int \frac{n'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d^3 r', \quad (3.4)$$

onde este pode ser dito como o potencial eletrostático clássico como função de $n(\mathbf{r})$, pode ser expresso como uma integral em $d^3 r$ e $d^3 r'$. Da expressão anterior, temos

$$\sum_a f_a \langle \psi_a | \left(\frac{1}{2} \int \frac{n'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d^3 r' \right) | \psi_a \rangle. \quad (3.5)$$

Os autoestados ψ_a estão na variável r , enquanto a integral dentro do braket está na variável r' , como $\sum_a f_a$ = número de elétrons, podemos escrever a equação (3.5) como

$$\sum_a f_a \langle \psi_a | \left(\frac{1}{2} \int \frac{n'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d^3 r' \right) | \psi_a \rangle = \frac{1}{2} \int \int \frac{nn'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d^3 r d^3 r'. \quad (3.6)$$

Assim, a energia é

$$E[n] = \sum_a f_a \langle \psi_a | \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n d^3r \right) | \psi_a \rangle \quad (3.7)$$

$$+ \frac{1}{2} \int \int \frac{nn'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n] + E_{II}.$$

Até a equação (3.7) todas as expressões são exatas, agora é feita a primeira aproximação. Considere que o sistema possui uma densidade de carga n_0 , tal que os átomos estejam livres e neutros. Entretanto n_0 não minimiza o funcional $E[n]$, a expansão em segunda ordem é aplicada em torno de uma flutuação da densidade eletrônica δn_0 , tal que, $n_{min} = n_0 + \delta n_0$ minimiza o funcional da energia. Expandindo a equação (3.7):

$$E[\delta n] \approx \sum_a f_a \langle \psi_a | \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + V_H[n_0] + V_{xc} \right) | \psi_a \rangle \quad (3.8)$$

$$+ \frac{1}{2} \int \int \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[n_0]}{\delta n \delta n'} d^3r d^3r' + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta n \delta n'$$

$$- \frac{1}{2} \int V_H[n_0] n_0 d^3r + E_{xc}[n_0] + E_{II} - \int V_{tc}[n_0] n_0 d^3r.$$

Cada linha da equação (3.8) será analisada separadamente. A primeira linha é a energia de estrutura de banda

$$E_{BS}[\delta n] = \sum_a f_a \langle \psi_a | \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + V_H[n_0] + V_{xc} \right) | \psi_a \rangle \quad (3.9)$$

$$= \sum_a f_a \langle \psi_a | H^0 | \psi_a \rangle.$$

A segunda linha da equação contém as energias que dependem das flutuações de carga

$$E_{coul}[\delta n] = \frac{1}{2} \int \int \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[n_0]}{\delta n \delta n'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta n \delta n' d^3r d^3r'. \quad (3.10)$$

Os últimos termos da expressão são coletivamente chamados de energia repulsiva

$$E_{rep} = -\frac{1}{2} \int V_H[n_0] n_0 d^3r + E_{xc}[n_0] + E_{II} - \int V_{tc}[n_0] n_0 d^3r. \quad (3.11)$$

Utilizando essas três definições, a energia pode ser escrita como

$$E[\delta n] = E_{BS}[\delta n] + E_{coul}[\delta n] + E_{rep}. \quad (3.12)$$

3.1 Energia de Banda

Nesta subseção o termo definido como energia de banda será investigado, adicionalmente a esse termo a conexão entre a descrição *Tight Binding* e o DFTB. Neste modelo

sempre consideramos os elétrons da camada de valência, pois são eles que possuem maior probabilidade de interagirem sobre a estrutura eletrônica do sistema.

Os autoestados são expressos como uma soma linear de orbitais centrados em um *pseudo-átomo*

$$\psi_a(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu}^a \varphi_{\mu}(\mathbf{r}), \quad (3.13)$$

onde existe no mínimo um orbital para cada momento angular, um para o subnível s , três para o subnível p , cinco para o subnível d e sete para o subnível f . Entretanto há uma limitação ao considerar níveis eletrônicos maiores, essas discussões e a obtenção dos elementos de matriz (que serão discutidos posteriormente) estão na subseção seguinte.

Com a expansão (3.13) é possível escrever a energia de banda como

$$E_{BS} = \sum_a f_a \sum_{\mu\nu} c_{\mu}^{a*} c_{\nu}^a H_{\mu\nu}^0, \quad (3.14)$$

onde

$$H_{\mu\nu}^0 = \langle \varphi_{\mu} | H^0 | \varphi_{\nu} \rangle, \quad (3.15)$$

são elementos de matriz e os cálculos necessários para sua obtenção estão na subseção 3.4.

Um problema que ficou aberto na expressão (3.8), e será discutido na seção 3.2, é o cálculo das flutuações de cargas, lembrando que ao considerar a flutuação de carga o que é encontrado são o número de portadores de carga. Utilizando a expansão dos autoestados o número de elétrons no átomo I é escrito como

$$q_I = \sum_a f_a \int_{v_I} |\psi_a(\mathbf{r})|^2 d^3r = \sum_a f_a \sum_{\mu\nu} c_{\mu}^{a*} c_{\nu}^a \int_{v_I} \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.16)$$

Se os orbitais φ_{μ} e φ_{ν} não pertencerem ao átomo I a integral é numericamente igual a zero, se ambos os orbitais pertencerem ao átomo I a integral é numericamente igual a uma função delta, $\delta_{\mu\nu}$, se o orbital μ pertencer ao átomo I e o orbital ν pertencer ao átomo J a integral é numericamente igual ao elemento de matriz da *matriz de overlap*, uma matriz relacionada ao cruzamento dos orbitais. Como discutido na seção 2.1 se dois orbitais se cruzam há probabilidade dos elétrons transitarem entre um átomo e outro. A integral da equação (3.16) pode ser escrita como

$$\int_{v_I} \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) d^3r \approx \frac{1}{2} \int_v \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) d^3r = \frac{1}{2} S_{\mu\nu}. \quad (3.17)$$

É possível mudar o caminho de integração de v_I por v , pagando o custo de um fator meio, pois cada orbital é centrado em um pseudo-átomo que possuiu um volume v_I , o cruzamento desse orbital com o seu vizinho J é igual a $S_{\mu\nu}$, mas em cada volume I ou J há um volume que corresponde a aproximadamente metade do elemento de matriz $S_{\mu\nu}$, como mostra a Figura 3.1.

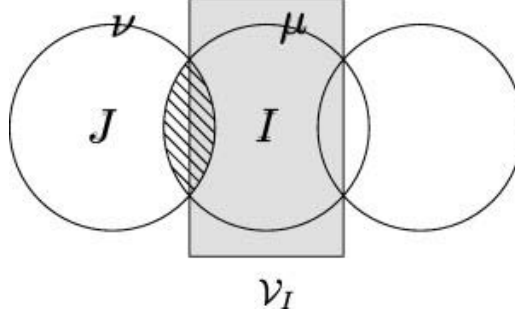


Figura 3.1: Cruzamento dos orbitais μ e ν . A área cinza representa a área de integração do átomo I , a região hachurada representa o cruzamento dos orbitais. Figura adaptada de [9]

Assim o número de elétrons no átomo I é:

$$q_I = \sum_a f_a \sum_{\mu \in I} \sum_{\nu} \frac{1}{2} (c_{\mu}^{a*} c_{\nu}^a + c.c.) S_{\mu\nu}. \quad (3.18)$$

Utilizando um resultado conhecido em [10], o número de elétrons no átomo I é a diferença entre o número de elétrons do átomo neutro e o número de elétrons no orbital, a flutuação de cargas é $\Delta q_I = q_I - q_I^0$, onde q_I^0 é o número de elétrons do átomo neutro.

3.2 Flutuação de Carga

A energia atômica também pode ser expressa em função da quantidade de elétrons, como a minimização da energia foi feita em torno de uma flutuação de densidade eletrônica (3.10), uma expansão em torno de uma flutuação de uma quantidade de carga Δq também pode ser feita.

$$\begin{aligned} E(\Delta q) &\approx E_0 + \left(\frac{\partial E}{\partial} \right) \Delta q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \Delta q^2} \right) \Delta q^2 \\ &= E_0 - \chi \Delta q + \frac{1}{2} U \Delta q^2, \end{aligned} \quad (3.19)$$

onde χ é a eletronegatividade e a segunda derivada é numericamente igual ao U de Hubbard, uma penalização energética para manter dois elétrons com *spins* opostos num mesmo nível eletrônico.

Agora vamos realizar a conexão da flutuação da densidade eletrônica com a flutuação de quantidade de carga. Considere o volume total do sistema v dividido em volumes v_I relacionados para cada átomo I , onde a soma de todos os volumes v_I sobre todos os átomos é igual ao volume total v e $\int_v = \sum_I \int_{v_I}$.

Uma flutuação de quantidade de carga em um átomo I pode ser escrita como

$$\Delta q_I = \int_{v_I} \delta n d^3 r. \quad (3.20)$$

Utilizando a (3.20) é possível decompor a flutuação da densidade eletrônica do sistema como

$$\delta n = \sum_I \Delta q_I \delta n_I. \quad (3.21)$$

Com as equações (3.20) e (3.21) é possível reescrever a equação (3.10). Primeiro para contribuições de $I = J$ (*on-site*)

$$E_{coul}^{(I=J)} = \frac{1}{2} \Delta q_I^2 \int_{v_I} \int_{v_I} \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[n_0]}{\delta n \delta n'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta n \delta n' d^3 r d^3 r'. \quad (3.22)$$

Comparando com a equação (3.19) temos

$$E_{coul}^{(I=J)} = \frac{1}{2} U_I \Delta q_I^2. \quad (3.23)$$

Para termos $I \neq J$ as interações de troca-correlação somem, restando apenas interações eletrostáticas do tipo

$$E_{coul}^{(I \neq J)} = \frac{1}{2} \Delta q_I \Delta q_J \int_{v_I} \int_{v_J} \frac{\delta n_I \delta n'_J}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r'. \quad (3.24)$$

Na equação (3.24) não conhecemos as expressões δn_I e $\delta n'_J$, então se assumirmos simetria esférica uma boa aproximação para essas densidades eletrônicas é uma função do tipo Gaussiana, dada por

$$\delta n_I = \frac{1}{(2\pi\sigma_I^2)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma_I^2}\right), \quad (3.25)$$

onde

$$\sigma = \frac{LMA_I}{\sqrt{8\ln 2}} \quad (3.26)$$

e LMA_I é a largura à meia altura da densidade de cargas do átomo I , a Figura 3.2.a mostra essa aproximação aplicada em um átomo de carbono.

Agora é possível calcular a integral

$$\int_{v_I} \int_{v_J} \frac{\delta n_I \delta n'_J}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' = \frac{erf(C_{IJ} R_{IJ})}{R_{IJ}} = \gamma_{IJ}(R_{IJ}), \quad (3.27)$$

onde

$$C_{IJ} = \sqrt{\frac{4\ln 2}{LMA_I^2 + LMA_J^2}}. \quad (3.28)$$

Na Figura 3.2.b a função γ_{IJ} e uma curva do tipo $1/r$ são plotadas.

Para $R_{IJ} \rightarrow 0$ a curva $\gamma_{IJ} \rightarrow cte.$, uma boa aproximação pois para interações *on-site* a expressão da energia já é conhecida, assim temos:

$$\gamma_{IJ}(R_{IJ}) = \sqrt{\frac{8\ln 2}{\pi}} \frac{1}{LMA_I} \approx U_I. \quad (3.29)$$

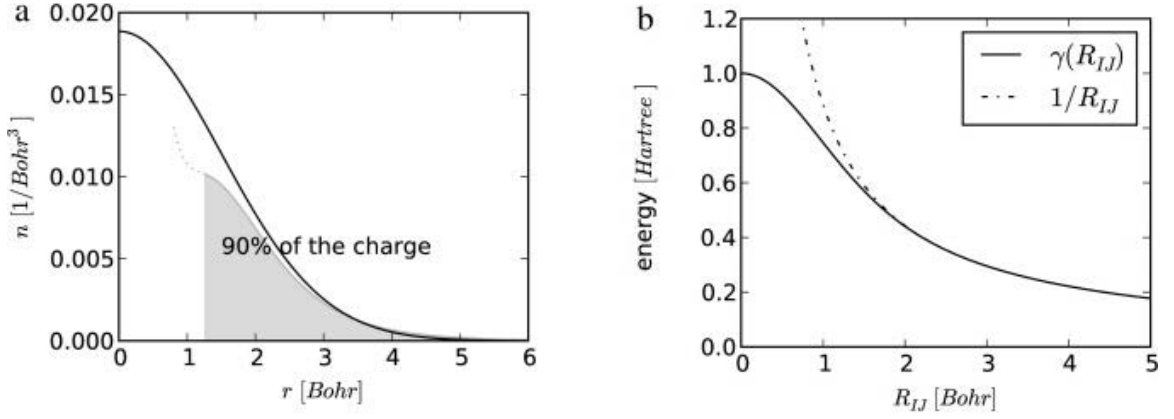


Figura 3.2: **a)** Distribuição da variação na densidade eletrônica em um átomo de Carbono carregado, onde 90 % da variação de carga está contida na área cinza. **b)** Interação do tipo Coulombiana sendo representada pela curva $1/R_{IJ}$ e a curva de aproximação para densidades eletrônicas esfericamente simétricas, função γ . Figura adaptada de [9]

Desta forma

$$LMA_I \approx \frac{1.329}{U_I}. \quad (3.30)$$

Agora todos os elementos do termo de energia Coulombiana E_{coul} estão definidos, a expressão final é

$$E_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{IJ} \gamma_{IJ}(R_{IJ}) \Delta q_I \Delta q_J, \quad (3.31)$$

onde

$$\gamma_{IJ}(R_{IJ}) = \begin{cases} U_I, & I = J \\ \frac{\text{erf}(C_{IJ} R_{IJ})}{R_{IJ}}, & I \neq J \end{cases} \quad (3.32)$$

3.3 Energia Repulsiva

Na equação (3.11) estão os termos de interação íon-íon, que a pequenas distâncias atômicas são termos repulsivos e também as interações do potencial de troca-correlação, ambos objetos complicados. Então, assim como no DFT, onde os potenciais de troca-correlação são aproximados por funções simples, no DFTB a energia de repulsão também é aproximada por um único potencial do tipo

$$E_{rep} = \sum_{I < J} V_{rep}^{IJ}(R_{IJ}), \quad (3.33)$$

onde para cada par de átomos I e J existe uma função repulsiva V_{rep}^{IJ} , que depende no número atômico dos pares e da distância relativa do par. O potencial V_{rep}^{IJ} é encontrado a partir do ajuste de cálculos teóricos, essa discussão teórica será realizada nos últimos dois bimestres do projeto junto com o transporte eletrônico.

Assim temos todos os termos definidos para a expressão da energia do sistema.

3.4 Elementos de Matriz

Nesta seção é discutido como calcular os elementos de matriz $S_{\mu\nu}$, bem como a definição de pseudo-átomo.

3.4.1 O pseudo-átomo

Os orbitais que compõem os autoestados podem ser escritos como um produto dos harmônicos esféricos, descrevendo a parte angular e uma parte radial como

$$\varphi_\mu(\mathbf{r}) = R(r)\tilde{Y}_\mu(\theta, \phi). \quad (3.34)$$

Estes orbitais devem descrever muito bem as ligações do sistema, mas há um problema com átomos livres, seu orbital é muito **grande** podendo trazer problemas numéricos. Para contornar esse problema é adicionado ao hamiltoniano um potencial de confinamento, $V_{conf}(r)$, que pode estar centrado em um pseudo-átomo. Esse orbital deve ter simetria esférica para conseguir compactar o orbital do átomo livre, uma boa aproximação é da forma

$$V_{conf}(r) = \left(\frac{r}{r_0}\right)^2, \quad (3.35)$$

onde r_0 é um parâmetro a ser encontrado via parametrização e sua obtenção será discutida nos últimos meses de projeto. Com esse potencial bem definido calcula-se o pseudo-átomo com o DFT, assim encontramos a parte radial dos orbitais que compõem a base.

3.4.2 Elementos da Matriz de *overlap*

Utilizando o pseudo-átomo podemos calcular os elementos de matriz da matriz de overlap

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu(\mathbf{r})^* \varphi_\nu(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.36)$$

O cálculo dessas integrais é feito a partir das transformações de Slater-Koster para diminuir o custo computacional. Considere dois orbitais do tipo p_x , centrados em dois pseudo-átomos diferentes, devemos calcular a seguinte integral

$$S_{xx} = \int p_x(\mathbf{r}) p_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3r. \quad (3.37)$$

O orbital $p_x(\mathbf{r})$ está na origem e o orbital $p_x(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ está a uma distância $\mathbf{R}$ do primeiro, a Figura 3.3.a representa essa configuração.

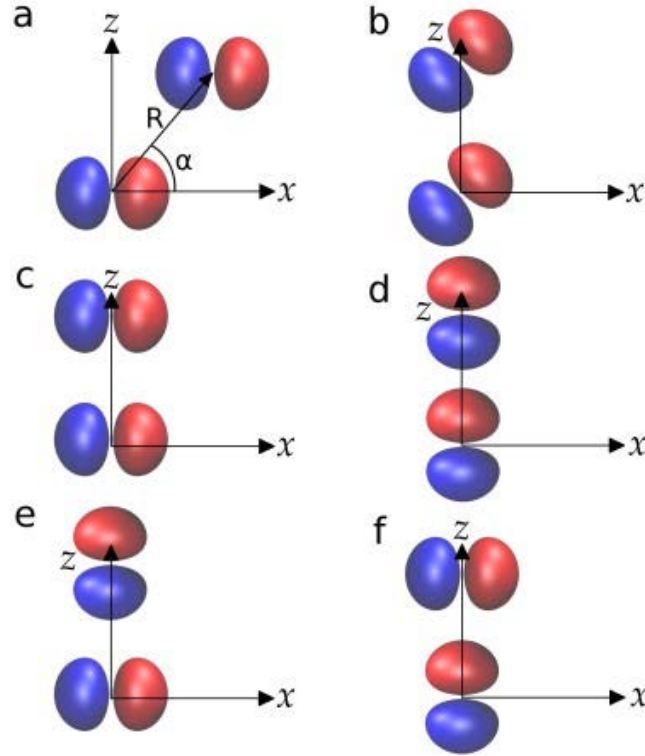


Figura 3.3: Ilustração do cálculo da integral de *overlap* S_{xx} . **a)** Configuração dos orbital p_x . **b)** Rotação do sistema de coordenadas em um ângulo α . **c), d), e) e f)** Decomposição dos orbitais como combinação linear, onde **c)** e **d)** são as integrais $S(pp\pi)$ e $S(pp\sigma)$, já **e)** e **f)** resultam em integrais nulas. Figura adaptada de [9]

Vamos rotacionar o sistema de coordenadas em α de forma que os orbitais fiquem paralelos ao eixo z , assim podem ser expressos como combinação linear de orbitais p_x e p_z , na forma $p_x \rightarrow p_x \sin \alpha + p_z \cos \alpha$, como mostram as Figuras 3.3.c,d,e,f. A integral de *overlap* pode ser expressa como:

$$S_{xx} = \int p_x(\mathbf{r})p_x(\mathbf{r}-R) \cdot \sin^2 \alpha d^3r \quad 3.3.c$$

$$+ \int p_z(\mathbf{r})p_z(\mathbf{r}-R) \cdot \cos^2 \alpha d^3r \quad 3.3.d$$

$$+ \int p_x(\mathbf{r})p_z(\mathbf{r}-R) \cdot \cos \alpha \cdot \sin \alpha d^3r \quad 3.3.e$$

$$+ \int p_z(\mathbf{r})p_x(\mathbf{r}-R) \cdot \cos \alpha \cdot \sin \alpha d^3r. \quad 3.3.f$$

As duas últimas integrais são numericamente iguais a zero, pois os orbitais que são ortogonais. Chamando $\cos\alpha \rightarrow x$, temos

$$S_{xx} = (1 - x^2) \int p_x(\mathbf{r})p_x(\mathbf{r} - R)d^3r + x^2 \int p_z(\mathbf{r})p_z(\mathbf{r} - R)d^3r. \quad (3.38)$$

As integrais

$$S(pp\pi) = \int p_x(\mathbf{r})p_x(\mathbf{r} - R)d^3r \text{ e}$$

$$S(pp\sigma) = \int p_z(\mathbf{r})p_z(\mathbf{r} - R)d^3r,$$

são chamadas de integrais de Slater-Koster (SK) e a equação (3.38) é chamada de transformação de Slater-Koster. Então para qualquer par de orbitais p com distância R reduzimos todas as integrais entre esses pares para apenas duas, realizando esse procedimento para os subcamadas s, p e d encontramos 10 integrais SK do tipo $dd\sigma$, $dd\pi$, $dd\delta$, $pd\sigma$, $pd\pi$, $pd\delta$, $pp\sigma$, $sd\sigma$, $sp\sigma$ e $ss\sigma$, onde os últimos símbolos são referentes ao momento angular.

Agora, podemos encontrar o elemento de matriz

$$S_{\mu\nu} = \sum_{\tau} c_{\tau} S_{\mu\nu}(\tau), \quad (3.39)$$

onde τ identifica o rótulo das integrais SK, c_{τ} é um coeficiente que depende apenas da direção relativa entre todos os orbitais que compõem $S_{\mu\nu}$. Ou seja, $S_{\mu\nu}(\tau)$ depende apenas de R e c_{τ} depende dos ângulos θ e ϕ .

Vamos encontrar as integrais $S_{\mu\nu}(\tau)$, através da expressão

$$S_{\mu\nu}(\tau) = \langle \varphi_{\mu\tau_1} | \varphi_{\nu\tau_2} \rangle. \quad (3.40)$$

Os orbitais podem ser escritos como

$$\varphi_{\mu\tau_1}(\mathbf{r}) = R_{\mu}(r_1)\hat{Y}_{\tau_1}(\theta_1, \phi_1) = R_{\mu}(r_1)\Theta_{\tau_1}(\theta_1)\Phi_{\tau_1}(\phi_1), \quad (3.41)$$

$$\varphi_{\nu\tau_2}(\mathbf{r}) = R_{\nu}(r_2)\hat{Y}_{\tau_2}(\theta_2, \phi_2) = R_{\nu}(r_2)\Theta_{\tau_2}(\theta_2)\Phi_{\tau_2}(\phi_2), \quad (3.42)$$

onde $R(r)$ é a parte radial e $\hat{Y}(\theta, \phi)$ é a parte angular e depende das integrais SK de τ , também são funções conhecidas [9]. Escolhendo φ_{μ} na origem e φ_{ν} em $R\hat{z}$, a integral SK é

$$S_{\mu\nu}(\tau) = \int [R_{\mu}(r_1)\Theta_{\tau_1}(\theta_1)\Phi_{\tau_1}(\phi_1)] \cdot [R_{\nu}(r_2)\Theta_{\tau_2}(\theta_2)\Phi_{\tau_2}(\phi_2)]d^3r, \quad (3.43)$$

onde $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}$ e $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1 - R$

o termo entre colchetes é uma expressão analítica. A expressão final do elemento de matriz é então escrita como

$$S_{\mu\nu} = \int \int dz \rho d\rho R_{\mu}(r_1)R_{\nu}(r_2)f(\theta_1, \theta_2), \quad (3.44)$$

que é uma integral dupla e precisa ser integrada numericamente.

Capítulo 4

Resultados

Utilizamos o *DFTB+* [7] como ferramenta para implementar a aproximação DFTB, é um software gratuito, distribuído sob a licença *GNU Lesser General Public License*[11] que conta com a contribuição de vários grupos de pesquisa para seu desenvolvimento. Pode ser até duas ordens de grandeza mais rápido que cálculos *ab initio*, além de possuir ferramentas como *waveplot* implementadas em seu código. Com o *DFTB+* é possível otimizar redes e geometrias, calcular estrutura de bandas, realizar dinâmica molecular (com ensemble canônico, grande canônico e de pressões) e realizar cálculos utilizando a aproximação de três centros (*DFTB3*). Para nossos cálculos utilizamos as parametrizações [12, 13].

Duas estruturas diferentes foram analisadas: o grafeno e o BPC. Para o grafeno tentamos modificar sua estrutura eletrônica com a adsorção de heteroátomos, para o BPC tentamos modificar sua estrutura eletrônica com adsorção de heteroátomos e aplicação uni-axial de strain. Otimizamos as geometrias e vetores da rede, calculamos a estrutura de bandas e analisamos a distribuição dos orbitais cristalinos de fronteira HOCO e LUCO (são orbitais com a mesma energia das bandas de valência e condução). Dividimos este capítulo em três partes, na seção 4.1 discutimos os resultados e os métodos utilizados para a otimização geométrica da rede e o cálculo de estrutura eletrônicas, na seção 4.2 discutimos os resultados da adsorção de heteroátomos nas redes de grafeno e BPC e na seção 4.4 discutimos os resultados da aplicação de strain uni-axial no BPC.

4.1 Redes de Grafeno e BPC

O primeiro passo foi encontrar as células unitárias de cada uma das estruturas, de forma aproximada. O *DFTB+* utiliza arquivos de input com extensão *.hsd*, nesses arquivos podemos importar geometrias de arquivos *.gen*. Para os nossos cálculos os arquivos *.gen* contém as informações geométricas da rede com três informações importantes: o tipo

de material estudado (no nosso caso sólido), a posição em coordenadas cartesianas e o elemento de cada átomo do sistema e os vetores que compõem a célula unitária.

Com os arquivos *.gen* é possível iniciar a otimização geométrica da rede com o *DFTB+*. Nos arquivos de entrada *.hsd* que são reconhecidos pelo *DFTB+* definimos de que modo será realizada a otimização da geometria, no caso foi através do gradiente conjugado, então o componente de força máximo será um critério de parada com o valor de 10^{-4} eV $\text{\AA}^{-1}$, também definimos que os vetores que compõem a rede serão otimizados. Definimos as opções do Hamiltoniano, como a ativação do ciclo de autoconsistência e sua tolerância (em todas as simulações a tolerância foi de 10^{-5}), definimos o momento angular máximo de cada átomo, o método de ocupação dos elétrons (no caso escolhemos o tipo *Fermi*, então além de decidir qual a temperatura de preenchimento do sistema utilizamos o ensemble canônico).

As redes bidimensionais obtidas após a otimização geométrica dos materiais estudados, assim como suas respectivas células unitárias, estão representadas na Figura 4.1, construída com o auxílio do software VMD[14].

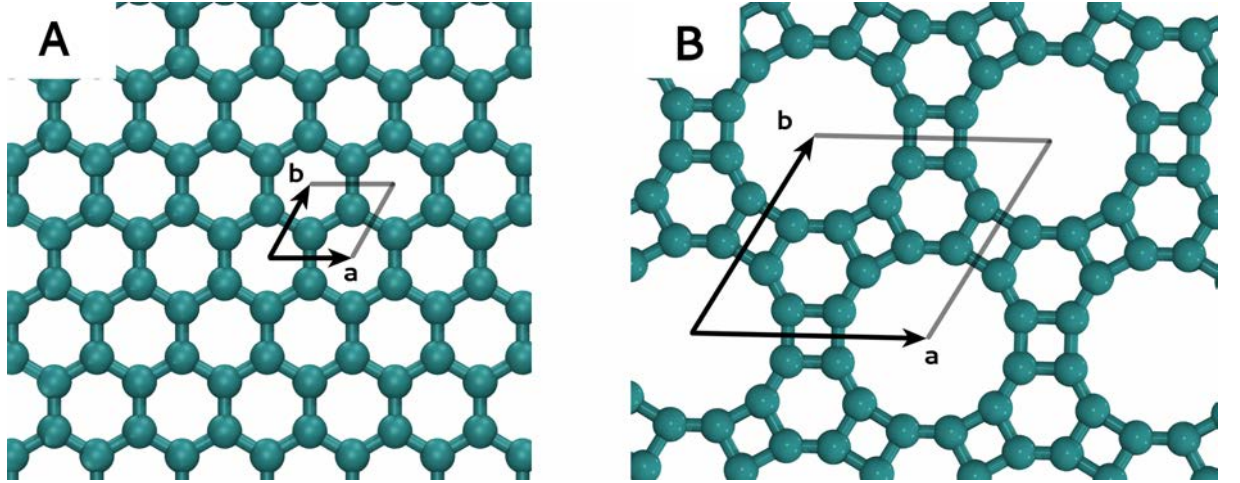


Figura 4.1: Estruturas cristalinas consideradas inicialmente, onde as esferas azuis representam átomos de carbono. Os vetores **a** e **b** de cada figura representam os vetores primitivos de cada rede, com ângulo relativo de aproximadamente 60° em todas as estruturas. **A** - Grafeno, com dois átomos compondo a célula unitária. **B** - BPC com 12 átomos compondo a célula unitária.

Nas duas estruturas a simetria hexagonal é preservada, assim como a proporção dos vetores que compõem a rede, a Tabela 4.1 mostra os resultados encontrados.

Os resultados obtidos pela aproximação DFTB da otimização das redes estão de acordo com resultados *ab initio* [4]. Após a otimização da rede calculamos a densidade de estados, as estruturas de bandas e analisamos os orbitais cristalinos das redes.

Com os dados obtidos da otimização da rede podemos calcular a estrutura de ban-

Tabela 4.1: Parâmetros de rede

Grafeno		BPC	
Parâmetro	Tamanho (Å)	Parâmetro	Tamanho (Å)
a	2,47	a	6,78 Å
b	2,47	b	6,78 Å

das com outro arquivo de input, onde os arquivos de saída contendo a geometria e a distribuição de cargas são importados. Para o cálculo de estrutura de bandas definimos para o *DFTB+* quais os pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin, indicando apenas um ponto se houver quaisquer outros pontos relacionados a ele por uma operação de inversão, em coordenadas fracionais. O grafeno e o BPC possuem simetria hexagonal, os pontos $\Gamma = (0,0)$, $K = (2/3, 1/3)$ e $M = (1/2, 0)$ são os pontos de alta simetria. A Figura ?? mostra a primeira zona de Brillouin de uma rede hexagonal, os pontos de alta simetria e o caminho que será calculada a estrutura de bandas

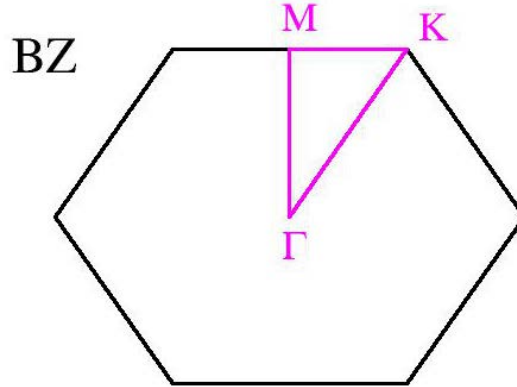


Figura 4.2: Primeira zona de Brillouin de uma rede hexagonal, os pontos Γ , K e M são os pontos de alta simetria, o caminho em rosa representa o caminho escolhido para o cálculo de estrutura de bandas.

Na Figura 4.3 estão representadas as estruturas de bandas acompanhadas de suas respectivas densidades de estados (DOS) para o Grafeno e BPC.

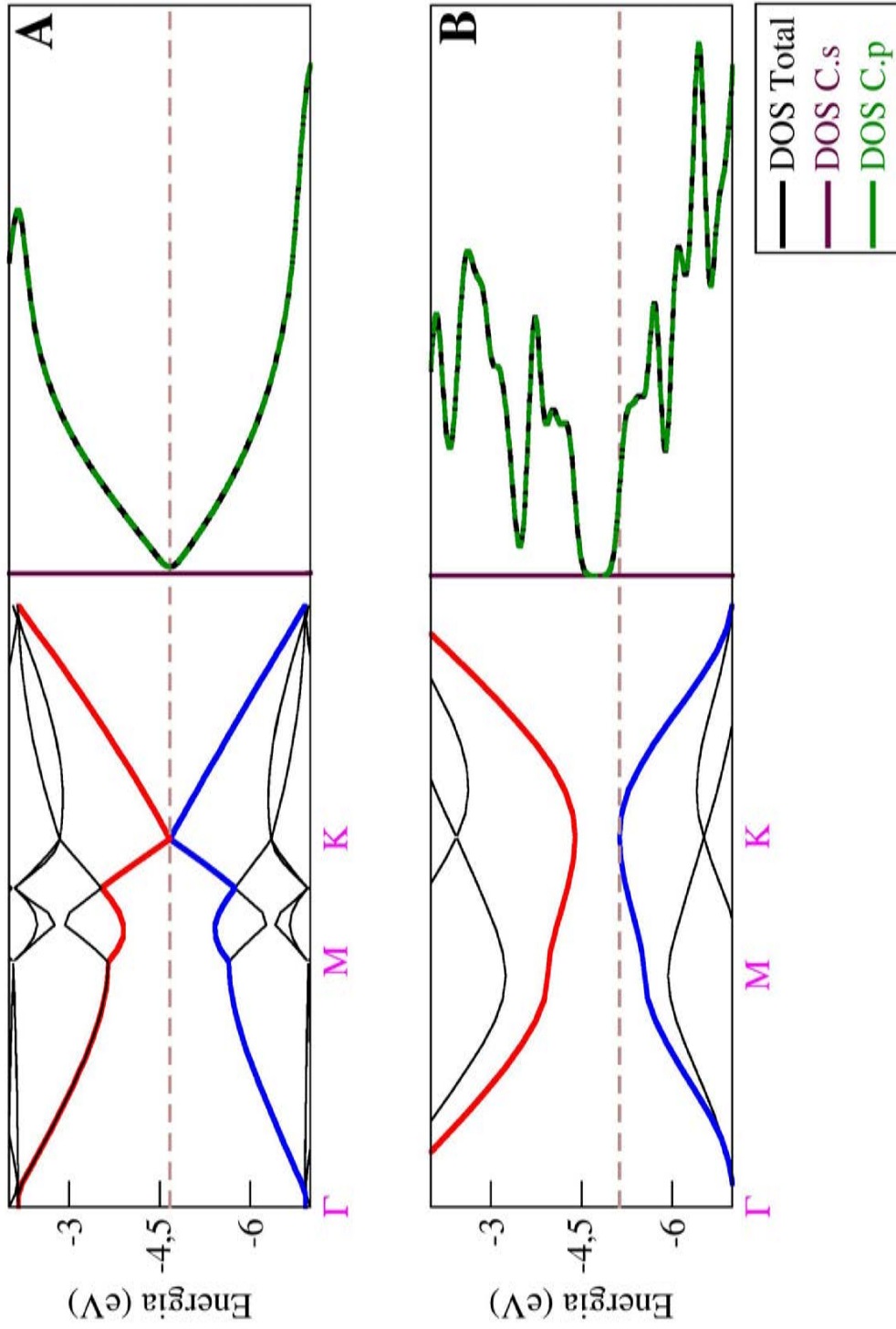


Figura 4.3: Estrutura de bandas (esquerda) e DOS (direita). A linha tracejada marrom é o nível de Fermi. DOS Total é a densidade de estados total, DOS C.s é a densidade de estados parcial da subcamada *s* do elemento carbono e DOS C.p é a densidade de estados parcial da subcamada *p* do elemento carbono. **A** e **B** são as estruturas de bandas e DOS do grafeno e BPC, respectivamente.

No grafeno podemos perceber que existem estados em todo o *range* de energia e a camada de valência e condução de encontram em um único ponto, formando um cone. Assim os elétrons na rede de grafeno possuem massa efetiva quase nula, podendo se mover com quase nenhuma resistência proveniente da rede. Em temperatura ambiente a resistividade do grafeno é ainda mais baixa que a liga de prata, entretanto como não existe um *gap* de energia no grafeno sua aplicação em transistores e diodos é um limitante, já que esses materiais possuem como base materiais semi-condutores.

No BPC há um *gap* de 0,8 eV e bandas (de valência e condução) com inclinações menores que o grafeno. A massa efetiva dos elétrons é de $0,44 \times m_e$ e a massa efetiva dos buracos é de $0,46 \times m_e$. Assim, podemos classifica-lo como um material semi-condutor que possui uma boa mobilidade para os elétrons da rede, um grande potencial para aplicação em transistores e diodos.

Calculamos também os orbitais de fronteira para inferir mais características de nossos materiais. Foram calculados os orbitais cristalinos de maior energia ocupados (HOCO) e os orbitais cristalinos de menor energia desocupados (LUCO), para realizar esses cálculos utilizamos como arquivos de entrada os resultados das distribuições de cargas e os dados geométricos dos cálculos de otimização. A Figura 4.4 mostra nossos resultados.

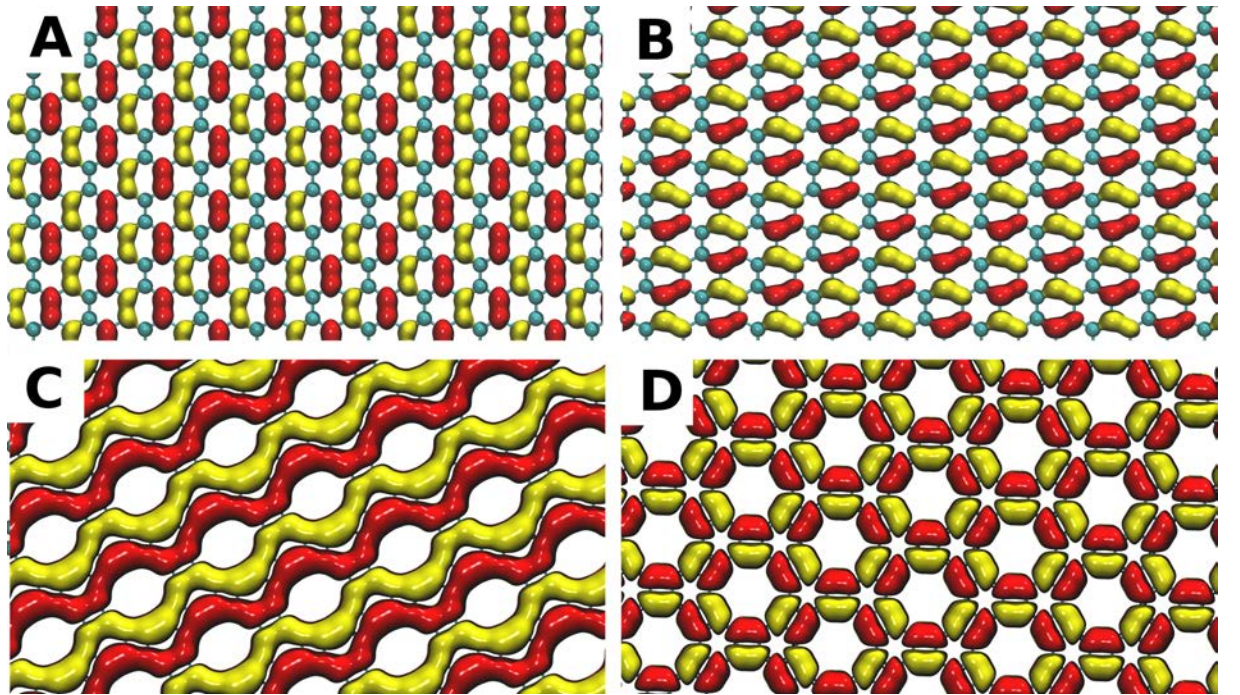


Figura 4.4: Representação dos orbitais de fronteira das redes de grafeno e BPC. as Figuras da esquerda (**A** e **B**) representam os orbitais cristalinos de maior energia ocupados (HOCO) e as Figuras da direita (**C** e **D**) representam os orbitais cristalinos de menor energia não ocupados (LUCO). As Figuras **A** e **B** representam os orbitais do grafeno e as Figuras **C** e **D** representam os orbitais do BPC.

Para o grafeno percebemos que tanto os HOCO e LUCO estão bem espalhados em toda rede, não há uma separação geométrica entre eles, isso pode indicar uma boa mobilidade eletrônica em toda rede. Os orbitais de fronteira do BPC apresentam características similares, mas os HOCO indicam um certo caminho preferencial na direção do vetor $\mathbf{r}$, resultante da soma dos vetores da rede $\mathbf{a} + \mathbf{b}$, podendo indicar um caminho preferencial dos elétrons. Para confirmar esta característica seria necessário cálculos de transporte eletrônico, que não serão discutidos nesse trabalho. Para o BPC também podemos inferir que os elétrons não transitam dentro dos poros, pois não há orbitais ali presentes.

4.2 Adsorção de Heteroátomos

Após os cálculos das redes de grafeno e BPC relaxadas e sem impurezas, realizamos os mesmos cálculos agora com heteroátomos adsorvidos. Escolhemos o Hidrogênio, por ser um elemento altamente reativo que deve se ligar quimicamente com a rede e o Cobalto por ser um metal de transição e poder apresentar características magnéticas, por essas características acreditamos que os elementos citados tragam resultados interessantes.

Para compor a rede utilizamos uma supercélula 4x4x1, inicialmente com átomos de Hidrogênio e Cobalto a uma distância de 1,6 Å do centro geométrico da supercélula, colocados separadamente. As Figuras 4.5 e 4.6 mostram os resultados para otimização geométrica.

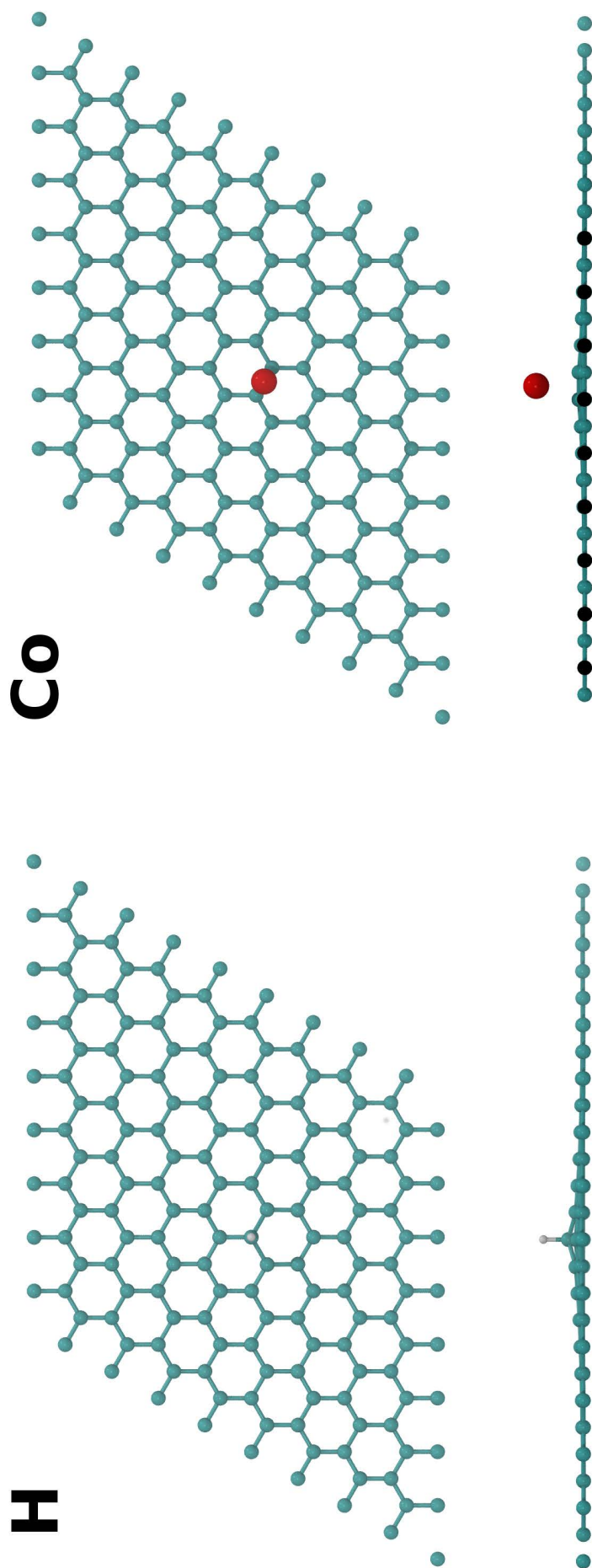


Figura 4.5: Otimização geométrica da rede de grafeno com átomos de Hidrogênio e Cobalto adsorvidos. As esferas azuis representam os elementos de Carbono, a branca o Hidrogênio e a vermelha o Cobalto.

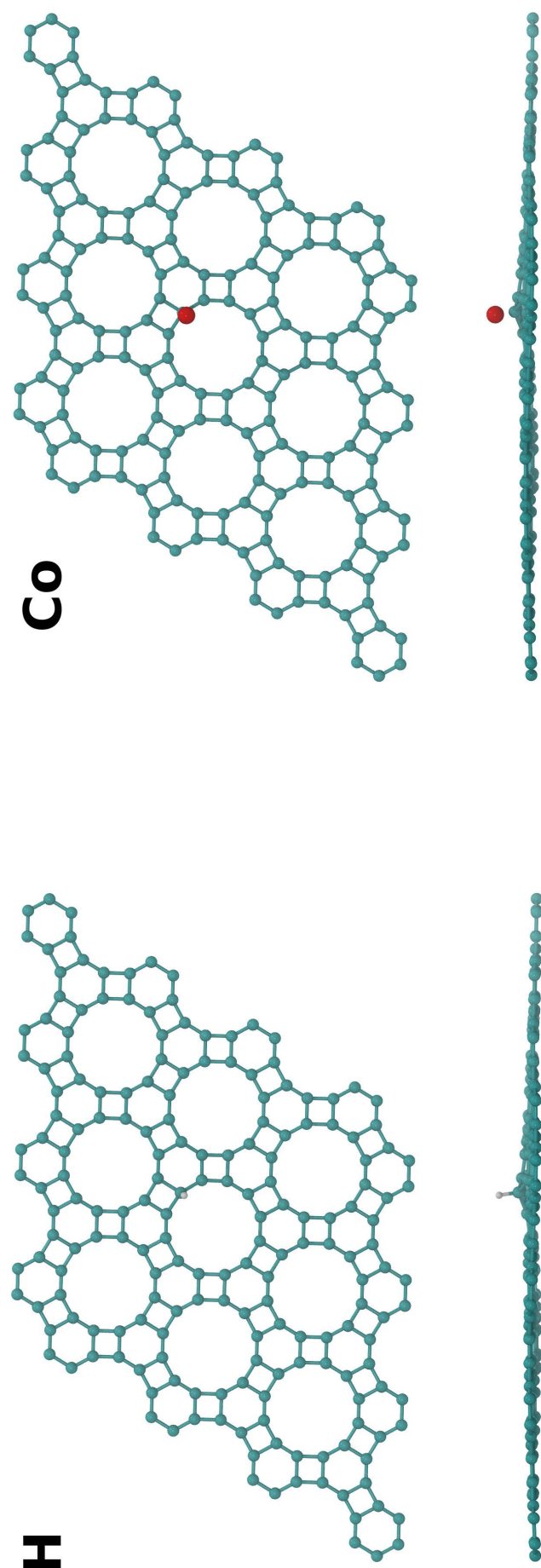


Figura 4.6: Otimização geométrica da rede de BPC com átomos de Hidrogênio e Cobalto adsorvidos. As esferas azuis representam os elementos de Carbono, a branca o Hidrogênio e a vermelha o Cobalto.

Tabela 4.2: Distâncias hetroátomos-rede

Grafeno		BPC	
Heteroátomo	Altura	Heteroátomo	Altura
H	1,68 Å	H	2,08 Å
Co	2,12 Å	Co	1,08 Å

Os heteroátomos de Hidrogênio se ligaram quimicamente com as redes de grafeno e BPC, já os heteroátomos de Cobalto ficaram adsorvidos fisicamente, apenas interações de Van der Waals prendem esses átomos na rede. A Tabela 4.2 mostra a distância dos heteroátomos ao plano da rede.

No grafeno a ligação Hidrogênio-Carbono tem uma distância de 1,15 Å, já no BPC a distância é de 1,13 Å, pela Tabela 4.2 a distância Hidrogênio-rede do grafeno é 1,68 Å e a do BPC é de 2,08 Å. Neste caso há uma relação inversa entre o tamanho da ligação e a distância entre o átomo e a rede, isto acontece porque a interação entre o Hidrogênio e o BPC causa mais deformação na rede que a interação Hidrogênio-grafeno, para realizar o cálculo foi tomada uma média entre a altura dos átomos que compõe a rede e a altura do heteroátomo, isso significa que na média os átomos da rede de BPC estão em um plano mais baixo que os átomos do grafeno em relação ao heteroátomo de hidrogênio. Assim como o Hidrogênio, o Cobalto também causa mais deformações na rede do BPC, entretanto as deformações são grandes o suficiente para que na média o plano dos átomos da rede de fiquem mais próximos do Cobalto, em comparação ao grafeno.

Com os dados geométricos coletados, calculamos as estruturas de bandas das redes com os heteroátomos adsorvidos. A Figura 4.7 mostra nossos resultados.

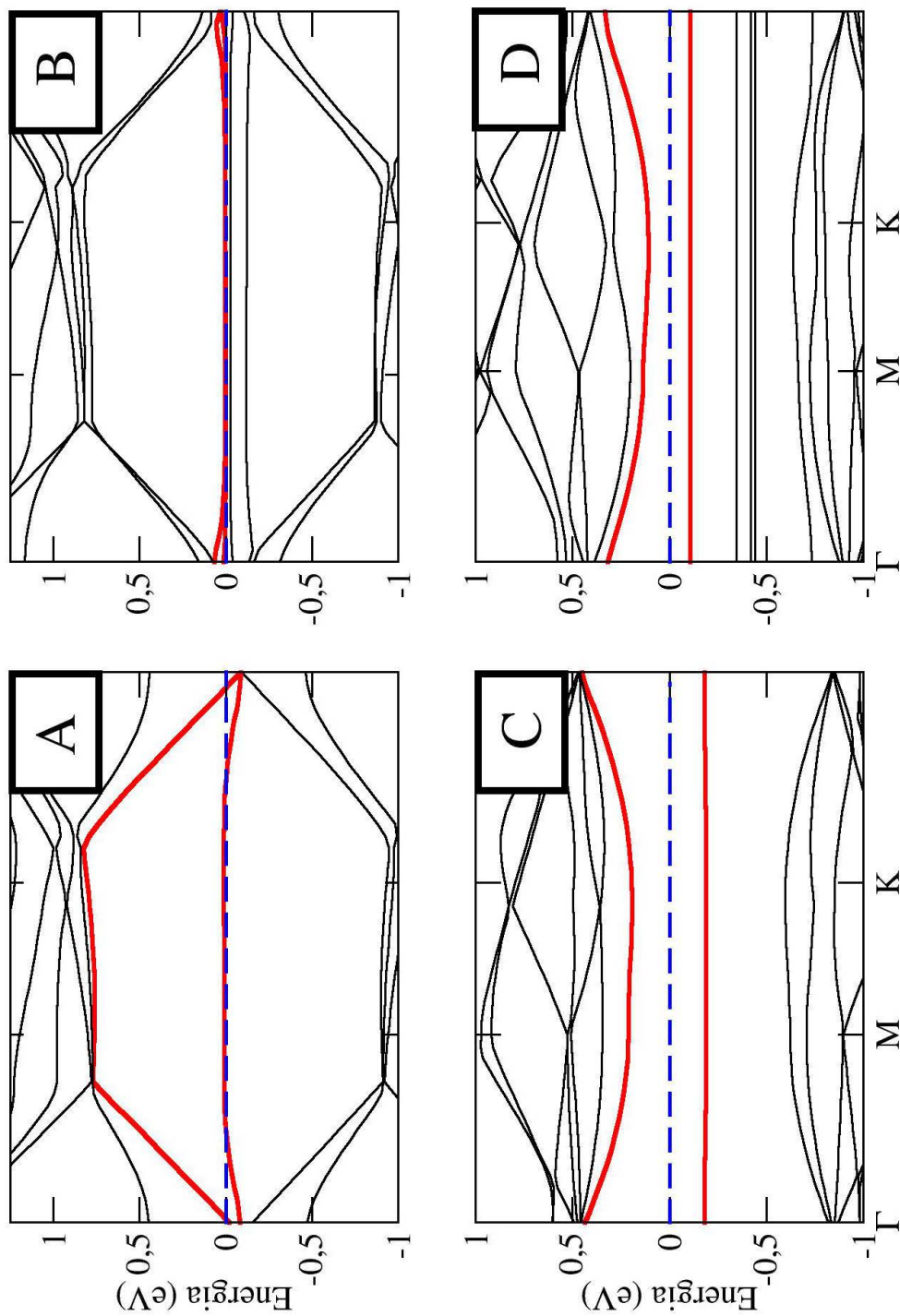


Figura 4.7: Estrutura de bandas do grafeno e BPC com adsorção de heteroátomos. As linhas vermelhas representam as bandas de valência e condução, a linha tracejada azul representa o nível de Fermi. Estrutura de bandas do grafeno com adsorção de **A** - Hidrogênio e **B** - Cobalto, estrutura de bandas do BPC com adsorção de **C** - Hidrogênio e **D** - Cobalto.

A adsorção de heteroátomos no grafeno não abriu seu gap de energia, o hidrogênio criou um cone de Dirac no ponto Γ da rede indicando uma alta mobilidade dos elétrons mas pouca mobilidade para os buracos, o que é de se esperar pois como há uma ligação química entre carbono e hidrogênio os buracos sofrem maior perda de mobilidade já que os elétrons sofrem menos com a ação de ligações. O cobalto causa uma grande perda de mobilidade geral, tanto para buracos quanto para elétrons, o que pode significar que ele está atraindo cargas para perto de si, prendendo os elétrons e impedindo que se movam como elétrons livres.

Para o BPC houve uma redução do gap de energia de 0,81 eV para 0,37 eV e 0,21 eV, para o hidrogênio e o cobalto, respectivamente. Mas essa redução ocorre ao custo de perda de mobilidade eletrônica na rede, para o hidrogênio a massa efetiva dos elétrons é de $5,69 \times m_e$ e os buracos com massa efetiva de $152,50 \times m_e$, para o cobalto as massas efetivas foram de $6,35 \times m_e$ e $23,80 \times m_e$, o que pode significar maior facilidade para os elétrons se promoverem e uma grande atração dos elétrons para os heteroátomos. Para confirmar nossos resultados, calculamos os orbitais de fronteira, as Figuras 4.8 e 4.9 mostram nossos resultados.

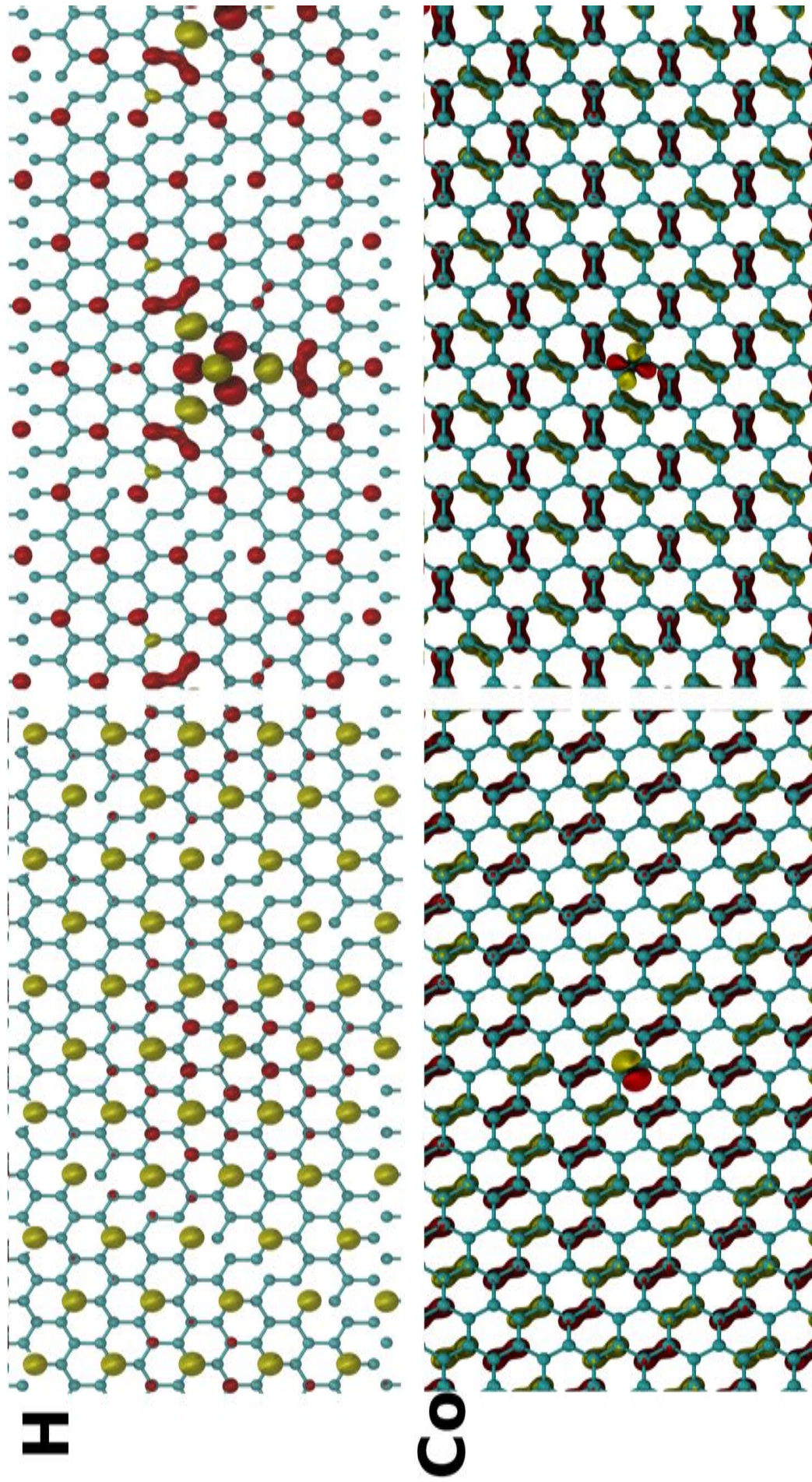


Figura 4.8: Orbitais de fronteira da rede de grafeno com heteroátomos adsorvidos. As figuras a esquerda representam os HCO, as figuras da direita representam os LUCO.

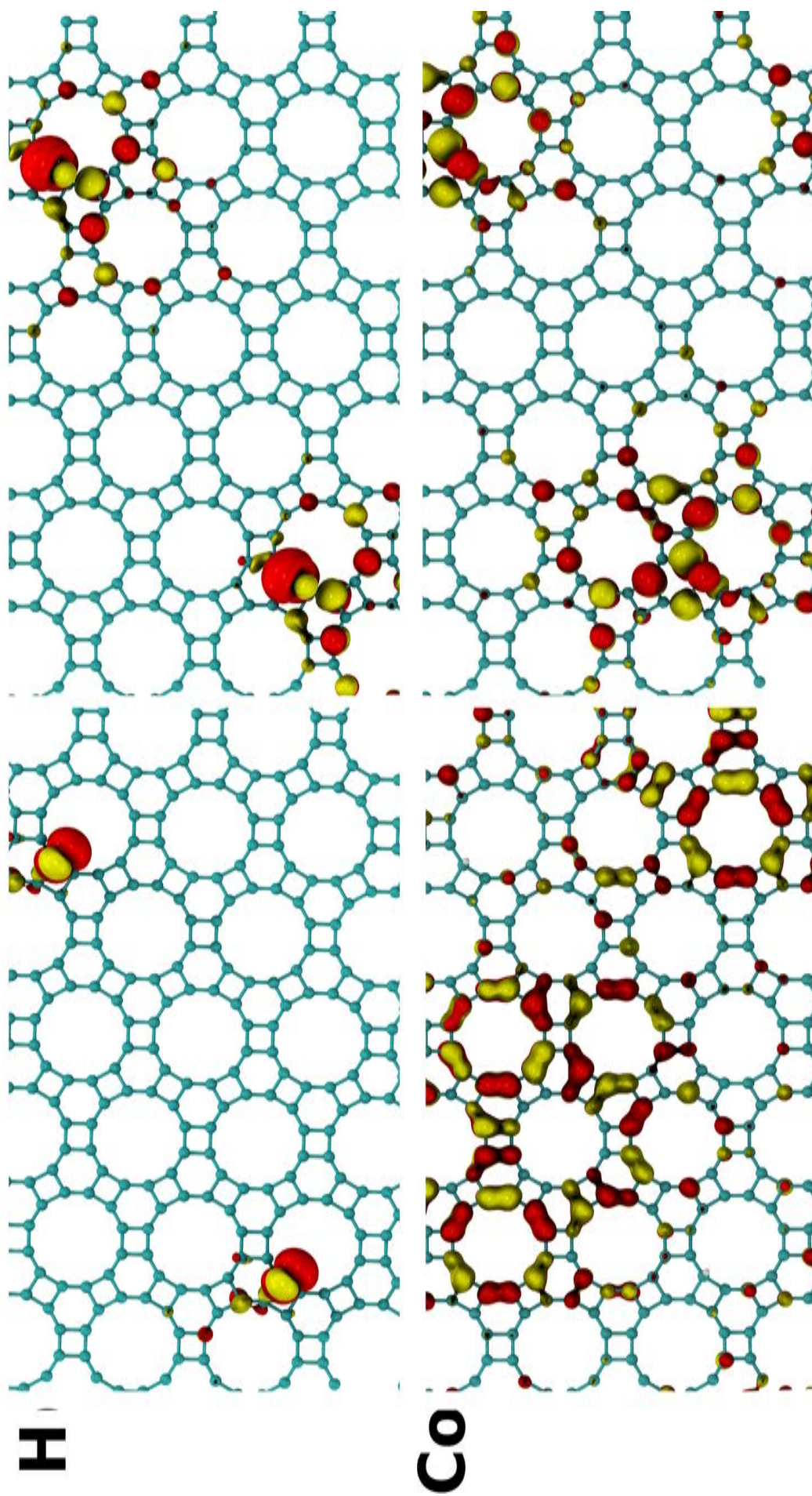


Figura 4.9: Orbitais de fronteira da rede de BPC com heteroátomos adsorvidos. As figuras a esquerda representam os HOCO, as figuras da direita representam os LUCO.

No grafeno ligado com o hidrogênio os orbitais continuam espalhados na rede, concentrados em alguns pontos, principalmente próximos ao hidrogênio, o que pode indicar que as cargas estão presas ao heteroátomo. Com o cobalto os orbitais são bem mais distribuídos e concentrados apenas de um lado da membrana, o que pode indicar uma maior reatividade nesse lado da rede, para verificar esse resultado seria necessário calcular os índices de Fukui, tema não abordado nesse trabalho.

Já o BPC apresenta orbitais bem mais concentrados em torno dos heteroátomos, o que pode indicar uma alta concentração de cargas nessa região. Com os resultados da Figura 4.7 indicando baixa mobilidade eletrônica e os orbitais de fronteira concentrados próximos aos heteroátomos, podemos afirmar que os elétrons estão presos próximos a estes átomos de tal forma que sua promoção nessa região seja facilitada.

4.3 Aplicação uni-axial de strain

Nesta seção utilizamos o strain anisotrópico aplicado de forma uni-axial na direção do vetor **a**, que compõe a célula unitária do BPC. Para cada passo de 1% de strain, calculamos a melhor geometria para cada passo, a estrutura de bandas e os orbitais de fronteira. Os resultados das otimizações geométricas estão na Figura 4.10, em 3 fotos instantâneas até a quebra de ligação química.

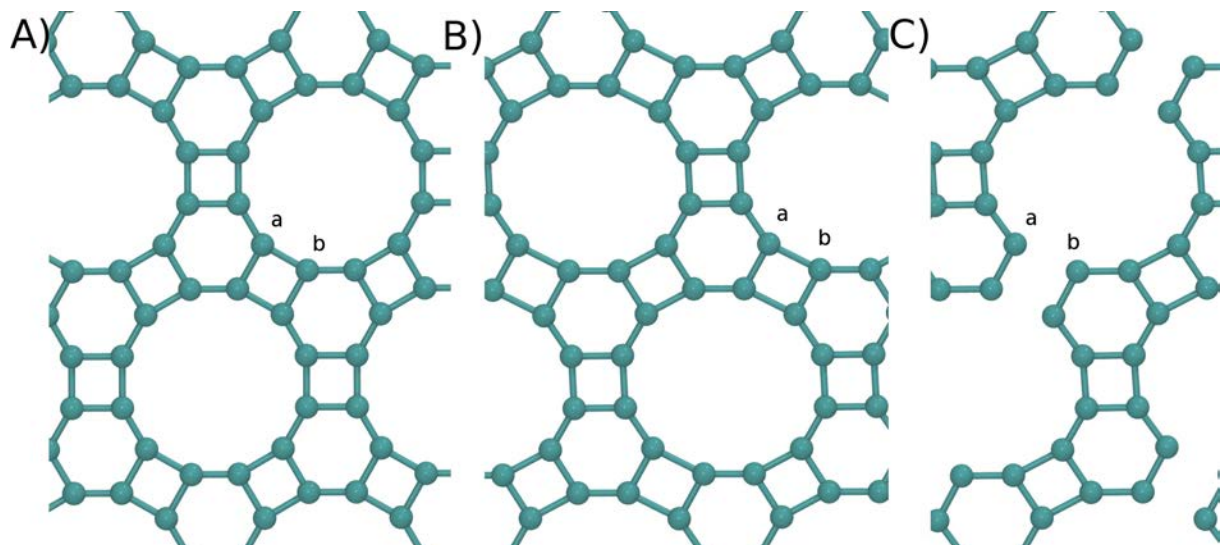


Figura 4.10: Otimização geométrica da rede de BPC sobre aplicação de strain. A) Rede sem aplicação de strain, B) Rede com 5% de strain e C) Rede com 8% de strain.

A rede sofreu maior deformação nas ligações marcadas com as letras a, b. Com distância interatômica de 1,49 Å para 0% de strain, 1,58 Å para 5% de strain e 1,65 Å para 8 %. Para analisarmos quando houve quebra de ligação calculamos a densidade eletrônica na rede, a Figura 4.11 mostra nossos resultados.

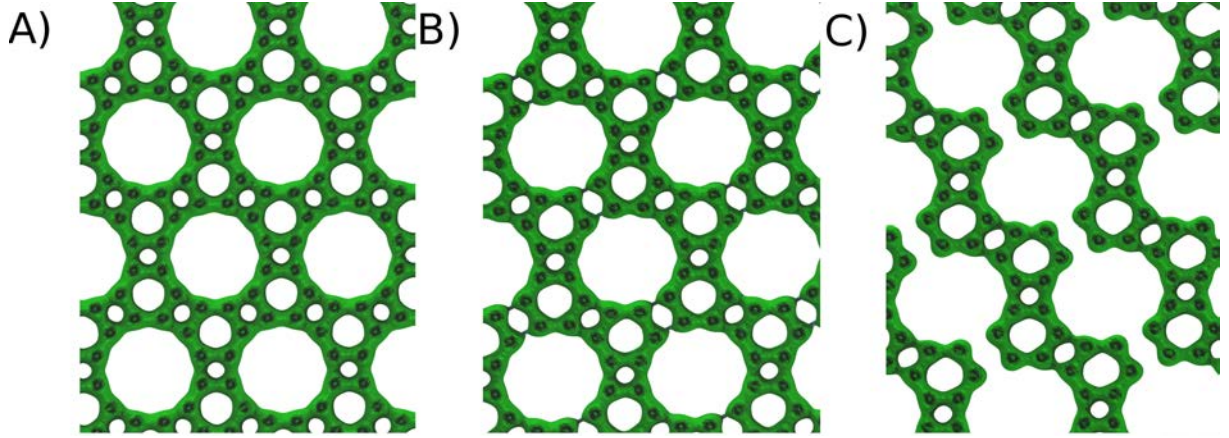


Figura 4.11: Densidade eletrônica para rede de BPC sobre aplicação de: A) 0% de strain, B) 5% de strain e C) 8% de strain.

A rede relaxada de BPC apresenta uma densidade eletrônica bem distribuída em toda rede, mais um indício de uma boa mobilidade eletrônica. Conforme aplicação de strain as ligações a,b são as que mais sofrem com deformações, com 5 % de strain já é possível perceber uma diminuição na densidade eletrônica dessas ligações, indicando que para esse processo são as regiões mais frágeis da rede. Com 8 % não há densidade eletrônica entre os átomos que faziam a ligação a,b, então entre o passo de 7 e 8 % houve a quebra da ligação química, pois o trânsito de elétrons é muito baixo indicando uma barreira de potencial, entretanto a rede ainda continua coesa, o que pode ser influência de interações do tipo de Van der Waals.

Sabendo que com 8 % há a quebra de ligações químicas realizamos os cálculos de estrutura eletrônica até esta marca. Com a deformação do vetor **a** há uma quebra de simetria na primeira zona Brillouin, a Figura 4.12 mostra a primeira zona de Brillouin da rede com uma deformação de 20 % em um vetor da rede real, escolhemos uma deformação grande o suficiente para que seja possível visualizar a perda de simetria da zona e a perda de degenerescências.

O pontos de alta simetria não são os mesmo, uma vez que a primeira zona de Brillouin é um hexágono com deformações. O caminho para descrever a rede no espaço recíproco sem degenerescências passa por 8 pontos de alta simetria, Γ , $K^{1,2,3}$ e $M^{1,2,3}$. Para o cálculo da estrutura de bandas definimos o caminho destacado em rosa, começando e terminando do ponto Γ . A Figura 4.3 mostra nossos resultados.

Com a aplicação de strain, o gap da estrutura abriu de 0.81 eV sem strain para 0.90 eV com 5% de strain e 1,16 eV com 8% de strain, com bandas de valência e condução que indicam uma boa mobilidade eletrônica devido suas curvaturas. Com 5% a massa efetiva dos elétrons e dos buracos foi de $0,48 \times m_e$ e $0,56 \times m_e$, respectivamente, com 8% as massas efetivas foram de $0,59 \times m_e$ e $0,81 \times m_e$. Para analisarmos as variações na

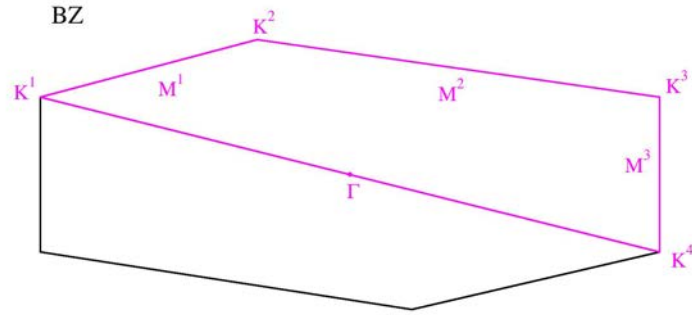


Figura 4.12: Representação geométrica da primeira zona de Brillouin de uma rede hexagonal com um de seus vetores primitivos relativamente 20% maior que o outro.

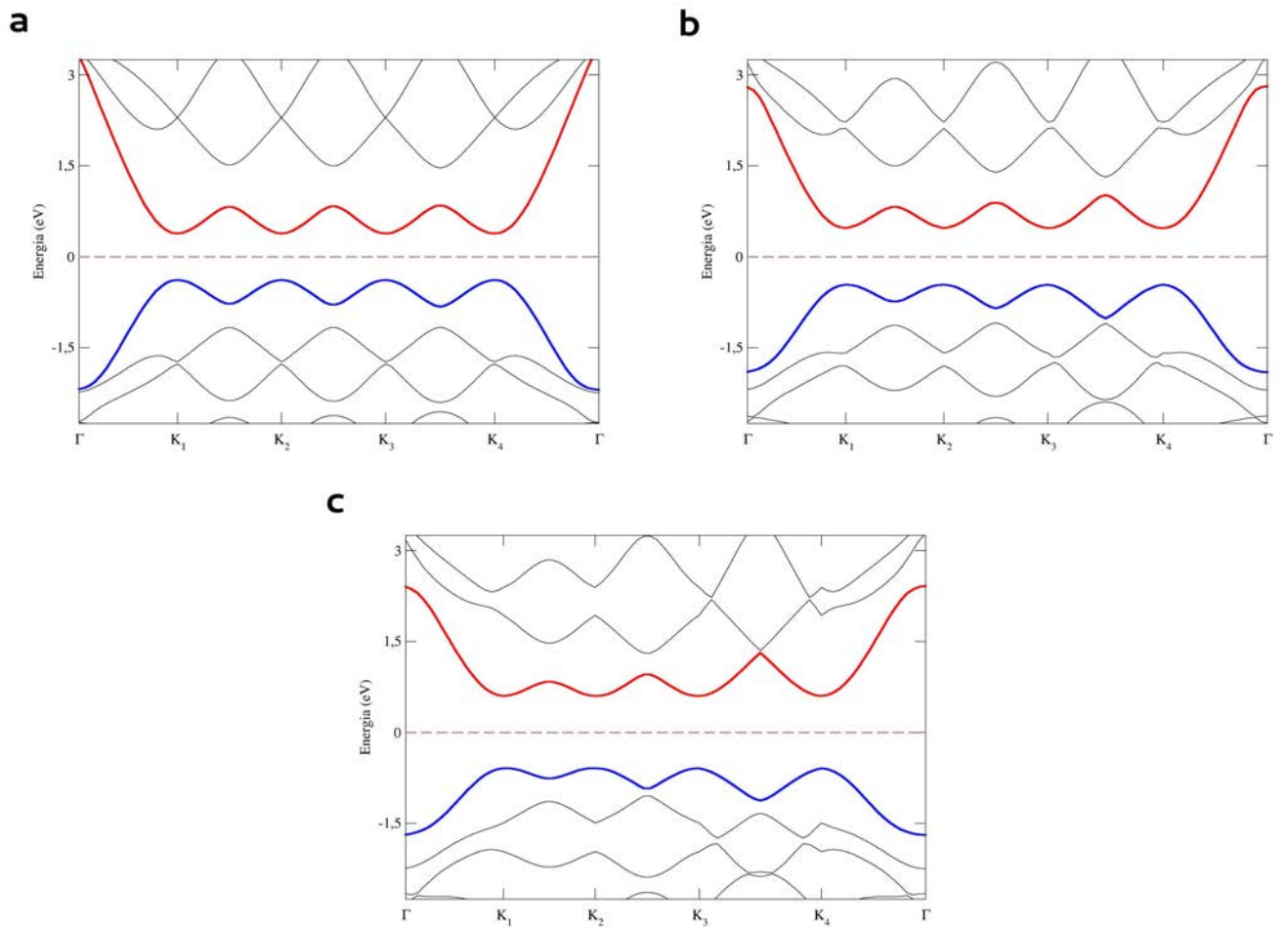


Figura 4.13: Estrutura de bandas do BPC com: a) 0% de strain, b) 5% de strain, c) 8% de strain.

estrutura de bandas plotamos as variações do *band gap* e das massas efetivas dos buracos e elétrons em função das deformações.

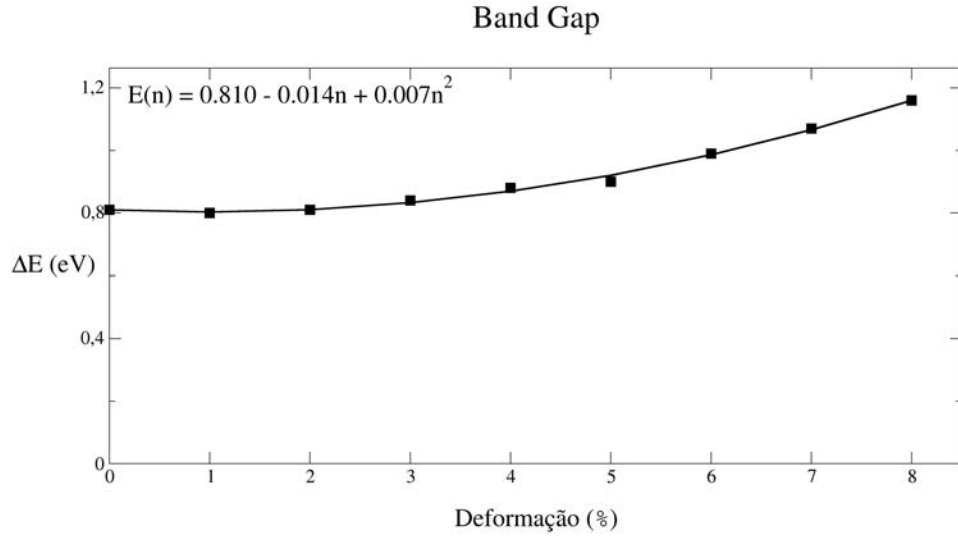


Figura 4.14: Variação do *band gap* em função do strain aplicado. Há um mínimo com 1% de strain com valor de 0,79 *ev*.

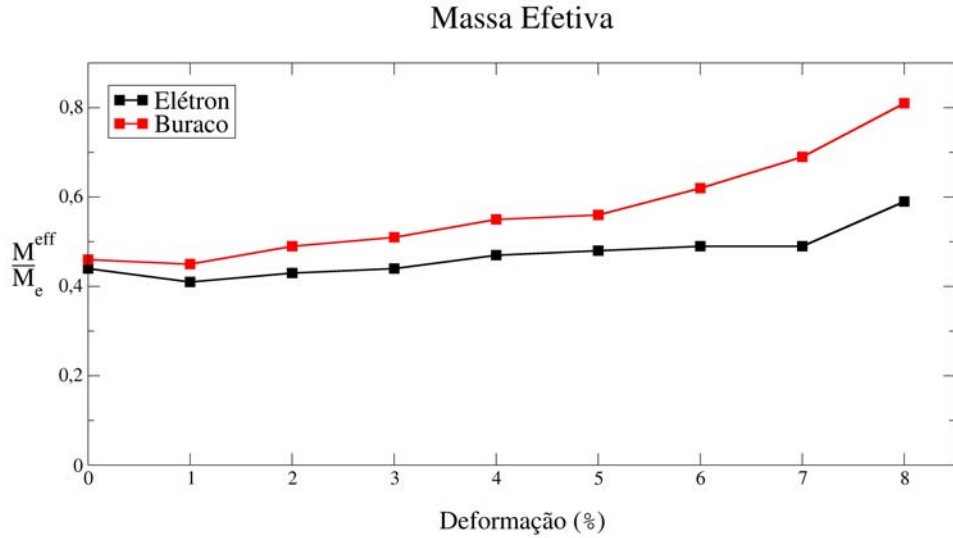


Figura 4.15: Variação das massas efetivas dos elétrons (preto) e dos buracos (vermelho) em função do strain aplicado. Há um mínimo com 1% de strain nos valores de $0,41m_e$ e $0,45m_e$, respectivamente

Novamente, para inferir mais características do material calculamos os orbitais de fronteira na rede. Como mostra a Figura 4.15.

Os orbitais para a rede relaxada, como discutido anteriormente, estão bem distribuídos e indicam boa mobilidade eletrônica. Quanto maior o strain aplicado mais os orbitais ficam concentrados, o que indica uma perda da mobilidade eletrônica, confirmando assim os resultados das estruturas de bandas.

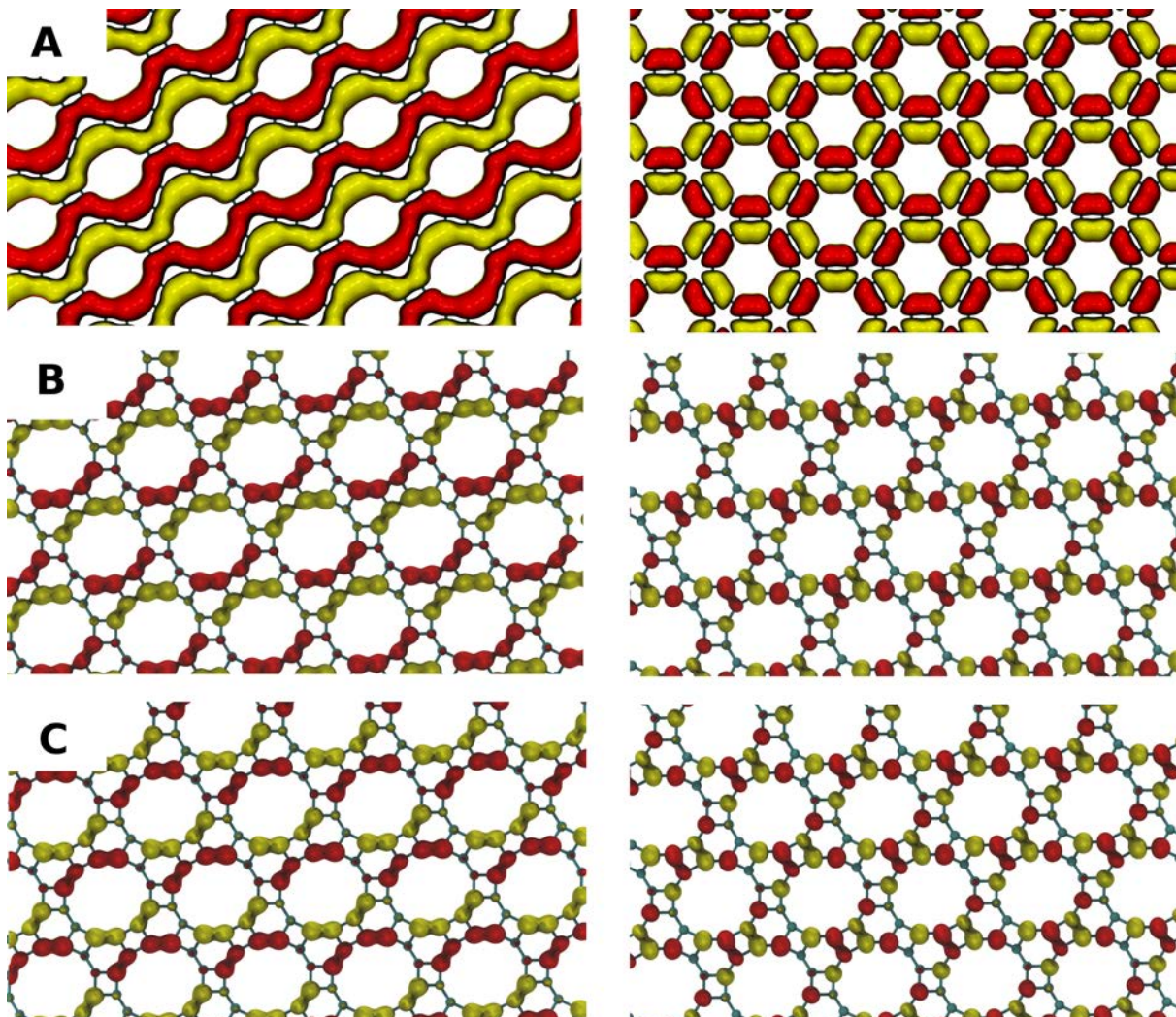


Figura 4.16: Estrutura de bandas do grafeno e BPC com adsorção de heteroátomos. As linhas vermelhas representam as bandas de valência e condução, a linha tracejada azul representa o nível de Fermi. Estrutura de bandas do grafeno com adsorção de **A** - Hidrogênio e **B** - Cobalto, estrutura de bandas do BPC com adsorção de **C** - Hidrogênio e **C** - Cobalto.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho discutimos conceitos de física do estado sólido que são necessários para compreender a teoria básica de estrutura eletrônica. Iniciamos nossa discussão com o método tight binding, junto com conceitos de estrutura de bandas e mobilidade eletrônica. A teoria básica de estrutura eletrônica começou com a DFT, discutindo os teoremas HK e KS e o SCC. Estudamos também a teoria básica da aproximação DFTB, analisando as energias e as aproximação do método. Utilizamos o software *DFTB+*, que é uma implementação do método DFTB.

No estudo de propriedades eletrônicas, nosso interesse foi verificar quais mudanças a adsorção de heteroátomos de cobalto e hidrogênio e a aplicação uniaxial de strain causam na estrutura eletrônica do grafeno e do BPC. A parametrização que utilizamos no *DFTB+* para descrever nossos modelos conseguiu descrever razoavelmente bem as propriedades eletrônicas das redes de grafeno e BPC, quando comparados com métodos *ab initio*, assim esperamos que as descrições com heteroátomos e com strain deve ser razoavelmente boa para a estrutura eletrônica.

Nossos resultados mostraram o cone de Dirac na estrutura de bandas do grafeno e os orbitais p compondo as bordas das bandas de valência e condução. No BPC obtivemos estruturas de bandas com um gap de 0,81 eV (um semi-condutor) com massa efetiva dos elétrons e buracos de $0,44 \times m_e$ e $0,46 \times m_e$, respectivamente, indicando boa mobilidade. Assim como no grafeno, os orbitais p também compõem as bordas das bandas de valência e condução.

Com heteroátomos de hidrogênio e cobalto adsorvidos no grafeno, não conseguimos abrir seu band gap, tornando a rede com características metálicas. Para o BPC houve uma redução de 54 e 74% no band gap devido os átomos de hidrogênio e cobalto, respectivamente, ao custo de perda de mobilidade eletrônica, com a massa efetiva dos elétrons subindo em 1300% e 1400% e a massa efetiva dos buracos subindo para 35000% e 5400%.

Aplicamos strain uni-axial na direção do vetor primitivo **a** da rede de BPC, houve

quebra de ligações químicas entre 7 e 8% de strain aplicado. Com o aumento do strain nossos resultados indicam que há aumento do *band gap* e redução da mobilidade eletrônica, exceto com aplicação de 1% de strain, onde uma melhora na estrutura eletrônica do BPC diminuindo o *band gap* para 0,79 eV e reduzindo as massas efetivas dos elétrons e buracos foi encontrada, indicando uma possível melhora para a aplicabilidade do BPC para diodos e transistores.

Em estudos posteriores, pretendemos aplicar strain na rede de grafeno e calcular a energia de adsorção dos heteroátomos, para completar os resultados do trabalho. Também pretendemos determinar propriedades mecânicas das redes relaxadas, sem heteroátomos adsorvidos e com heteroátomos e strain, como, o coeficiente de Poisson e Módulo de Young.

Bibliografia

- [1] SIMON, S. H. *The Oxford solid state basics*. [S.l.]: OUP Oxford, 2013.
- [2] MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. [S.l.]: Cambridge university press, 2004.
- [3] NETO, e. a. A. C. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009.
- [4] BRUNETTO, G. et al. Nonzero Gap Two-Dimensional Carbon Allotrope from Porous Graphene. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 23, p. 12810–12813, 2012.
- [5] ZHENG, G.; IRLE, S.; MOROKUMA, K. Performance of the dftb method in comparison to dft and semiempirical methods for geometries and energies of c20–c86 fullerene isomers. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 412, n. 1-3, p. 210–216, 2005.
- [6] MOREIRA, E. et al. β -carotene encapsulation into single-walled carbon nanotubes: a theoretical study. *Molecular Simulation*, Taylor & Francis, v. 36, n. 13, p. 1031–1034, 2010.
- [7] ARADI, B.; HOURAHINE, B.; FRAUENHEIM, T. Dftb+, a sparse matrix-based implementation of the dftb method. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, n. 26, p. 5678–5684, 2007.
- [8] PAYNE, M. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, APS, v. 64, n. 4, p. 1045, 1992.
- [9] KOSKINEN, V. M. P. Density-functional tight-binding for beginners. *Computational Materials Science*, v. 47, n. 1, p. 237–253, 2009.
- [10] MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, v. 23, n. 10, p. 1833–1840, 1955.

- [11] Wikipedia contributors. *GNU Lesser General Public License — Wikipedia, The Free Encyclopedia*. 2018. [Online; accessed 8-October-2018]. Disponível em: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=GNU_Lesser_General_Public_License&oldid=847792412.
- [12] ZHENG, G. et al. Parameter calibration of transition-metal elements for the spin-polarized self-consistent-charge density-functional tight-binding (dftb) method: sc, ti, fe, co, and ni. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 3, n. 4, p. 1349–1367, 2007.
- [13] SIECK, A. *Structure and physical properties of silicon clusters and of vacancy clusters in bulk silicon*. Tese (Doutorado) — Paderborn, Univ., 2000.
- [14] HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, v. 14, p. 33–38, 1996.