

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**Estudo teórico da adsorção de dímeros derivados do tiofeno em grafeno**

**GABRIELA NASCIMENTO PEREIRA**

**2019**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo teórico da adsorção de dímeros derivados do tiofeno em grafeno**

**GABRIELA NASCIMENTO PEREIRA**

*Sob a Orientação do Professor*  
**Antônio Marques da Silva Júnior**

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestra em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

Seropédica-RJ

Fevereiro de 2019

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P436e Pereira, Gabriela Nascimento, 1992-  
Estudo teórico da adsorção de dímeros derivados do  
tiofeno em grafeno. / Gabriela Nascimento Pereira. -  
2019.  
95 f.: il.

Orientador: Antônio Marques da Silva Júnior.  
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural  
do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Química,  
2019.

1. Semicondutores. 2. Grafeno. 3. Tiofeno. 4. DFT.  
I. da Silva Júnior, Antônio Marques, 1984-, orient.  
II Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.  
Programa de Pós-Graduação em Química III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**GABRIELA NASCIMENTO PEREIRA**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestra em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 25 / 02 / 2019

---

Antônio Marques da Silva Júnior. Dr. UFRRJ

---

Hélio Ferreira dos Santos. Dr. UFJF

---

Marcio Soares Pereira. Dr. UFRRJ

*À Deus e à minha família,*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, em primeiro lugar, por todo o fôlego, toda a força, todo o suporte e todo amor que tem me dado, sem o qual não estaria aqui.

Aos meus pais Rogério e Débora e à minha irmã Isabela por todo apoio, incentivo, carinho e atenção que me fizeram ser quem eu sou e me auxiliaram nesta jornada. Por todo esforço em dar e buscar o melhor para os seus filhos.

Aos meus avós por todo o carinho e suporte.

Ao Giuliano por todo o apoio e companheirismo, por ter tornado esses dois anos mais fáceis de serem vividos.

Ao Glauco, Felipe e Laís por compartilharem esta experiência comigo, pela amizade e pelos vários momentos de alegria.

Aos demais amigos por todo o apoio e carinho.

Ao meu orientador Antônio por toda ajuda, paciência e por compartilhar tanto conhecimento conosco. Certamente foi um grande aprendizado.

Aos demais professores da Físico-Química da UFRRJ por fazerem parte de minha formação acadêmica e profissional.

Aos professores Lara Kühn Teles e Marcelo Marques do ITA pelo apoio teórico e pela infraestrutura proporcionada para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e ao Programa de Pós-Graduação em Química por todo o suporte.

Ao Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC) /Santos Dumont pela infraestrutura computacional, essencial para a execução deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

*“What is a scientist after all? It is a curious man looking through a keyhole, the keyhole of nature, trying to know what's going on”.*

**(Jacques Yves Cousteau)**

## RESUMO

PEREIRA, Gabriela Nascimento. **Estudo teórico da adsorção de dímeros derivados do tiofeno em grafeno**. 2019. 94p Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

Semicondutores desempenham um importante papel do ponto de vista tecnológico, sendo empregados em diversos dispositivos eletrônicos, como televisores, computadores, celulares, painéis solares, entre outros. Esses semicondutores, em sua maioria, são constituídos por materiais inorgânicos, como o silício e o germânio. Porém, recentemente semicondutores orgânicos têm ganhado atenção neste cenário, permitindo a criação de tecnologias mais baratas e dispositivos flexíveis mecanicamente, o que pode ser encontrado em alguns televisores e celulares já disponíveis no mercado comercial. Em virtude dos materiais funcionais semicondutores inorgânicos e orgânicos apresentarem ambos vantagens e desvantagens, uma outra linha de investigação de muito interesse tem sido a de construção de dispositivos com materiais híbridos inorgânicos-orgânicos, que teria como objetivo principal buscar o sinergismo das características positivas de cada uma destas classes de materiais. A operação desses sistemas híbridos semicondutores em dispositivos eletrônicos ocorre através de processos de adsorção entre esses dois materiais. Inseridos nesse meio encontram-se o grafeno, material inorgânico de grande destaque na literatura, composto por átomos de carbono ligados em uma estrutura hexagonal, e o polímero orgânico poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), composto por anéis de tiofeno, tendo como cadeia lateral um grupo hexil. As características físicas e químicas de ambos conferem a este sistema híbrido grande potencial para aplicação em dispositivos eletrônicos, tornando importante o estudo dos processos a nível molecular de adsorção entre eles. Sendo o tiofeno a base que constitui o P3HT, as adsorções e propriedades do polímero são provenientes principalmente do anel heterocíclico do tiofeno, como consta em literatura. Assim, uma maneira de se investigar este tipo de sistema pode ser dada através de dímeros de tiofeno, empregados com o intuito de mimetizar o comportamento do P3HT. Neste contexto, este trabalho busca avaliar características do processo de adsorção entre o sistema grafeno/dímero de tiofeno, estudando-se a influência de grupos eletrodoadores e eletroretiradores sobre a matéria orgânica, assim como a posição da molécula sobre a superfície de grafeno. Os cálculos empregados são realizados por meio de uma abordagem teórica, utilizando o método da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) na modelagem das geometrias. As características estruturais dos sistemas foram observadas através da avaliação de propriedades geométricas, como a verificação de distâncias de ligação C-C e C-S dos anéis de tiofeno e das distâncias entre a superfície e a molécula adsorvida. Os valores de energia de adsorção obtidos foram baixos, os quais evidenciam um processo de adsorção inteiramente físico. Como técnicas de análise da adsorção e investigação da estrutura eletrônica foram empregadas: a densidade diferencial de carga (DDC), densidade de estados (DOS) e Estrutura de Bandas. Assim, pode-se observar os diferentes comportamentos dos sistemas em relação ao tipo de grupo empregado. A partir dos resultados obtidos nessas análises, pode-se verificar que os sistemas envolvidos apresentam uma interação fraca, principalmente física, sendo governada por interações de Van der Waals. Além disto, não foi observado transferência de carga significativa entre as duas estruturas, ao contrário do que era esperado. Esta característica se manteve apesar da adição de grupos dopantes ao sistema. O presente trabalho ainda pode ser expandido para a investigação de propriedades que não foram exploradas aqui, além de servir como base para outros estudos.

**Palavras-chave:** Semicondutores, grafeno, P3HT, DFT, tiofeno.

## ABSTRACT

PEREIRA, Gabriela Nascimento. **Theoretical study of the adsorption of dimers derived from thiophene on graphene**. 2019. 94p Dissertation (Master Science in Chemistry). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

Semiconductors play an important role from the technological point of view, being employed in several electronic devices, such as televisions, computers, cell phones, solar panels, among others. These semiconductors consist mostly of inorganic materials, such as silicon and germanium. However, recently, organic semiconductors have gained attention in this scenario, allowing the creation of cheaper and more flexible technologies, having application, for example, in televisions and cell phones already available in the commercial market. By the fact that functional inorganic and organic semiconductor materials have both advantages and disadvantages, another line of research of great interest is the construction of devices with hybrid inorganic-organic materials, having as a main goal the search of synergism of the positive characteristics of each of these classes of materials. The operation of these semiconductor hybrid systems in electronic devices occurs through adsorption processes between these two materials. Among this context, it's found the graphene, an inorganic material of great importance in the literature, that is composed of carbon atoms connected in a hexagonal structure, and the poly (3-hexylthiophene) (P3HT) organic polymer, composed of thiophene rings, having as side chain a hexyl group. The physical and chemical characteristics of both give this hybrid system great potential for application in electronic devices, making important the study of the processes at the molecular level of adsorption between them. Since thiophene is the base that constitutes P3HT, the adsorptions and properties of the polymer come mainly from the heterocyclic ring of thiophene, as reported in the literature. Thus, one way to investigate this type of system can be obtained by thiophene dimers, used to mimic the behavior of P3HT. In this context, this work aims to evaluate the characteristics of the adsorption process between the graphene / thiophene dimer system, studying the influence of donors and withdrawing groups on the organic matter, as well as the position of the molecule on the graphene surface. The calculations are performed using a theoretical approach using the Density Functional Theory (DFT) method in geometry modeling. The structural characteristics of the systems were observed through the evaluation of geometric properties, such as the verification of the C-C and C-S bond distances of the thiophene rings and the distances between the surface and the adsorbed molecule. The adsorption energy values obtained were low, which shows a quite physical adsorption process. As techniques of adsorption, analysis and investigation of the electronic structure were used: differential charge density (DDC), density of states (DOS) and Band Structure. Thus, the different behaviors of the systems in relation to the type of group used can be observed. From the results obtained in these analyzes, it can be verified that the systems involved present a weak interaction, basically physical, being governed by Van der Waals interactions. Furthermore, no significant charge transfer between the two structures was observed, in contrast to what was expected. This characteristic was maintained despite the addition of dopant groups to the system. The present work can still be expanded to investigate properties that have not been explored here, and serve as a basis for further studies.

**Keywords:** Semiconductors, graphene, P3HT, DFT, thiophene.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Formação de bandas de energia em sólidos. ....	16
<b>Figura 2</b> Características eletrônicas em sólidos: (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes. ....	17
<b>Figura 3</b> Faixas típicas de condutividade para condutores, semicondutores e isolantes. (adaptado de SEMICONDUCTOR, 2018). ....	17
<b>Figura 4</b> Vista superior das estruturas utilizadas no estudo: (a) Grafeno + Dímero sem substituinte, (b) Grafeno + Dímero com Substituinte N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e (c) Grafeno + Dímero com substituinte NO <sub>2</sub> . ....	18
<b>Figura 5</b> Diminuição do tamanho e aumento do desempenho de computadores ao longo dos anos (adaptado de HEY et al, 2014). ....	19
<b>Figura 6</b> Estrutura do grafeno. ....	21
<b>Figura 7</b> Arranjo estrutural do P3HT. ....	23
<b>Figura 8</b> Faixa de condutividade de polímeros conjugados. (adaptado de RITTMEYER, & GROß, 2012). ....	23
<b>Figura 9</b> Estrutura de um foto-transistor híbrido grafeno/P3HT (adaptado de HUISMAN, 2015) ....	25
<b>Figura 10</b> Representação de uma junção P-N. (a) Migração de elétrons da região N para a região P e migração de vacâncias da região P para a região N; (b) Formação da zona de depleção; (c) Migração de elétrons com a aplicação de um potencial externo. ....	26
<b>Figura 11</b> (a) Transistor de efeito de campo (b) Estrutura de um FET. (adaptado de BOYLESTAD & NASHELKYO, 2013) ....	28
<b>Figura 12</b> Estrutura de um diodo emissor de luz (LED). ....	28
<b>Figura 13</b> Célula de Wigner-Seitz para uma rede de Bravais bidimensional (adaptado de KITTEL, 2005). ....	41
<b>Figura 14</b> Densidade de Estados para uma molécula de monóxido de carbono (CO). (adaptado de KITCHIN, 2012) ....	51
<b>Figura 15</b> Densidade de Estados para o sólido silício. (adaptado de QUANTUM WISE, 2017) ....	51
<b>Figura 16</b> Modelo unidimensional de oscilador harmônico (adaptado de KITTEL, 2005). ....	53
<b>Figura 17</b> (a) Vista superior e lateral da supercélula com a indicação dos parâmetros a, b e c; (b) Representação dos ângulos $\alpha, \beta$ e $\gamma$ formados pelos vetores da supercélula. ....	54
<b>Figura 18</b> Vista superior das estruturas (a) grafeno e (b) dímero de tiofeno montadas para teste de convergência. ....	55

<b>Figura 19</b> Valores de energia obtidos no teste de energia de corte para a superfície de grafeno. ....	56
<b>Figura 20</b> Valores de energia obtidos no teste de energia de corte para o dímero de tiofeno. ....	56
<b>Figura 21</b> Teste de convergência para amostragem de pontos k da superfície de grafeno. ....	57
<b>Figura 22</b> Representação do padrão de substituição no dímero de tiofeno. ....	57
<b>Figura 23</b> Constantes de Hammet referentes aos grupos substituintes NO <sub>2</sub> e N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . ....	58
<b>Figura 24</b> Vista superior das estruturas utilizadas no estudo: (a) Grafeno + Dímero sem substituinte, (b) Grafeno + Dímero com Substituinte N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e (c) Grafeno + Dímero com substituinte NO <sub>2</sub> . ....	59
<b>Figura 25</b> Valores de energia obtidos na realização do SCAN para verificação da posição de adsorção da molécula. ....	60
<b>Figura 26</b> Representação das estruturas com os seguintes ângulos de rotação: (a) 0°, (b) 15°, (c) 30°, (d) 45°, (e) 60°, (f) 75° e (g) 90°. ....	61
<b>Figura 27</b> Valores de energia obtidos nos cálculos SCF para cada geometria de rotação para a estrutura sem substituinte. O conjunto de pontos destacados em rosa encontram-se com diferenças de energia inferiores à precisão química (0,04 eV). ....	62
<b>Figura 28</b> Valores de energia obtidos nos cálculos SCF para cada geometria de rotação para a estrutura com o grupo substituinte NO <sub>2</sub> . O conjunto de pontos destacados em rosa encontram-se com diferenças de energia inferiores à precisão química (0,04 eV). ....	62
<b>Figura 29</b> Valores de energia obtidos nos cálculos SCF para cada geometria de rotação para a estrutura com o grupo substituinte N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . O conjunto de pontos destacados em rosa encontram-se com diferenças de energia inferiores à precisão química (0,04 eV). ....	63
<b>Figura 30</b> Padrão de numeração dos átomos de dímero de tiofeno sem substituinte. ....	64
<b>Figura 31</b> Padrão de numeração dos átomos de dímero de tiofeno com substituinte NO <sub>2</sub> . ....	66
<b>Figura 32</b> Padrão de numeração dos átomos de dímero de tiofeno com substituinte N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . ....	67
<b>Figura 33</b> Parâmetros definidos para a avaliação de propriedades geométricas: (a) distâncias d <sub>1</sub> , d <sub>2</sub> e d <sub>3</sub> ; (b) ângulo β. ....	68
<b>Figura 34</b> Representação espacial da DDC para a estrutura sem substituinte com ângulo de 45°. (a) Disposição da estrutura. (b) Vista superior da representação da DDC. (c) Vista lateral da DDC. ....	78
<b>Figura 35</b> Representação espacial da DDC para a estrutura com substituinte NO <sub>2</sub> para a posição de 45°. (a) Disposição da estrutura. (b) Vista superior da representação da DDC. (c) Vista lateral da DDC. ....	79

<b>Figura 36</b> Representação espacial da DDC para a estrutura com substituinte $N(CH_3)_2$ para o ângulo de $45^\circ$ . (a) Disposição da estrutura. (b) Vista superior da representação da DDC. (c) Vista lateral da DDC. ....	80
<b>Figura 37</b> Perfil de DDC para os sistemas: grafeno + dímero não substituído, grafeno + dímero substituído com $NO_2$ e grafeno + dímero substituído com $N(CH_3)_2$ . ....	81
<b>Figura 38</b> Integração da DDC sobre o eixo de adsorção $c$ para cada sistema. ....	82
<b>Figura 39</b> Densidade de estados para a superfície de grafeno isolada. ....	84
<b>Figura 40</b> Densidade de Estados para a estrutura grafeno/tiofeno sem substituinte. ....	84
<b>Figura 41</b> Densidade de Estados para a estrutura grafeno/tiofeno com o substituinte $NO_2$ . ..	85
<b>Figura 42</b> Densidade de Estados para a estrutura grafeno/tiofeno com o substituinte $N(CH_3)_2$ . ....	85
<b>Figura 43</b> Representação da estrutura de bandas para o sistema sem substituinte. ....	87
<b>Figura 44</b> Representação da estrutura de bandas para o sistema com substituinte $NO_2$ . ....	87
<b>Figura 45</b> Representação da estrutura de bandas para o sistema com substituinte $N(CH_3)_2$ . .	88

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> Tipos de redes de Bravais. (adaptado de KITTEL, 2005) .....	38
<b>Tabela 2</b> Novos valores de ângulos de rotação após otimização de estrutura.....	64
<b>Tabela 3</b> Comprimentos e ângulos de ligação para o dímero de tiofeno sem substituinte. ....	64
<b>Tabela 4</b> Comprimentos e ângulos de ligação para o dímero de tiofeno com substituinte NO <sub>2</sub> . .....	66
<b>Tabela 5</b> Comprimentos e ângulos de ligação para o dímero de tiofeno com substituinte N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . .....	67
<b>Tabela 6</b> Parâmetros estruturais, do anel A, da adsorção do dímero não substituído sobre o grafeno em relação ao ângulo de rotação. ....	69
<b>Tabela 7</b> Parâmetros estruturais, do anel B, da adsorção do dímero não substituído sobre o grafeno em relação ao ângulo de rotação. ....	70
<b>Tabela 8</b> Parâmetros estruturais, do anel A, da adsorção do dímero com NO <sub>2</sub> substituído sobre o grafeno em relação ao ângulo de rotação. ....	71
<b>Tabela 9</b> Parâmetros estruturais, do anel B, da adsorção do dímero com NO <sub>2</sub> substituído sobre o grafeno em relação ao ângulo de rotação. ....	72
<b>Tabela 10</b> Parâmetros estruturais, do anel A, da adsorção do dímero com N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> substituído sobre o grafeno em relação ao ângulo de rotação. ....	73
<b>Tabela 11</b> Parâmetros estruturais, do anel B, da adsorção do dímero com N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> substituído sobre o grafeno em relação ao ângulo de rotação. ....	74
<b>Tabela 12</b> Ângulo diedro dos átomos S-C-C-S dos dois anéis de cada estrutura.....	75
<b>Tabela 13</b> Valores de Energia de adsorção para cada rotação do sistema sem substituinte....	76
<b>Tabela 14</b> Valores de Energia de adsorção para cada rotação do sistema com o substituinte NO <sub>2</sub> .....	76
<b>Tabela 15</b> Valores de Energia de adsorção para cada rotação do sistema com o substituinte N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . .....	77
<b>Tabela 16</b> Valores de confinamento de carga de cada estrutura obtidos através do gráfico de integração do perfil de DDC.....	83

## SUMÁRIO

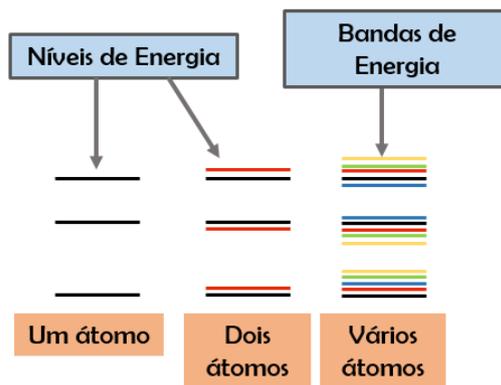
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
1.1 Semicondutores .....	16
1.1.1 Semicondutores inorgânicos .....	20
1.1.2 Semicondutores orgânicos .....	22
1.1.3 Semicondutores híbridos .....	24
1.2 Junções P-N.....	25
1.3 Dispositivos Optoeletrônicos .....	26
1.3.1 Transistores de efeito de campo.....	27
1.3.2 Diodos de emissores de luz .....	28
1.3.3 Células fotovoltaicas .....	29
1.4 Objetivo.....	30
<b>2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>31</b>
2.1 Equação de Schrödinger .....	31
2.2 Teoria do Funcional de Densidade .....	33
2.3 Sistemas Periódicos .....	37
2.3.1 Células no espaço direto.....	37
2.3.2 Teorema de Bloch .....	39
2.3.3 Células no espaço recíproco .....	40
2.3.4 Primeira zona de Brillouin.....	41
2.4 Resolução De Equações De Kohn-Sham Para Sistemas Periódicos .....	42
2.4.1 Funções de base e ondas planas .....	42
2.4.2 Pseudopotencial .....	44
2.4.3 Amostragem de Pontos-k .....	46
2.5 Propriedades Eletrônicas Decorrentes da Condição de Periodicidade .....	47
2.5.1 Teoria de Bandas.....	47
2.5.2 Densidade de Estados.....	50
2.6 Interações de Van der Waals.....	52
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>53</b>
3.1 Metodologia .....	53
3.2 Modelagem dos Sistemas.....	54
3.2.1 Teste de convergência .....	54
3.2.2 Sistemas .....	57
3.3 Parâmetros Geométricos .....	64
3.5 Modelo de Adsorção e Análise Eletrônica.....	77

3.5.1 Densidade diferencial de carga .....	78
3.5.2 Densidade de estados (DOS) .....	83
3.5.3 Estrutura de bandas .....	86
<b>4 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>89</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>90</b>

# 1 INTRODUÇÃO

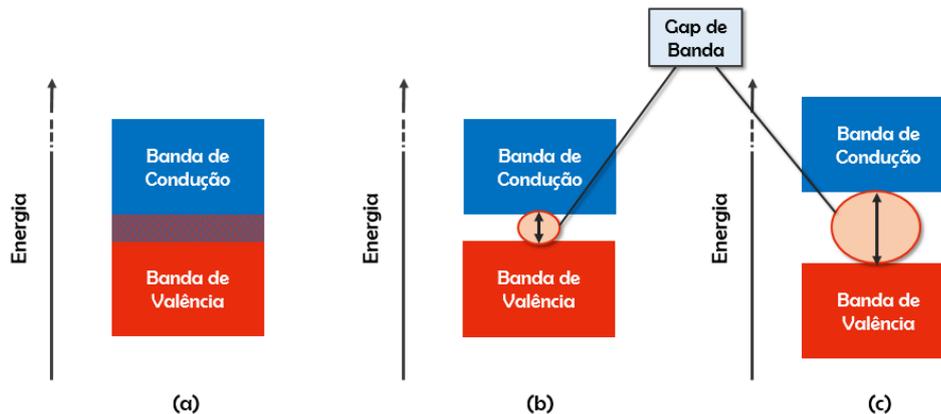
## 1.1 Semicondutores

No estudo da condutividade de sólidos, o material pode ser definido como condutor, semicondutor ou isolante. O fator principal que indica essa propriedade elétrica é a distribuição dos elétrons (ATKINS & DE PAULA, 2006). Em um sólido, os átomos estão tão próximos que um acaba interferindo nos níveis de energia do outro. Assim, diferente de um átomo ou molécula em que se tem níveis discretos de energia, no sólido tem-se o desdobramento de um nível em mais níveis de energia, formando as chamadas bandas de energia, demonstrado na Figura 1. A banda ocupada de mais alta energia é chamada banda de valência e aquela de mais baixa energia, não ocupada, é dita banda de condução. A diferença de energia entre o topo da banda de valência e o início da banda de condução é o chamado gap de banda. Esta região é dita como zona proibida do elétron.



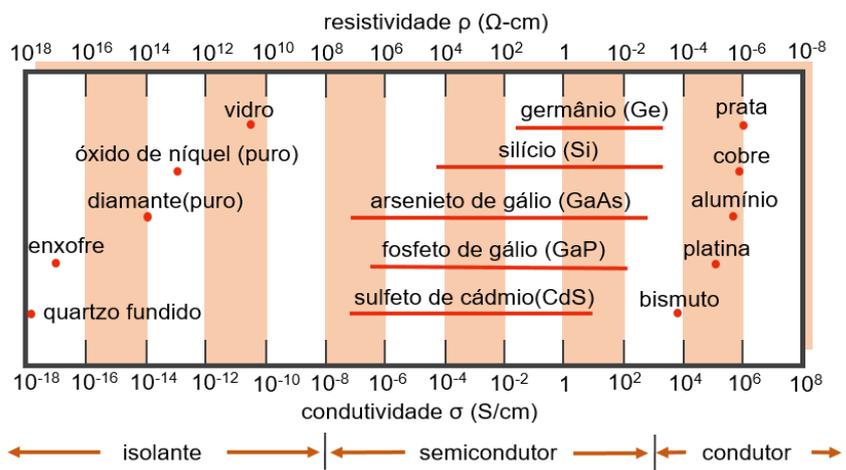
**Figura 1** Formação de bandas de energia em sólidos.

O tamanho do gap de banda exerce influência sobre as propriedades condutoras do sólido. Assim, quanto maior for o seu valor, maior será a dificuldade em se transferir um elétron da banda de valência para a banda de condução, diminuindo o caráter de condução do sólido. Um material isolante, por exemplo, possui um grande gap de banda, com valores maiores que 4 eV (SIMON, 2013). Nestes materiais pode haver uma pequena transferência de elétrons de uma banda a outra, porém a condutividade permanece zero (ATKINS & DE PAULA, 2006). No caso dos condutores, o gap de banda é zero. Observa-se que a banda de valência e a banda de condução se tocam em certos pontos, tendo a transferência de elétrons facilitada. Para os semicondutores, o gap de banda possui energias entre 0 e 4 eV (SIMON, 2013). Sua capacidade de condução elétrica está relacionada com a temperatura e com a adição de impurezas. Há ainda os materiais ditos supercondutores, aqueles em que a resistência elétrica cai a zero quando submetidos a baixas temperaturas (SEMICONDUCTOR, 2018). A Figura 2 apresenta uma exemplificação das diferenças entre essas propriedades eletrônicas nos sólidos.



**Figura 2** Características eletrônicas em sólidos: (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes.

Na Figura 3 pode-se verificar a condutividade de alguns tipos de materiais, assim como suas resistências correspondentes. Nota-se que materiais isolantes apresentam baixa condutividade, como o vidro e o enxofre, com valores da ordem de  $10^{-18}$  a  $10^{-10}$  Scm<sup>-1</sup>. Os materiais condutores, como o cobre e a prata, possuem alta condutividade, da ordem de  $10^4$  a  $10^6$  Scm<sup>-1</sup>. Materiais como o germânio e o silício são semicondutores, os quais apresentam valores de condutividade intermediários entre isolantes e condutores, da ordem de  $10^{-8}$  a  $10^2$  Scm<sup>-1</sup> (SEMICONDUCTOR, 2018).



**Figura 3** Faixas típicas de condutividade para condutores, semicondutores e isolantes. (adaptado de SEMICONDUCTOR, 2018).

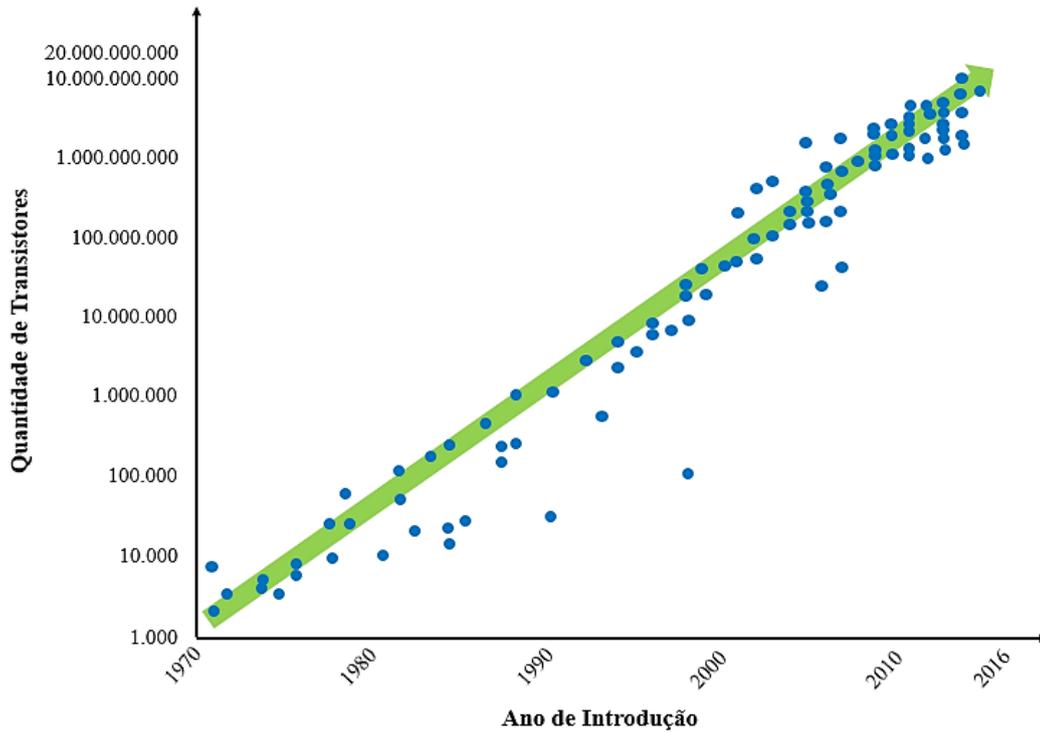
Dentre estas propriedades, aquela que tem grande importância em um ponto de vista tecnológico é a classe de semicondutores. Este material é empregado na produção de vários tipos de dispositivos eletrônicos, incluindo transistores, diodos, células fotovoltaicas e circuitos integrados (SEMICONDUCTOR, 2018; KITTEL, 2005), presentes em tecnologias como o LED (Diodo Emissor de Luz), em microchips eletrônicos e painéis solares. Estes tipos de aparelhos são muito utilizados por serem compactos, confiáveis, apresentarem eficiência

energética e baixo custo (SEMICONDUCTOR, 2018). Eles são feitos, em sua maioria, de semicondutores inorgânicos. Porém, os chamados semicondutores orgânicos estão chegando como grandes promissores na área.

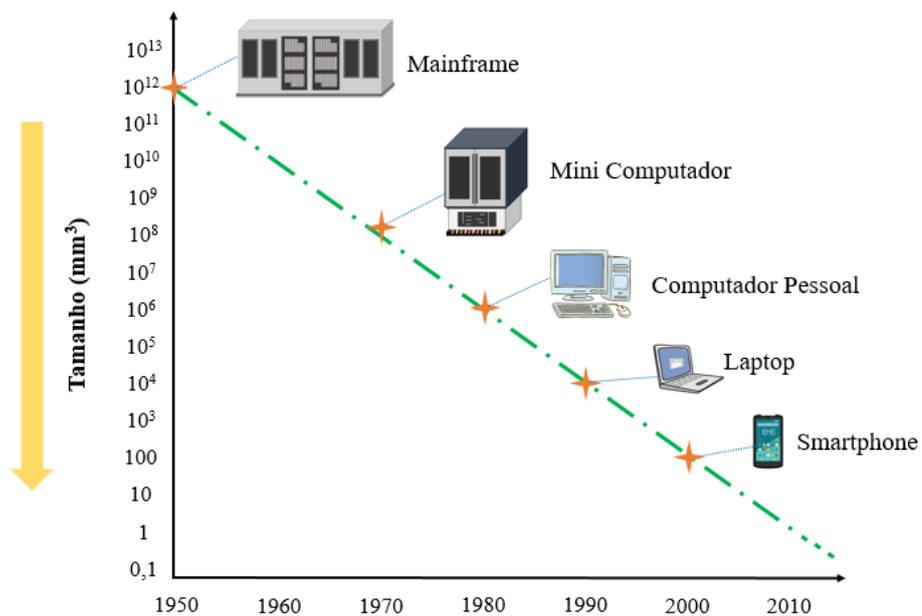
Os semicondutores podem ser divididos em dois tipos: os intrínsecos e os extrínsecos. Nos intrínsecos, a semicondução é uma característica do material puro, como por exemplo o silício e o germânio (ATKINS & DE PAULA, 2006). O gap de banda nesses materiais é pequeno, levando alguns elétrons da banda de valência ocuparem a banda de condução através da energia do movimento térmico (ATKINS, 2010). Assim, essa condutividade intrínseca é controlada pela razão entre o gap de banda e a temperatura. À medida em que se eleva a temperatura do sólido, os elétrons são excitados e a transferência eletrônica torna-se mais propícia, aumentando a condutividade. Já semicondutores extrínsecos são materiais que são semicondutores devido à adição de impurezas. Isto ocorre por um processo chamado *doping*, em que o número de transportadores de elétrons aumenta em consequência da incorporação de uma nova substância (ATKINS, 2010; RAHMAN, 2014). Nos sólidos, as bandas ocupadas e as bandas não ocupadas são separadas pela chamada energia de Fermi. No caso da adição de um grupo dopante doador, elétrons são incorporados ao sistema, podendo aumentar o número de bandas ocupadas, levando a um deslocamento da energia de Fermi. Se o grupo dopante for retirador de elétrons, aumenta-se o número de buracos do sistema, podendo diminuir o número de bandas ocupadas, o qual também provoca um deslocamento na energia de Fermi. A observação deste desvio pode ser utilizada para verificar processos de transferência de carga, indicando a condutividade.

Desta forma, nota-se a versatilidade dos materiais semicondutores, por possibilitarem o controle de sua condutividade, seja através de calor, adição de impurezas ou até por absorção de luz (ATKINS, 2010; RAHMAN, 2014), características que favorecem seu emprego em dispositivos eletrônicos. Essas aplicações permitiram grandes avanços tecnológicos que podem ser indicados pela Lei de Moore.

Gordon Moore, co-fundador da Intel, observou em 1965 que o número de transistores em circuitos integrados dobraria a cada dois anos (ROSER et al, 2018; ŁUKASIAK et al, 2010). Esta tendência tem sido acompanhada ao longo do tempo, como pode ser observado na Figura 4. A cada ano a tecnologia evolui mais fortemente, de forma que se encontram dispositivos cada vez menores e com maior desempenho. Isto pode ser notado ao se observar o histórico de aparelhos como computadores, celulares e televisores. Aparelhos mais novos operam com maior poder e rapidez que o anterior, com formato cada vez mais fino e menor, como pode ser verificado pelo avanço computacional relatado na Figura 5 ao longo dos anos (HEY et al, 2014). Os materiais semicondutores são grandes responsáveis por permitirem a miniaturização desses dispositivos e o aumento de sua capacidade.



**Figura 4** O número de transistores em chips de circuitos integrados de 1971 a 2016 (adaptado de ROSER et al, 2018).



**Figura 5** Diminuição do tamanho e aumento do desempenho de computadores ao longo dos anos (adaptado de HEY et al, 2014).

### 1.1.1 Semicondutores inorgânicos

A condutividade elétrica de sólidos foi descoberta e analisada por volta do século XVIII em trabalhos de cientistas como Gray, Desagulier e Volta (JENKINS, 2005). O primeiro estudo relatado de um semicondutor foi realizado pelo cientista inglês Michael Faraday em 1833 (ŁUKASIAK et al, 2010; JENKINS, 2005). Neste estudo, ele verificou a relação da temperatura com a condutividade elétrica do sulfureto de prata, observando que a resistência diminuía com o aumento da temperatura (RAHMAN, 2014; ŁUKASIAK et al, 2010). Isto acontece pelo fato de haver um aumento exponencial no número de transportadores de carga com o aumento da temperatura. Em metais, por exemplo, que possuem características condutoras, este número de transportadores permanece constante fazendo com que a condutividade elétrica diminua com o aumento da temperatura (JENKINS, 2005).

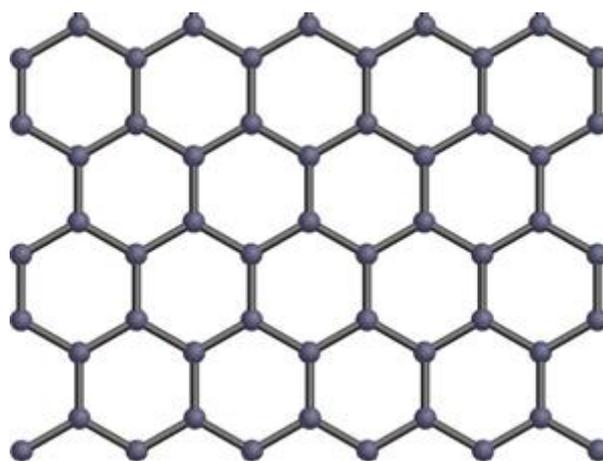
Avançando-se os anos para a década de 1870, pode ser observado o desenvolvimento do primeiro aparelho à base de semicondutor, sendo um grande passo dado na área de tecnologia (JENKINS, 2005). Em 1873, o engenheiro Willoughby Smith, ao trabalhar em cabos submarinos, descobriu a fotocondutividade do selênio. Ele observou a mudança da condutividade devido à absorção de luz (RAHMAN, 2014; JENKINS, 2005). Três anos depois, William Grylls Adams e seu aluno Richard Evans Day descobriram que o selênio produzia eletricidade quando sob a incidência de luz (JENKINS, 2005). Apesar da quantidade de energia produzida ser pequena, este trabalho mostrou que sólidos poderiam converter luz em eletricidade sem a necessidade da utilização de calor ou de partes móveis. Assim, estas descobertas levaram ao desenvolvimento da primeira célula fotovoltaica (ŁUKASIAK et al, 2010; JENKINS, 2005). Uma outra importante característica de semicondutores verificada nesta época, além da sensibilidade à luz, foi a retificação da junção metálica semicondutora, a qual também influenciou a criação de dispositivos semicondutores. Através da retificação no contato entre metais e alguns óxidos e sulfetos, Karl Ferdinand Braun estudou o fluxo de corrente elétrica entre sulfetos e fios de metal finos tocando os sulfetos. Assim, Braun criou o primeiro retificador semicondutor, base para o mais simples aparelho eletrônico, o diodo (JENKINS, 2005). Anos mais tarde, este trabalho teve um papel importante no desenvolvimento do rádio (ŁUKASIAK et al, 2010).

Com o passar do tempo, outras tecnologias foram desenvolvidas a partir da utilização de semicondutores. Como, por exemplo, a criação dos transistores, utilizando germânio e silício, os quais proporcionaram o desenvolvimento de circuitos digitais, presentes em computadores, vídeo games, aparelhos telefônicos, entre outros (COLINGE & COLINGE, 2002). Desta forma, é perceptível a importância de semicondutores inorgânicos, servindo como base para a formação de todo o tipo de aparelho eletrônico. Uma das razões de sua utilização é por apresentarem estabilidade a longo prazo sob tensão mecânica, elétrica e ambiental, além de mobilidades de alto efeito de campo (YU et al, 2017).

O material semicondutor mais conhecido e utilizado é o silício (Si) (YU & CARDONA, 2010; NEAMEN, 2012). Além deste, existem materiais semicondutores minerais encontrados na natureza como a blenda de zinco (ZnS), o cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e a galena (PbS) (YU & CARDONA, 2010). Este último, inclusive, foi utilizado no desenvolvimento de retificadores antes da utilização do silício e germânio. Os semicondutores inorgânicos podem ser elementares como o selênio (Se), germânio e o silício ou compostos binários, como o arsenieto de gálio (GaAs), fosfeto de índio (InP) e óxido de zinco (ZnO) (YU & CARDONA, 2010; MISHRA & SINGH, 2008; FANG et al, 2008). Outros semicondutores mais complexos também podem ser formados, tendo a vantagem de se definir as propriedades do material a ser utilizado, o qual

será configurado pela escolha dos tipos de elementos envolvidos (YU & CARDONA, 2010; NEAMEN, 2012).

Atualmente, a aplicação do silício em dispositivos eletrônicos tem encontrado certos impasses. Apesar de ser o material mais empregado nesta área de semicondutores, o silício está chegando ao seu limite. Como prevê a lei de Moore, a cada ano encontram-se aparelhos cada vez menores e com melhor desempenho. Porém, há um limite físico para estes dispositivos, ao passo em que a diminuição do tamanho leva a uma perda de propriedades do material (SCHWALKE et al, 2012). Deste modo, tem-se buscado novos materiais que possibilitem a fabricação de aparelhos em nano escala. Uma das possíveis alternativas estudadas é a utilização do grafeno como material semicondutor (SCHWALKE et al, 2012). O grafeno é um material de estrutura cristalina, formado por uma fina camada bidimensional composta por carbono hibridizado  $sp^2$ , com estrutura hexagonal (Figura 6) (ZHONG et al, 2014; ALLEN et al, 2010). Apesar de ter gap de banda igual a zero eV, característica de um condutor, é considerado um semicondutor por não possuir transportadores de carga livre. As conjugações  $\pi$  presentes no grafeno proporcionam propriedades mecânicas, elétricas e térmicas (ALLEN et al, 2010). Uma de suas características é a alta mobilidade eletrônica, favorecendo o transporte de cargas, além de ser considerado o material mais fino, mais forte e mais leve que se conhece (ZHONG et al, 2014; SKRYPNYCHUK et al, 2015; FUENTE).



**Figura 6** Estrutura do grafeno.

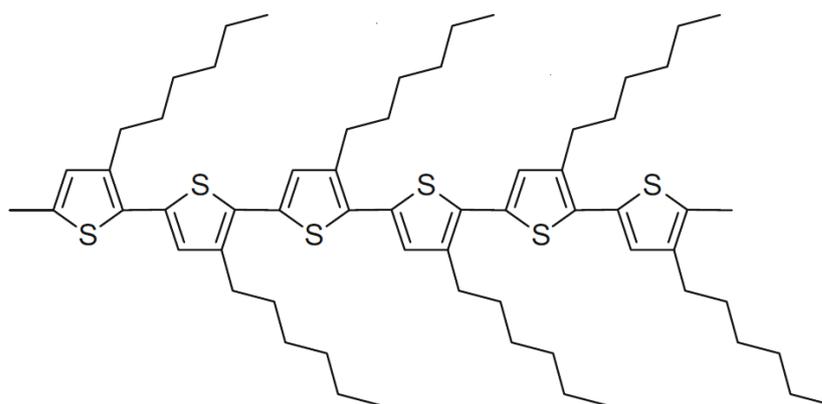
Devido às suas propriedades físicas e estruturais, o grafeno tem atraído bastante atenção para aplicação em sensores químicos, materiais híbridos, conversão e armazenamento de energia, além dos dispositivos optoeletrônicos. Diversas pesquisas têm sido realizadas no intuito de explorar mais sobre este material. No caso dos optoeletrônicos, tem-se estudado seu emprego em células solares (YIN et al, 2014; LIU et al, 2015), fotodetectores (KOPPENS et al, 2014; LI et al, 2014; SUN & CHANG, 2014), laser (BONACCORSO et al, 2010), diodos emissores de luz (LEDs) (WANG et al, 2015), entre outros (XIE et al, 2018). O desempenho de tais dispositivos tem apresentado um certo nível de competição frente aos semicondutores mais tradicionais. No entanto, ainda é necessário o desenvolvimento de maiores estudos para um melhor entendimento do material, visto que ainda existem questões pendentes a serem investigadas (XIE et al, 2018).

### 1.1.2 Semicondutores orgânicos

Os semicondutores orgânicos, normalmente, são aqueles constituídos de carbono, que podem promover condução eletrônica da mesma forma que os semicondutores inorgânicos (JUSTER, 1963). Atualmente, tem sido alvo de grande interesse tecnológico e tem recebido notáveis investimentos (SNYDER & DELONGCHAMP, 2018). Eles são abundantes, leves, mais baratos e mais maleáveis, o que possibilita novas aplicações (SNYDER & DELONGCHAMP, 2018; LI et al, 2011), como a criação de tecnologias mecanicamente mais flexíveis. Um exemplo pode ser dado com o protótipo de um smartphone com tela flexível, lançado em 2013 pela Samsung na Mostra Internacional de Eletrônicos de Consumo (CES – Consumer Electronics Show) (CBS INTERACTIVE INC, 2013). Além disso, os semicondutores orgânicos podem alterar seus gaps de banda mais facilmente que os semicondutores inorgânicos, com apenas uma mudança em sua fórmula química (YU & CARDONA, 2010). Assim, eles possuem uma variedade de compostos que podem ser sintetizados e mais facilmente manipulados, levando a realização de diversas pesquisas para melhor entender o comportamento destes compostos como semicondutores (RITTMEYER, & GROB, 2012).

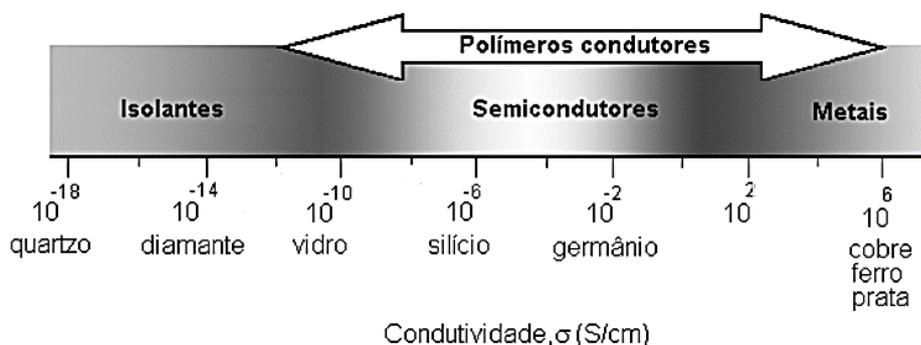
Inicialmente, os materiais orgânicos eram vistos como isolantes, que não apresentavam uma condutividade elétrica significativa (LI, 2011; RIVERA & TEIXEIRA, 2014). Em 1969 foi demonstrado que poderia se obter eletricidade por meio de um polímero sintético. Após o início de pesquisas para investigar o comportamento elétrico desses tipos de materiais, descobriu-se a presença de fotocondutividade na década de 1970, que foi utilizada em sensores xerográficos (LI, 2011). Em 1977, três cientistas, Shirakawa, Alan Heeger e Alan MacDiarmid, que estudavam a respeito dos polímeros, produziram polímeros condutores com poliacetileno, rendendo um Prêmio Nobel de Química no ano de 2000 (LI, 2011; RIVERA & TEIXEIRA, 2014). No ano de 1987, foi criado o primeiro diodo emissor de luz a partir de semicondutores orgânicos, o OLED (RIVERA & TEIXEIRA, 2014). Desde então, a eletrônica orgânica tem evoluído, servindo como alvo de novas pesquisas e como base para criação de novos produtos.

Os semicondutores orgânicos são compostos por pequenas moléculas ou por polímeros. Uma atenção tem sido dada aos polímeros conjugados por apresentarem baixo custo, serem leves e possuírem resistência a corrosão quando comparados a semicondutores inorgânicos (LUDWIGS, 2014). Eles são compostos por uma cadeia principal com ligações simples e duplas alternadas, responsáveis pela superposição das nuvens eletrônicas, o que contribui para a condução (MEDEIROS et al, 2012). Dentre eles, os polítiofenos e seus derivados recebem destaque, em especial o poli (3-hexiltiofeno) (P3HT), o qual tem sido alvo de várias pesquisas, podendo ser aplicado em células solares, transistores de efeito de campo, diodos de emissão de luz, entre outros (LUDWIGS, 2014). Ele é composto por anéis de tiofeno nos quais estão ligadas cadeias laterais formadas pelo grupo hexil. Além disso, devido às suas propriedades optoeletrônicas, o P3HT tem sido estudado em processos envolvendo transferência de carga (LUDWIGS, 2014), que auxiliam na investigação da modificação dos gaps de banda. Na Figura 7 está a representação da estrutura desse polímero.



**Figura 7** Arranjo estrutural do P3HT.

A utilização do politiofeno permite com que processos que levem à alta condutividade, como o *doping*, sejam reversíveis. Desta forma, torna-se fácil manipula-lo em propriedades condutoras ou isolantes, através do controle do gap de banda (RITTMEYER, & GROß, 2012). A Figura 8 apresenta a faixa de condutividade dos polímeros conjugados, cujos valores podem ser comparados aos condutores e isolantes.



**Figura 8** Faixa de condutividade de polímeros conjugados. (adaptado de RITTMEYER, & GROß, 2012).

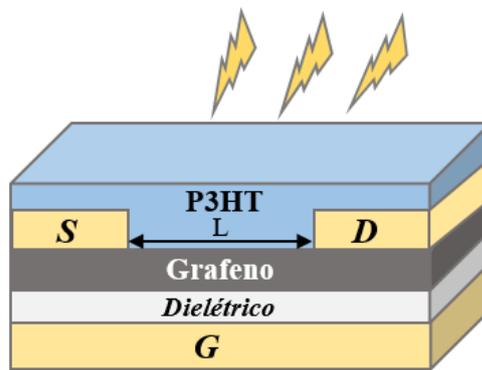
Em polímeros conjugados, as ligações  $\pi$  são mais fracas e possuem maior deslocalização de elétrons. Isto lhes confere uma maior mobilidade, visto que a conjugação acaba por resultar na formação de um orbital estendido. Assim, deduz-se que esses polímeros sejam condutores. Mas para que a condução ocorra, ainda é necessário que haja a remoção ou adição de elétrons por doping, ocorrendo, assim, uma maior movimentação de elétrons, resultando em condução elétrica (MEDEIROS et al, 2012).

### 1.1.3 Semicondutores híbridos

Além de semicondutores inorgânicos e orgânicos, tem-se os semicondutores híbridos, uma mistura de elementos orgânicos e inorgânicos. Esses semicondutores possuem uma estrutura cristalina ordenada e consistem em grupos orgânicos e inorgânicos misturados em nível atômico ou molecular (LI & ZHANG, 2013). Esta combinação pode levar a uma combinação de propriedades, que só eram observadas nos elementos separados, além de proporcionar uma variedade de diferentes sistemas de materiais (LI & ZHANG, 2013). Uma das vantagens é a integração entre as diversas funcionalidades de semicondutores inorgânicos, como as propriedades óticas, elétricas, magnéticas e mecânicas, com espécies orgânicas, que permitem estruturas mais flexíveis, possuem peso mais leve, fácil processabilidade e baixo custo, tudo isto dentro de um único cristal. Além disso, torna possível a inclusão de mais de uma funcionalidade em um semicondutor, ao se adicionar elementos com as propriedades desejadas (LI & ZHANG, 2013).

De acordo com as interações entre as partes inorgânicas e orgânicas, um semicondutor híbrido pode ser classificado em dois grupos: um com fortes interações químicas, como ligações covalentes, e outro com interações fracas, como as interações de van der Waals. Alguns trabalhos têm sido divulgados envolvendo estes materiais híbridos como, por exemplo, perovskita baseada em semicondutores híbridos (LI & ZHANG, 2013), empregada na fabricação de células solares (GREEN et al 2014; SMITH et al 2014; ZHOU et al, 2014), a qual tem sido bastante estudada atualmente. As interações entre os materiais orgânicos e inorgânicos são, em primeiro caso, iônicas, acompanhadas basicamente de interações fracas, constituídas de forças de van der Waals ou ligações de hidrogênio (LI & ZHANG, 2013).

Outro exemplo de sistema envolvendo materiais híbridos que tem sido alvo de diversas pesquisas é a composição grafeno/politiofeno (HUISMAN et al, 2015; TIWARI et al, 2014). Devido à sua ampla área de superfície e a grande deslocalização de elétrons espera-se que o grafeno produza transferência de carga quando em contato com semicondutores orgânicos, como o P3HT, o que já foi comprovado através de observação de fotoluminescência e fluorescência entre esses dois materiais (SKRYPNYCHUK et al, 2015). No entanto, ainda é requerido um maior entendimento no mecanismo de transporte em semicondutores a fim de melhorar o desempenho de aparelhos (ZHONG et al, 2014). Recentemente, eles têm sido aplicados na fabricação de transistores de efeito de campo (HUISMAN et al, 2015; TIWARI et al, 2014) e fotovoltaicos orgânicos (ZHONG et al, 2014; SKRYPNYCHUK et al, 2015). Um exemplo prático pode ser mostrado na Figura 9, a qual apresenta um esquema de um fototransistor híbrido feito de grafeno e P3HT. Neste dispositivo, uma corrente em um canal de grafeno de comprimento  $L$  é observado, ao se aplicar uma voltagem entre a fonte (S) e o dreno (D) e uma voltagem sobre a porta (G), separada por um canal à base de um isolante dielétrico. Este sistema é exposto à incidência de uma fonte de luz com tamanho de onda  $\lambda$  e densidade de energia  $P$ , promovendo assim a operação do circuito. A luz é absorvida pelo semicondutor, fazendo com que a condutividade do grafeno mude, levando à passagem de corrente (HUISMAN et al, 2015). Assim, este sistema híbrido tem mostrado grande utilidade na área de optoeletrônica.



**Figura 9** Estrutura de um foto-transistor híbrido grafeno/P3HT (adaptado de HUISMAN, 2015)

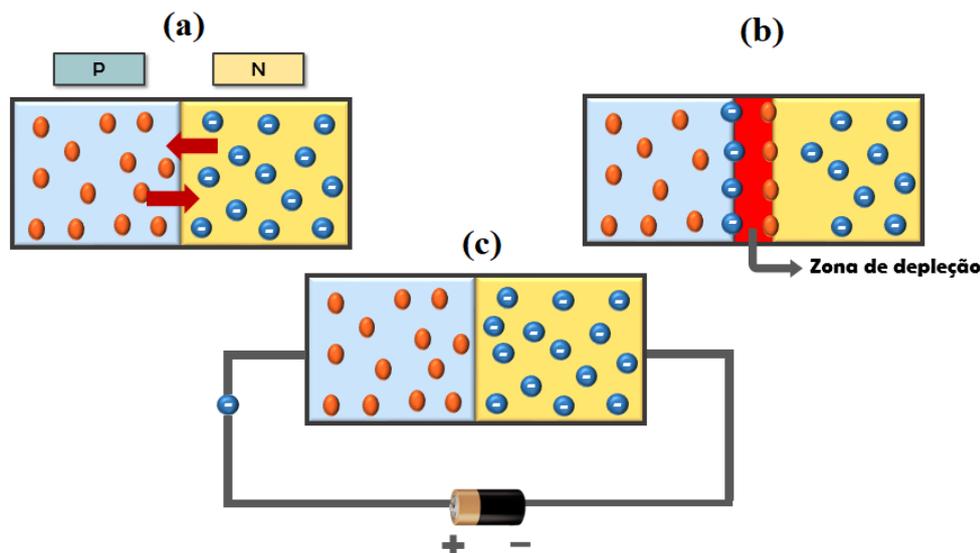
## 1.2 Junções P-N

Materiais semicondutores podem apresentar transferência de carga em resultado a adição de impurezas, um processo chamado *doping*. Os átomos dopantes, pertencentes ao elemento que foi adicionado, podem retirar elétrons da banda de valência, deixando vacâncias. Isto permite com que haja espaço para os elétrons se moverem, dando origem a um semicondutor do tipo p (ATKINS & DE PAULA, 2006). Este termo é dado pelo fato das vacâncias formadas simularem partículas carregadas positivamente (P-N JUNCTION, 2018). Do mesmo modo, estes átomos dopantes também podem adicionar elétrons a bandas não ocupadas, configurando um semicondutor do tipo n (ATKINS & DE PAULA, 2006). O termo n é dado por possuir elétrons livres, ou seja, pela carga negativa dos transportadores (ATKINS & DE PAULA, 2006; P-N JUNCTION, 2018). Essas características de retirada ou adição de elétrons irão depender do tipo de elemento utilizado para o doping.

Junções P-N podem ser formadas, configurando umas das mais importantes junções na eletrônica de estados sólidos (MISHRA & SINGH, 2008). Isto ocorre quando um semicondutor do tipo p e outro do tipo n estão em contato. Se esses semicondutores forem feitos do mesmo elemento, a junção é chamada de homojunção. Se os elementos forem diferentes, a junção é chamada de heterojunção (COLINGE & COLINGE, 2002). Muitos dispositivos semicondutores apresentam, pelo menos, uma junção deste tipo, tornando-se necessário o seu entendimento químico e físico (NEAMEN, 2008). Elas estão presentes em aparelhos, como retificadores, laser e detectores (MISHRA & SINGH, 2008). A combinação P-N permite com que sinais elétricos sejam amplificados e que tendam a fluir em somente uma direção (COLINGE & COLINGE, 2002).

Na interface que separa as regiões n e p, há um grande gradiente de densidade de carga. A maioria dos transportadores de elétrons na região n começam a se propagar para a região p, assim como as vacâncias na região p começam a se propagar para a região n (Figura 10 (a)) (NEAMEN, 2008). Este processo acaba por originar uma rede de cargas positivas e negativas nas regiões p-n, onde não há carga móvel, formando uma região de depleção (Figura 10 (b)). Esta rede induz a formação de um campo elétrico, onde os elétrons e as vacâncias são varridos na direção da carga positiva para a negativa, ou na região n para a região p (NEAMEN, 2008). Este campo age na direção oposta à força de difusão formada pelo gradiente de densidade, que promove a propagação dos elétrons e das vacâncias. Quando nenhum campo externo é aplicado, essas forças estão balanceadas, a junção se encontra em equilíbrio térmico, assim a energia de

Fermi do sistema permanece constante (NEAMEN, 2008). Se um campo externo é aplicado, o nível de Fermi é deslocado. Supondo que o polo positivo de uma bateria esteja conectado ao lado p da junção e o polo negativo ao lado n, os níveis de Fermi de ambos materiais são deslocados fazendo com que haja fluxo de carga (Figura 10 (c)). No caso de os polos da bateria serem trocados, há um deslocamento oposto dos níveis de Fermi, que vai de encontro à direção do campo elétrico induzido. Assim, pouca carga é transferida. Esta propriedade da junção P-N é dita retificação, utilizada em retificadores para converter a corrente alternada em contínua (P-N JUNCTION, 2018).



**Figura 10** Representação de uma junção P-N. (a) Migração de elétrons da região N para a região P e migração de vacâncias da região P para a região N; (b) Formação da zona de depleção; (c) Migração de elétrons com a aplicação de um potencial externo.

### 1.3 Dispositivos Optoeletrônicos

Dispositivos optoeletrônicos trazem em um único aparelho a ótica e a eletrônica, necessitando que o material de escolha permita a manipulação de luz, da corrente elétrica e a interação entre eles. Materiais como os metais, por exemplo, são excelentes condutores elétricos, mas não permitem a passagem de luz (PIPREK, 2013). Materiais como o vidro podem acomodar e guiar ondas de luz, mas são eletricamente isolantes. Já os semicondutores estão entre esses dois tipos de materiais. Eles carregam corrente elétrica e ondas de luz e podem ser utilizados tanto para converter energia ótica em energia elétrica quanto para converter sinais elétricos em sinais óticos (NEAMEN, 2012; PIPREK, 2013). Esses tipos de dispositivos são ditos optoeletrônicos e estão presentes em células solares, diodos emissores de luz, laser, fotodetectores, entre outros (NEAMEN, 2012).

Olhando para a eletrônica orgânica, moléculas orgânicas conjugadas possuem propriedades optoeletrônicas de natureza anisotrópica, ou seja, que dependem da direção em que são medidas. Esta característica tem sido investigada como uma das mais importantes em se tratando da otimização de aparelhos eletrônicos orgânicos (JO, 2015). Por exemplo, propriedades elétricas podem ser determinadas a partir da orientação dessas moléculas, ao se controlar a sobreposição de orbitais  $\pi$  na direção do transporte de cargas. Em transistores de efeito de campo o transporte de carga se torna mais eficaz quando o plano molecular é perpendicular ao substrato, favorecendo o transporte de carga lateral, determinante para o desempenho do aparelho. Propriedades óticas dessas moléculas são também anisotrópicas e

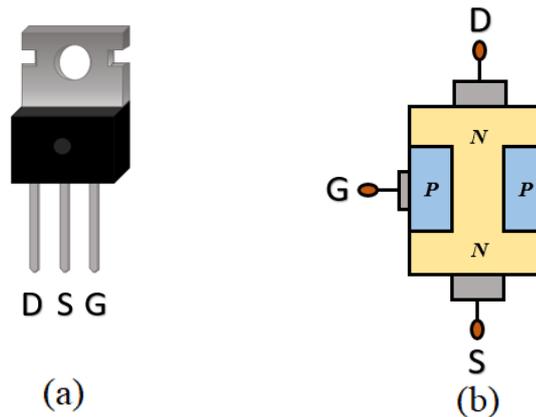
dependem da direção dos dipolos de transição. Deste modo, o controle da orientação molecular se torna uma importante estratégia na otimização do desempenho de aparelhos optoeletrônicos (JO, 2015).

Nesta área, um destaque pode ser dado ao grafeno. Ele tem sido explorado para aplicações em aparelhos optoeletrônicos devido às suas características óticas e elétricas, possuindo boa condutividade elétrica, alta transparência ótica, estabilidade térmica e inércia química. Uma grande quantidade de aparelhos optoeletrônicos a base de grafeno tem sido estudada e seu desempenho, em alguns casos, tem competido com os semicondutores convencionais utilizados atualmente (XIE et al, 2018). No entanto, ainda são necessárias maiores pesquisas para maior exploração do grafeno neste meio.

### **1.3.1 Transistores de efeito de campo**

Os transistores de efeito de campo (FET) (Figura 11) são dispositivos que consistem em um canal ativo pelo qual os elétrons (canal n) ou vacâncias (canal p) fluem da fonte para a drenagem. Eles são, em sua maioria, dispositivos fáceis de fabricar e versáteis. Podem ser feitos de uma variedade de materiais, como Si, SiGe, GaAs, GaN, SiC, entre outros (MISHRA & SINGH, 2008). Realizam o transporte de cargas e operam como amplificadores e interruptores de sinais elétricos, sendo elementos importantes em sensores e circuitos integrados (RIVERA & TEIXEIRA, 2014). A condutividade do canal é modulada por um potencial aplicado a porta, o que resulta na modulação da densidade de carga que flui pelo canal. É necessário que o portão seja isolado do canal para que não haja corrente fluindo pelo portão (MISHRA & SINGH, 2008). Assim, um transistor é capaz de promover ganho de corrente, voltagem e sinal de energia (NEAMEN, 2012).

Há três tipos mais comuns de FET: o transistor de efeito de campo de junção (JFET), o transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET) e o transistor de efeito de campo metal-semicondutor (MESFET) (BOYLESTAD & NASHELKYO, 2013). O MOSFET é um dos dispositivos mais importantes utilizados em circuitos integrados para computadores, principalmente pela sua estabilidade térmica (BOYLESTAD & NASHELKYO, 2013; SZE & NG, 2007). Ele é formado por uma camada de óxido e é dito como um dispositivo unipolar, pelo transporte de carga ocorrer em somente uma polaridade. O MESFET possui construção mais recente, que utiliza arsenieto de gálio (GaAs) como material semicondutor base. Ele é formado em virtude de uma camada de depleção na junção, a partir de uma junção metal-semicondutor (SZE & NG, 2007). O JFET também é um dispositivo unipolar, dependendo somente da condução de elétrons ou de vacâncias e possui mesma operação que o MESFET (BOYLESTAD & NASHELKYO, 2013), porém a junção da camada de depleção é feita por junção p-n. O MESFET apresenta algumas vantagens em relação ao JFET por possibilitar a formação da junção metal-semicondutor em baixas temperaturas comparado às junções p-n, possui baixa resistência ao longo do canal e boa dissipação de calor para dispositivos de energia. Por outro lado, os JFET possuem várias configurações de dispositivo, permitindo melhorar o desempenho de altas frequências (SZE & NG, 2007).

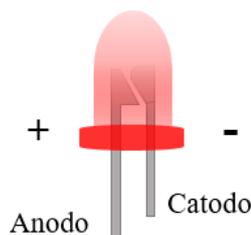


**Figura 11** (a) Transistor de efeito de campo (b) Estrutura de um FET.  
(adaptado de BOYLESTAD & NASHELSKYO, 2013)

Pode ser citado ainda os transistores de efeito de campo orgânicos (OFETs), os quais têm recebido bastante atenção atualmente devido ao baixo custo, flexibilidade e por apresentar geração de luz eficiente a partir de vários materiais (XU et al, 2017; YANG et al, 2018; MUCCINI, 2006). Este tipo de dispositivo possui característica unipolar de um transistor de efeito de campo do tipo p (MUCCINI, 2006). O transporte de carga ocorre em monocamadas de semiconductor orgânico próximo a dielétrica do portão, sendo assim, essa interface semiconductor/dielétrica interfere no desempenho do aparelho (YANG et al, 2018). Os OFETS servem ainda como ferramenta para o estudo de transporte de carga, estruturas e propriedades em sistemas de conjugação  $\pi$ . Seus avanços podem trazer novas tecnologias para a eletrônica orgânica (KRISHNAMOORTHY, 2015).

### 1.3.2 Diodos de emissores de luz

Diodos são estruturas simples que contêm dois eletrodos que realizam a inserção dos transportadores de carga, sendo o ânodo o agente que recebe os elétrons, ao se aplicar uma tensão entre os dois eletrodos e o cátodo, o agente que emite os elétrons (RIVERA & TEIXEIRA, 2014), como mostrado na Figura 12. Dentre os dispositivos criados com diodo, tem-se os diodos emissores de luz, também conhecidos como LED, os quais oferecem significativas vantagens sobre as fontes de luz tradicionais, possuindo menor tamanho, maior durabilidade, alta eficiência e robustez mecânica (PIPREK, 2005). Eles são semicondutores com junções p-n que sobre condições de polarização direta podem emitir radiação espontânea em regiões do ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético (SZE & NG, 2007). Na junção p-n polarizada direta ocorre uma recombinação de vacâncias e elétrons,



**Figura 12** Estrutura de um diodo emissor de luz (LED).

exigindo que a energia do elétron livre se transfira a outro estado. Assim, uma parte na energia é liberada na forma de calor e outra parte por fótons (BOYLESTAD & NASHELKY, 2013). A energia do gap de banda do semicondutor que irá determinar a frequência da luz emitida. Como exemplo de semicondutores utilizados na produção de LEDs temos: GaN e SiC, que emitem luz na cor azul, o GaP, que emite luz na cor verde e o GaAs que emite na região do infravermelho (COLINGE & COLINGE, 2002).

Recentemente, tem-se desenvolvido novas tecnologias com diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), nos quais há uma camada ativa com semicondutor orgânico, entre os dois eletrodos, que promove o transporte elétrico (RIVERA & TEIXEIRA, 2014). Eles são divididos em dois grupos, aqueles feitos à base de polímeros conjugados (PLEDs) e à base de pequenas moléculas (SMOLEDs). Os OLEDs podem ser encontrados em displays de celulares, TV, monitores, entre outros. Em vista de tecnologias à base de semicondutores inorgânicos, como LED e LCD (Display de Cristal Líquido), os OLEDs apresentam vantagens, como: oferecer brilho mais intenso, possuir flexibilidade, consumir menor quantidade de energia elétrica, alta resolução e estruturas mais inovadoras. Esta demonstra ser uma tecnologia promissora, a qual tem-se em vista receber grandes investimentos científicos e tecnológicos (ALMEIDA et al, 2014).

### **1.3.3 Células fotovoltaicas**

Células fotovoltaicas (ou células solares) têm sido utilizadas como fonte alternativa de energia, principalmente em razão a crescente demanda mundial de energia. Assim como o LED, elas são construídas com diodos (RIVERA & TEIXEIRA, 2014) e também possuem junção p-n, na qual a geração de transportadores de carga, que é feita por uma fonte externa de energia (luz solar), é utilizada para gerar energia elétrica (COLINGE & COLINGE, 2002). Assim, as células solares convertem a energia solar em energia elétrica. O material semicondutor mais utilizado em sua fabricação é o silício cristalino (RAHMAN, 2014). Para a sua operação, quando a energia luminosa do sol atinge a célula solar, os fótons da energia luminosa são absorvidos pelos elétrons de valência do semicondutor, de modo a lhe promover energia para deixar o átomo de origem (BOYLESTAD & NASHELKY, 2013). Se os condutores elétricos estiverem ligados aos lados positivo e negativo de maneira que formem uma corrente elétrica, a eletricidade foi gerada. Para que este processo ocorra, é necessário que os fótons que atinjam a célula solar tenham energia igual ou maior que o gap de banda do semicondutor utilizado (KNIER, 2008).

Um determinante para a produção deste tipo de aparelho é o seu custo. Em alternativa, materiais orgânicos têm sido pesquisados, por serem mais baratos, levando à criação de células fotovoltaicas orgânicas (OPV), à base de polímeros (WRIGHT & UDDIN, 2012; YEH & YEH, 2013). Além disso, eles são mais simples e apresentam altos coeficientes de absorção, possibilitando a utilização de uma quantidade menor de material (WRIGHT & UDDIN, 2012). No entanto, este dispositivo ainda requer maiores pesquisas para o seu desenvolvimento e para melhorar seu desempenho na conversão de energia (BOYLESTAD & NASHELKY, 2013).

## **1.4 Objetivo**

Tendo em vista a importância do estudo de materiais semicondutores em âmbito tecnológico e acadêmico, este trabalho tem por objetivo avaliar as propriedades e o comportamento do processo de adsorção em um sistema semicondutor híbrido, sendo empregado para este meio dímero de tiofeno e derivados adsorvido sobre o grafeno, verificando a influência de grupos eletrodadores e eletroretiradores no sistema, assim como a influência da posição do material orgânico sobre a superfície.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 Equação de Schrödinger

A mecânica quântica surgiu da necessidade de descrever o comportamento de partículas microscópicas, como os elétrons e os núcleos de átomos e moléculas (LEVINE, QUANTUM CHEMISTRY). Uma contribuição significativa a este campo foi dada pelo físico austríaco Erwin Schrödinger, em 1926, com a chamada equação de Schrödinger (BALL, 2011). Esta equação trata de um importante observável, a energia, se apoiando na função hamiltoniana.

Temos que a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser expressa por:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano,  $\Psi$  é a função de onda e  $E$  a energia total do sistema. Aplicando este operador a uma autofunção  $\Psi$ , obtém-se como resposta o valor aproximado da energia total do sistema, através do autovalor  $E$ .

O operador hamiltoniano  $\hat{H}$  é formado pela soma das energias cinética e potencial, podendo ser descrito por:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (2)$$

sendo  $\hat{T}$  o operador da energia cinética e  $\hat{V}$  o operador da energia potencial. Ainda pode-se expressar, considerando-se um sistema em uma dimensão:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \quad (3)$$

e

$$\hat{V}(x) = V(x). \quad (4)$$

Assim, substituindo os termos correspondentes na Equação 1, podemos obter a seguinte expressão para a equação de Schrödinger:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}(x) \right] \Psi = E\Psi, \quad (5)$$

onde:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05457 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

A Equação 5 representa a *Equação de Schrödinger independente do tempo*, para uma partícula de massa  $m$ , em um sistema unidimensional. A constante  $h$  refere-se à constante de Planck.

A dependência do tempo pode ser incorporada à equação de Schrödinger. A função de onda  $\Psi$  representa o estado do sistema. Ela descreve o comportamento do elétron, como função das posições dos elétrons e núcleos (YOUNG, 2011). A partir dela é possível extrair toda a informação que se pode saber sobre o sistema (LEVINE, QUANTUM CHEMISTRY). Sendo assim, um estado, geralmente, muda com o tempo. Esta relação pode ser demonstrada com a seguinte expressão da Equação de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t), \quad (6)$$

Temos na equação 6 a *Equação de Schrödinger dependente do tempo*, onde a função de onda  $\Psi$  é uma função da posição e do tempo, permitindo-se que um futuro estado (função) seja calculado a partir da função atual (LEVINE, PHYSICAL CHEMISTRY).

Na realização de cálculos computacionais, onde, geralmente, há a participação de um maior número de partículas, como no caso de moléculas, em que são envolvidas ligações químicas e diferentes átomos ligados entre si (BALL, 2011), o problema pode ser facilitado pela separação dos movimentos eletrônicos e nucleares (YOUNG, 2011).

Considerando núcleos e elétrons como pontos de massa e omitindo o spin e outras interações relativísticas, temos o seguinte hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}}, \quad (7)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  referem-se ao núcleo e  $i$  e  $j$  referem-se aos elétrons. O primeiro e o segundo termo da equação são os operadores para a energia cinética do núcleo e dos elétrons, respectivamente. O terceiro termo refere-se à energia potencial de repulsão entre os núcleos, sendo  $r_{\alpha\beta}$  a distância entre os núcleos  $\alpha$  e  $\beta$  possuindo números atômicos  $Z_{\alpha}$  e  $Z_{\beta}$ . O quarto termo refere-se à energia potencial de atração entre elétrons e o núcleo, com a distância entre elétron  $i$  e núcleo  $\alpha$ ,  $r_{i\alpha}$ . O quinto e último termo é a energia potencial de repulsão entre os elétrons em que  $r_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$  (LEVINE, PHYSICAL CHEMISTRY).

Apesar de parecer mais complicado, este novo problema pode ser simplificado. Os núcleos são bem mais pesados que os elétrons ( $m_\alpha \gg m_e$ ). Assim, os elétrons têm a tendência de se mover mais rápido que os núcleos (LEVINE, PHYSICAL CHEMISTRY), de forma que o movimento do elétron pode ser aproximado como se o núcleo não estivesse se movendo. A estas considerações dá-se o nome de *Aproximação de Born-Oppenheimer* (BALL, 2011).

A função de onda da molécula pode, então, ser dada pelo produto da função de onda nuclear com a função de onda eletrônica:

$$\Psi_{molécula} \approx \Psi_{núcleo} \times \Psi_{elétron}, \quad (8)$$

O hamiltoniano total será expresso pela soma do hamiltoniano relacionado ao movimento nuclear com o hamiltoniano relacionado ao movimento dos elétrons (HOLLAUER, 2007):

$$H_T = H_N + H_e, \quad (9)$$

em que:

$$H_N = \sum \frac{-\nabla_\alpha^2}{2m_\alpha} + \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \quad (10)$$

e

$$H_e = \sum_i \frac{-\nabla_i^2}{2} - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (11)$$

As duas equações são resolvidas ao mesmo tempo, a fim de se obter a função de onda da molécula (BALL, 2011).

## 2.2 Teoria do Funcional de Densidade

Um dos métodos que apresenta resultados satisfatórios na resolução da Equação de Schrödinger é a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), uma ferramenta bastante utilizada em pesquisas nas áreas de química, física, engenharia química, geologia, entre outras (SHOLL & STECKEL, 2009). Isto se deve ao fato de sua aplicação apresentar algumas vantagens, como: requerer menor esforço e tempo computacional e, em alguns casos, apresentar resultados mais próximos de valores experimentais do que aqueles obtidos através do método Hartree-Fock (ATKINS & DE PAULA, 2006).

Uma das particularidades do DFT é que a energia de uma molécula não é determinada a partir da função de onda, mas sim da densidade eletrônica (YOUNG, 2011). O termo “funcional” é justificado pela energia das moléculas ser uma função da densidade eletrônica  $E(\rho)$  que, por sua vez, é uma função da posição  $\rho(r)$  (ATKINS & DE PAULA, 2006).

A técnica do DFT está baseada em dois teoremas matemáticos fundamentais atestados por Kohn e Hohenberg e na derivação de um conjunto de equações demonstradas por Kohn e Sham (SHOLL & STECKEL, 2009).

O primeiro teorema, comprovado em 1964, diz que *a energia e todas as propriedades de uma molécula no estado fundamental são determinadas unicamente pela densidade de probabilidade  $\rho(r)$  eletrônica do estado fundamental* (LEVINE, PHYSICAL CHEMISTRY). Assim, a resolução da Equação de Schrödinger está baseada em uma função de três variáveis espaciais, a densidade eletrônica, e não em uma função de  $3N$  variáveis, como na função de onda (SHOLL & STECKEL, 2009), sendo  $N$  o número de átomos do sistema.

O segundo teorema expõe uma característica do funcional, relatando que *a densidade eletrônica que minimiza a energia do funcional total é a verdadeira densidade eletrônica que corresponde à solução completa da Equação de Schrödinger*. Em outras palavras, encontrando o funcional mais adequado para o sistema, a densidade eletrônica pode ser variada até que a energia seja a menor possível (SHOLL & STECKEL, 2009).

Embora o funcional seja conhecido, os teoremas descritos por Hohenberg e Kohn não nos mostra como calcular a energia do estado fundamental a partir da densidade eletrônica e nem como encontrar esta densidade eletrônica. Para isto, Kohn e Sham criaram em 1965 um método capaz de encontrar a densidade  $\rho$  e calcular a energia a partir desta (LEVINE, PHYSICAL CHEMISTRY). Porém, os resultados encontrados são ditos aproximados devido à presença de um funcional desconhecido neste método.

Inicialmente, Kohn e Sham assumiram um sistema de referência, contendo o mesmo número de elétrons que o sistema que se deseja estudar. Este sistema de referência contém algumas considerações como, por exemplo, os elétrons não exercem forças um sobre o outro e cada elétron possui uma energia potencial  $v_{ref}$ . A partir disto, pode-se chegar a uma densidade de probabilidade eletrônica  $\rho_{ref}$  que é igual à densidade de probabilidade eletrônica do sistema em estudo ( $\rho = \rho_{ref}$ ) (LEVINE, PHYSICAL CHEMISTRY).

No sistema de referência, o hamiltoniano pode ser dado da seguinte forma:

$$\hat{H}_{ref} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v_{ref}(x_i, y_i, z_i) \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (12)$$

$$\hat{h}_i^{KS} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_{ref}(x_i, y_i, z_i) \quad (13)$$

O termo  $\hat{h}_i^{KS}$  representa o hamiltoniano Kohn-Sham de um elétron de massa  $m_e$  e o termo  $\nabla_i^2$  corresponde ao Laplaciano representado por:

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (14)$$

Neste método de Kohn e Sham, a densidade eletrônica é expressa como uma combinação linear de funções de base em forma matemática similar aos orbitais Hartree-Fock (YOUNG, 2011). Para este caso, forma-se um determinante a partir dessas funções, chamado de orbitais de Kohn-Sham, com o intuito de assegurar uma função de onda antissimétrica. O determinante representa a função de onda do estado fundamental do sistema de referência, composto por spin-orbitais de cada átomo. Estes spin-orbitais são formados pela multiplicação do orbital espacial  $\theta_i^{KS}$  e a função de spin,  $\alpha$  ou  $\beta$ . Através da soma das densidades de probabilidade dos orbitais espaciais  $|\theta_i^{KS}|^2$  dos orbitais individuais, a densidade de probabilidade eletrônica  $\rho$  é encontrada (LEVINE, PHYSICAL CHEMISTRY):

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2. \quad (15)$$

A densidade eletrônica gerada é utilizada para calcular a energia (YOUNG, 2011). Uma solução autoconsistente para este conjunto de equações de partículas pode ser obtida através da minimização da energia de um funcional de energia (SHOLL & STECKEL, 2009).

A energia eletrônica  $E_e$  do estado fundamental, segundo Kohn e Sham pode ser encontrada da seguinte forma:

$$E_e = \langle K_{e,ref} \rangle + \langle V_{Ne} \rangle + J + V_{NN} + E_{xc}[\rho]. \quad (16)$$

O termo  $\langle K_{e,ref} \rangle$  se refere à energia cinética eletrônica média do sistema de referência, que pode ser obtido a partir dos orbitais Kohn-Sham  $\theta_i^{KS}$ . O termo seguinte  $\langle V_{Ne} \rangle$  é a energia potencial média das atrações entre núcleos e elétrons das moléculas e pode ser calculado através da densidade de probabilidade eletrônica  $\rho(x, y, z)$ . Outro termo que pode ser calculado a partir de  $\rho$  é o  $J$ , dito como a energia clássica da repulsão elétrica.  $V_{NN}$  refere-se à constante internuclear de energia de repulsão, dependente da carga nuclear e das distâncias internucleares. Ela pode ser calculada a partir da geometria molecular que está sendo utilizada. O último termo  $E_{xc}[\rho]$  é o funcional de energia de troca e correlação, definido como um funcional de  $\rho$ , que pode ser expresso da seguinte forma (LEVINE, PHYSICAL CHEMISTRY):

$$E_{xc}[\rho] \equiv \langle K_e \rangle - \langle K_{e,ref} \rangle + \langle V_{ee} \rangle - J. \quad (17)$$

O termo  $\langle K_e \rangle$  representa a energia cinética eletrônica média da molécula em estudo e o termo  $\langle V_{ee} \rangle$  refere-se à energia potencial média de repulsão intereletrônica da molécula.

O funcional de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$  apresenta certa dificuldade para ser definido. Sua verdadeira forma não é conhecida. Assim, faz-se necessário o uso de uma consideração: somente para o caso de gás de elétron uniforme este funcional é conhecido. Considerando este caso, um potencial de troca e correlação em cada posição é definido como sendo o potencial de troca e correlação conhecido a partir do gás de elétron uniforme na densidade eletrônica observada nesta posição (SHOLL & STECKEL, 2009):

$$V_{XC}(r) = V_{XC}^{electron\ gas}[\rho(r)]. \quad (18)$$

Esta estimativa é chamada de *Aproximação Local de Densidade (LDA)*, por definir aproximação do funcional de troca e correlação a partir da densidade local (SHOLL & STECKEL, 2009). Esta escolha é mais satisfatória em casos onde a densidade eletrônica pouco varia com a posição, como no caso de momento dipolo, frequências vibracionais e geometria molecular (LEVINE, PHYSICAL CHEMISTRY).

Outros funcionais foram desenvolvidos na busca de resultados cada vez melhores em cálculos DFT. Um deles é a *Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)* que inclui uma maior precisão que o LDA (SHOLL & STECKEL, 2009). Este funcional foi desenvolvido por volta dos anos 80, definindo o funcional de troca e correlação como uma integral de uma certa função de  $\rho$  e das derivadas parciais  $\frac{\partial \rho}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial \rho}{\partial y}$ ,  $\frac{\partial \rho}{\partial z}$  (LEVINE, PHYSICAL CHEMISTRY). Dentro do funcional GGA há algumas variações de tipos. Dois funcionais mais comumente utilizados envolvendo sólidos são o funcional Perdew-Wang (PW91) e o funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Dependendo do funcional aplicado, podem ser obtidos diferentes resultados em qualquer configuração particular de átomos.

De forma geral, pode-se resumir a aplicação do DFT nos seguintes passos (SHOLL & STECKEL, 2009):

1. Uma densidade eletrônica inicial é definida  $\rho(r)$ ;
2. As equações de Kohn-Sham são resolvidas, encontrando a função de onda de dada partícula  $\Psi(r)$ ;
3. A densidade eletrônica definida por Kohn-Sham da função de onda da partícula é calculada a partir do passo 2,  $\rho_{KS}(r) = 2 \sum_i \psi_i^*(r)\psi_i(r)$ ;
4. A densidade eletrônica calculada  $\rho_{KS}(r)$  é comparada com a anterior  $\rho(r)$ . Se as duas densidades forem iguais ou aproximadas dentro dos limites exigidos, diz-se que esta é a densidade eletrônica do estado fundamental. Se elas forem diferentes, uma nova

tentativa é feita, calculando-se uma nova densidade eletrônica, continuando a partir do processo 2.

## 2.3 Sistemas Periódicos

### 2.3.1 Células no espaço direto

A ideia de um cristal ideal dá-se pela sua construção a partir da repetição de uma mesma estrutura básica, seja ela um conjunto de átomos ou de moléculas (KITTEL, 2005). Nos primeiros estudos sobre o estado sólido foi proposto que os cristais possuíam uma forma externa regular devido à forma com que seus constituintes são arranjados (ATKINS & DE PAULA, 2006).

Uma maneira de se reproduzir a estrutura de cristais é por meio de uma rede espacial. Cada átomo, molécula ou grupo destes que se repetem em um cristal representam um ponto da rede, chamado de base (KITTEL, 2005). Esta rede espacial é dita como um conjunto de pontos de extensão infinita, descritos nas três dimensões, que devem ser rodeados de modo idêntico por seus grupos adjacentes (ATKINS & DE PAULA, 2006). Assim, os átomos podem ser arranjados orientando-se por três vetores  $a$ ,  $b$  e  $c$ , de forma que, translacionando a estrutura de um ponto  $r$  para outro  $r'$ , obtenha-se as mesmas conformações atômicas (KITTEL, 2005):

$$r' = r + ua + vb + wc , \quad (19)$$

onde  $u$ ,  $v$  e  $w$  são números inteiros.

Existe uma unidade fundamental que, quando transladada por esses vetores, reproduzem o cristal por inteiro, sem causar sobreposição de átomos ou deixar vazios. Esta unidade é chamada de célula unitária primitiva (ASHCROFT & MERMIN, 1976). Estas células unitárias possuem o menor volume possível (KITTEL, 2005) e são descritas através das redes de Bravais. Essas redes especificam a forma com que essas células são arranjadas no espaço, determinando a geometria da estrutura (ASHCROFT & MERMIN, 1976).

Existem quatorze tipos de rede de Bravais que estão expressos na Tabela 1, divididos em torno de sete sistemas cristalinos. Tomando um exemplo de uma célula unitária cúbica, esta possui uma configuração tetraédrica, formada por quatro eixos ternários (ATKINS & DE PAULA, 2006).

**Tabela 1** Tipos de redes de Bravais. (adaptado de KITTEL, 2005)

Sistema	Número de redes	Restrições para a célula convencional (eixos e ângulos) (1)(2)
Triclínico	1	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrômico	4	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

(1) a, b e c são eixos cristalinos;

O ângulo  $\alpha$  está compreendido entre b e c, o ângulo  $\beta$ , entre a e c e o ângulo  $\gamma$  entre b e a.

Os eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$  são os chamados parâmetros de rede da célula unitária e especificam o tamanho desta estrutura (ASHCROFT & MERMIN, 1976).

### 2.3.2 Teorema de Bloch

Para sólidos, em um hamiltoniano completo, a descrição dos elétrons torna-se complicada quando se tratando de mais de um elétron. Além de potenciais da interação elétron-núcleo, nota-se a presença de pares potenciais de interações elétron-elétron. Para a abordagem de um único elétron, assume-se que as interações são representadas por um potencial  $U(\mathbf{r})$ . No entanto, em um cristal perfeito, observa-se que o potencial apresenta certa periodicidade (ASHCROFT & MERMIN, 1976).

Pensando nisto, poucos anos após o surgimento da equação de Schrödinger, o físico suíço Felix Bloch, em 1928, enunciou um importante teorema, o Teorema de Bloch (SIMON, 2013). Através deste teorema, ele constatou que, para certo potencial periódico, as soluções da equação Schrödinger devem apresentar a seguinte forma (KITTEL, 2005):

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}), \quad (20)$$

sendo  $\mathbf{k}$  um vetor de onda, que pode ser retirado da primeira zona de Brillouin, e

$$u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{nk}(\mathbf{r}), \quad (21)$$

para todo  $\mathbf{R}$  na rede de Bravais. Assim, as equações (20) e (21) nos levam a:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{nk}(\mathbf{r}). \quad (22)$$

Desta forma, Bloch afirma que *as autofunções da equação de onda para um potencial periódico é um produto de uma onda plana por uma função que possui a periodicidade da rede cristalina*. Essas funções periódicas são ditas funções de onda de Bloch (KITTEL, 2005).

### 2.3.3 Células no espaço recíproco

Uma rede recíproca é dita como *um conjunto de vetores de onda  $\mathbf{k}$  que produzem ondas planas com a periodicidade de uma dada rede de Bravais* (ASHCROFT & MERMIN, 1976). Analogamente, assim como uma rede direta ocupa um espaço real, a rede recíproca ocupa um espaço recíproco, também conhecido como espaço  $\mathbf{k}$  (SIMON, 2013; TILLEY, 2006).

Considerando uma onda plana  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  e um conjunto de pontos  $\mathbf{R}$  que constituem uma rede de Bravais, temos a seguinte relação (ASHCROFT & MERMIN, 1976):

$$e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (23)$$

Após fatorar  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ , uma rede recíproca pode ser caracterizada como um conjunto de vetores de onda  $\mathbf{k}$ , satisfazendo

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = \mathbf{1}, \quad (24)$$

para todo  $\mathbf{R}$  na rede de Bravais. É importante observar que um conjunto de vetores  $\mathbf{k}$  constituirá uma rede recíproca somente se o conjunto de vetores  $\mathbf{R}$  for uma rede de Bravais. Além disso, uma rede recíproca está relacionada a uma rede de Bravais particular (ASHCROFT & MERMIN, 1976).

A fim de provar esta associação, nota-se em (25) que uma rede recíproca pode ser formada por um algoritmo a partir de vetores da rede direta. Assim:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3}{\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)}, \\ \mathbf{a}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{b}_3 \times \mathbf{b}_1}{\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)}, \\ \mathbf{a}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2}{\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)}. \end{aligned} \quad (25)$$

Sendo os vetores  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  e  $\mathbf{b}_3$  pertencentes à rede de Bravais e os vetores  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  pertencentes à rede recíproca (ASHCROFT & MERMIN, 1976). Desta forma, cada vetor da rede recíproca é ortogonal a dois eixos da rede direta, que pode ser demonstrado por:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (26)$$

em que  $\delta_{ij}$  refere-se ao delta de Kronecker:

$$\delta_{ij} = 0, \quad i \neq j$$

$$\delta_{ij} = 1, \quad i = j.$$

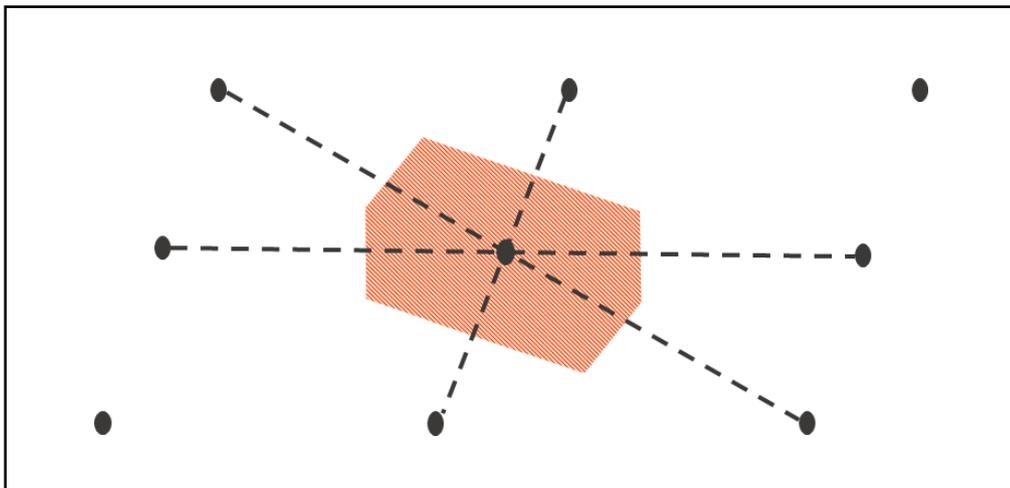
Assim, um vetor da rede recíproca pode ser dado da seguinte forma:

$$\mathbf{G} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad (27)$$

para  $n_1, n_2$  e  $n_3$  inteiros.

### 2.3.4 Primeira zona de Brillouin

A primeira zona de Brillouin é dita como uma célula primitiva de *Wigner-Seitz* da rede recíproca. Uma célula de *Wigner-Seitz* se define como a região mais próxima a um ponto da rede do que de qualquer outro ponto. A Figura 13 ilustra um exemplo de uma célula unitária de *Wigner-Seitz* para uma rede de Bravais bidimensional. Neste exemplo, os seis lados da célula dividem as linhas que unem o ponto central aos seus seis pontos vizinhos mais próximos (ASHCROFT & MERMIN, 1976). Deste modo, a primeira zona de Brillouin tem a mesma construção geométrica que uma célula de *Wigner-Seitz*, porém aplicada a célula do espaço  $k$ .



**Figura 13** Célula de *Wigner-Seitz* para uma rede de Bravais bidimensional (adaptado de KITTEL, 2005).

## 2.4 Resolução De Equações De Kohn-Sham Para Sistemas Periódicos

### 2.4.1 Funções de base e ondas planas

Inicialmente, os orbitais do tipo Hartree-Fock eram calculados numericamente, tendo as soluções expressas em valores tabelados sobre vários pontos do espaço. Em 1951, Roothaan apresentou uma forma mais apropriada de representar os orbitais Hartree-Fock, através de uma combinação linear de um conjunto de funções, as funções de base (LEVINE, PHYSICAL CHEMISTRY). Desta forma, os orbitais moleculares desconhecidos são expressos por um conjunto de funções conhecidas (JENSEN, 2007). A maioria dos métodos mecânicos-quânticos, como cálculos SCF (Campo Autoconsistente), CI (Configuração de Interação) e teoria da perturbação, iniciam com a escolha de um conjunto de funções de base que expressam os orbitais moleculares (LEVINE, QUANTUM CHEMISTRY).

Os cálculos semiempíricos já possuem um conjunto de bases definido. Para o caso de métodos *ab initio* ou DFT, um conjunto de bases deve ser especificado (YOUNG, 2011). A escolha adequada deste conjunto de funções irá interferir na qualidade do cálculo (LEVINE, QUANTUM CHEMISTRY). A função de base escolhida deve possuir um comportamento que esteja de acordo com a física do sistema. Além disto, quanto mais funções de base são adicionadas, melhor será a descrição do problema. No entanto, entende-se que um conjunto de funções completo levaria à solução exata do problema, porém, para isto, seria necessário o uso de um número infinito de funções, o que é inviável em termos computacionais atualmente (JENSEN, 2007).

A princípio, este conjunto de base pode ser formado por funções: exponencial, Gaussiana, polinomial, cúbica, ondas planas, entre outros. Em sistemas periódicos, por exemplo, por sua natureza infinita, se torna mais indicado o uso de funções de base de onda plana, pois são solução para o elétron livre. Funções exponenciais são computacionalmente mais difíceis de serem trabalhadas. As funções mais comuns de serem utilizadas são as: Orbitais do Tipo Slaters (STO) e Orbitais do Tipo Gaussiana (GTO), expressas, respectivamente, nas equações 28 e 29 abaixo (JENSEN, 2007).

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (28)$$

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (29)$$

$N$  representa a constante de normalização e  $Y_{l,m}$  são as funções dos esféricos harmônicos. A dependência exponencial da distância entre o núcleo e elétron dos STO levam à solução exata da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. Este tipo de função é empregado, geralmente, em cálculos de sistemas atômicos e diatômicos, permitindo alta precisão dos resultados, assim como em cálculos do método semiempírico (JENSEN, 2007). O fator exponencial permite rápida convergência à medida em que se aumenta o número de funções. No entanto, quando se trata de sistemas maiores, as funções do tipo GTO são mais fáceis de

serem desenvolvidas matematicamente, se tornando mais rápida de serem resolvidas (YOUNG, 2011).

Tomando o caso de cálculos envolvendo um sistema infinito, como, por exemplo, em células unitárias com condições periódicas de contorno, são necessárias funções que visem diretamente ao sistema como um todo (JENSEN, 2007). Os conjuntos de base de ondas planas cumprem com este papel. Apesar da grande quantidade de ondas planas necessárias para representar o sistema, as integrais envolvidas são simples de serem resolvidas. Deste modo, estes tipos de funções têm participação fundamental, por exemplo, em estudos da física do estado sólido (CRAMER, 2004).

Ao se resolver a equação de Schrödinger para sistemas periódicos, a solução deve satisfazer o teorema de Bloch, que pode ser expresso em função de  $k$ , tornando-se mais conveniente do que resolver em função de  $r$ . Assim, o resultado pode ser obtido através da soma de termos da forma (SHOLL & STECKEL, 2009):

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}), \quad (30)$$

em que o termo  $u_{nk}(\mathbf{r})$  possui a mesma periodicidade no espaço que a célula do sistema, que pode ser dada por :  $u_{nk}(\mathbf{r} + n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3)$ , sendo  $n_1, n_2$  e  $n_3$  inteiros e os parâmetros  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  e  $\mathbf{b}_3$  pertencentes à rede de Bravais. Funções do tipo  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  são chamadas de ondas planas. Assim, cálculos baseados nessas funções são ditos cálculos de ondas planas, onde é possível resolver a equação de Schrödinger para cada valor de  $k$ , independentemente (SHOLL & STECKEL, 2009).

Funções de ondas planas podem ser utilizadas na representação dos orbitais de Kohn-Sham, com aplicação no método DFT, da seguinte forma:

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} \psi_n(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}, \quad (31)$$

onde  $\psi_n(\mathbf{G})$  são os coeficientes de expansão,  $\Omega$  é o volume da célula primitiva,  $\mathbf{r}$  é a posição no espaço real e  $\mathbf{G}$  são os vetores da rede recíproca (BYLASKA, 2017). Estes vetores são determinados de forma que a função possua a periodicidade do sistema.

A conversão entre as representações do espaço real e o recíproco podem ser calculados através das Transformadas de Fourier, expressas em (32) e (33). Dada a eficiência dessas transformações, este se torna o principal motivo pelo qual o conjunto de funções de ondas planas são utilizados para cálculos no método DFT (BYLASKA, 2017).

$$f(\mathbf{r}_{i_1, i_2, i_3}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{j_1=1}^{N_1} \sum_{j_2=1}^{N_2} \sum_{j_3=1}^{N_3} F(\mathbf{G}_{j_1, j_2, j_3}) e^{i\mathbf{G}_{j_1, j_2, j_3} \cdot \mathbf{r}_{i_1, i_2, i_3}} \quad (32)$$

$$F(G_{i_1, i_2, i_3}) = \frac{\sqrt{\Omega}}{N_1 N_2 N_3} \sum_{j_1=1}^{N_1} \sum_{j_2=1}^{N_2} \sum_{j_3=1}^{N_3} f(\mathbf{r}_{j_1, j_2, j_3}) e^{-i\mathbf{G}_{j_1, j_2, j_3} \cdot \mathbf{r}_{i_1, i_2, i_3}} \quad (33)$$

Em cálculos envolvendo bases de ondas planas, há um truncamento na expansão da função. Desta forma, somente são mantidos na expansão os termos nos quais a energia cinética é menor que uma energia de corte máxima definida, sendo (BYLASKA, 2017):

$$\frac{1}{2} |\mathbf{G}|^2 \leq E_{cut} . \quad (34)$$

Os termos que fogem a esta definição possuem seus coeficientes determinados como zero. Este passo leva a uma diminuição do tempo computacional empregado no cálculo, visto que reduz o número de bases utilizadas. Por outro lado, há uma limitação dos efeitos da orientação da célula unitária sobre a solução do problema.

A expansão em ondas planas também pode ser empregada na determinação da densidade eletrônica, como mostra a equação (35) (BYLASKA, 2017):

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{N_{occ}} \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} . \quad (35)$$

Geralmente, energia de corte para a densidade é a mesma determinada para a função de onda, a qual pode ser aumentada ao ponto em que a energia do sistema não sofra alterações significativas. Uma diferença de cálculos de funções de onda e de densidade eletrônica é o fato da densidade ser o quadrado da função de onda, fazendo com que ela varie até duas vezes mais rápido. Assim, a densidade deve conter um número de ondas planas maior do que a expansão da função de onda correspondente, de forma que a simetria translacional se mantenha (BYLASKA, 2017).

## 2.4.2 Pseudopotencial

Os orbitais são mais simples de serem descritos em regiões mais externas e mais complexos na região dos núcleos. As funções de onda que descrevem as regiões mais afastadas têm sua forma parecida com as funções de ondas planas. Essas funções não sofrem influência do forte potencial gerado próximo ao núcleo devido ao efeito de blindagem eletrostática realizado por outros elétrons. Assim, a energia depende de um vetor de onda dado pela relação  $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ , ao se tratar de elétrons livres. Nas regiões próximas ao núcleo, os orbitais não se assemelham a ondas planas e estão sob a influência de um forte potencial, o que torna a relação de dependência entre  $\epsilon$  e  $k$  insignificante (KITTEL, 2005). Sob pequenos valores de raios  $r$ , o forte potencial presente no centro do átomo domina a equação de Schrödinger de modo que

as oscilações presentes em uma função de onda  $\psi_k$  são virtualmente idênticas a funções em outro estado atômico (HEINE, 1970). Além disto, para sistemas ou átomos maiores, há um grande número de elétrons próximos ao núcleo, fazendo com que seja necessário um grande número de funções de base para expandir os orbitais (JENSEN, 2007). Deste modo, em termos de cálculos computacionais, seria mais vantajoso uma aproximação das propriedades dos elétrons mais próximos ao núcleo de modo a reduzir o número de funções de base necessárias ao cálculo (SHOLL & STECKEL, 2009). Uma maneira de realizar essa aproximação é através da utilização de um *pseudopotencial*. A energia potencial real da região do centro pode ser substituída por uma energia potencial efetiva (pseudopotencial) (KITTEL, 2005), assim a densidade eletrônica de um conjunto de elétrons mais próximos ao núcleo é trocada por uma densidade mais suave, escolhida de modo a comportar propriedades dos elétrons verdadeiros. As propriedades dos elétrons mais próximos ao núcleo são, então, fixadas de forma com que eles sejam considerados “congelados” (SHOLL & STECKEL, 2009).

Para a realização de cálculos DFT, uma biblioteca de pseudopotenciais é disponibilizada, contendo uma entrada para cada elemento da tabela periódica. O pseudopotencial é desenvolvido considerando um átomo isolado de um desejado elemento, o qual pode ser empregado em cálculos envolvendo este certo átomo sob qualquer ambiente químico, sem a necessidade de ajustes. As características do pseudopotencial irão definir a energia de corte mínima que deve ser utilizada em cálculos envolvendo este átomo (SHOLL & STECKEL, 2009).

A teoria do pseudopotencial, proposto por Phillips e Kleinman (PHILLIPS & KLEINMAN, 1959), surgiu como uma ampliação do método de onda plana ortogonalizado (OPW) proposto por Herring (HERRING, 1940). Para uma aproximação da resolução das funções de onda dos elétrons próximos ao núcleo, Herring sugeriu uma ortogonalização de onda plana em todas as funções de onda do núcleo, assim cada onda plana é aumentada pela adição de uma combinação linear de orbitais da região central. No entanto, este procedimento traz algumas desvantagens, pois ao se ortogonalizar uma onda plana sobre as funções do núcleo, a simetria esférica do núcleo é perdida (PHILLIPS & KLEINMAN, 1959). Como uma extensão do OPW, o método do pseudopotencial ofereceu uma oportunidade de refinamentos dos cálculos (ASHCROFT & MERMIN, 1976).

Ao se descrever a função de onda exata para nível de valência como uma combinação linear de OPW a função de onda plana  $\phi_k^v$  pode ser expandida em:

$$\phi_k^v(\mathbf{r}) = \sum_K c_k e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} . \quad (36)$$

Assim, a função de onda de valência exata pode ser dada por:

$$\psi_k^v(\mathbf{r}) = \phi_k^v - \sum_c \left( \int d\mathbf{r}' \psi_k^{c*}(\mathbf{r}') \phi_k^v(\mathbf{r}') \right) \psi_k^c(\mathbf{r}) \quad (37)$$

Substituindo a equação 37 na equação de Schrödinger, com autovalor  $\varepsilon_k^v$ , temos:

$$H\phi_k^v - \sum_c (\int dr' \psi_k^{c*} \phi_k^v) H \psi_k^c = \varepsilon_k^v (\phi_k^v - \sum_c (\int dr' \psi_k^{c*} \phi_k^v) \psi_k^c) . \quad (38)$$

Visto que  $H \psi_k^c = \varepsilon_k^v \psi_k^c$ , para níveis exatos do núcleo, pode-se reescrever:

$$(H + V^R)\phi_k^v = \varepsilon_k^v \phi_k^v . \quad (39)$$

O operador  $V^R$  é definido como:

$$V^R\psi = \sum_c (\varepsilon_k^v - \varepsilon_c) (\int dr' \psi_k^{c*} \psi) \psi_k^c . \quad (40)$$

O pseudopotencial é definido como a soma do potencial periódico atual  $U$ , e  $V^R$ :

$$H + V^R = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{pseudo} . \quad (41)$$

Espera-se que o pseudopotencial seja pequeno o suficiente para que se possa justificar um cálculo aproximado do elétron livre dos níveis de valência (ASHCROFT & MERMIN, 1976).

### 2.4.3 Amostragem de Pontos-k

Cálculos envolvendo sistemas com condições periódicas de contorno são realizados através da integração de funções sobre a Zona de Brillouin (HENDRICK & PACK, 1976). Assim, um número infinito de elétrons é contabilizado por um número infinito de pontos-k (PAYNE et al, 1992). Com a finalidade de otimizar essas operações, pode-se levar em consideração somente um certo conjunto de pontos da Zona de Brillouin (HENDRICK & PACK, 1976). Isto é possível, pois, em pontos-k bem próximos, as funções de onda eletrônica serão quase idênticas. Desta forma, as funções presentes em uma região do espaço k podem ser representadas por funções de onda sobre um único ponto k, fazendo com que seja necessário ao cálculo estados eletrônicos em somente um número finito de pontos (PAYNE et al, 1992).

Uma função integrada sobre a zona de Brillouin pode ser definida por (TULIP):

$$f(\mathbf{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{BZ} F(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \sum_j \omega_j F(\mathbf{k}_j), \quad (42)$$

onde  $F(\mathbf{k})$  é a transformada de Fourier de  $f(\mathbf{r})$ ,  $\Omega$  é o volume da célula e  $\omega_j$  são fatores de peso.

O conjunto de pontos-k a ser escolhido deve ser o menor possível para reduzir o tempo de cálculo e, ao mesmo tempo, ser o suficiente para representar adequadamente o sistema. No caso de sistemas grandes, por exemplo, com centenas de átomos, o volume da célula no espaço recíproco se torna pequeno e poucos pontos-k são necessários para a descrição do sistema (LEE, 2012). Uma densa malha de pontos-k pode aumentar a precisão do resultado, porém, a um alto custo computacional (WISESA et al, 2016). O tamanho da rede de pontos necessária para o sistema pode ser determinado através de testes de convergência (GIBSON).

Para se definir um conjunto de pontos-k a ser empregado, um dos métodos utilizados é o de Monkhorst-Pack, o qual propõe ser um meio eficiente de integração de funções periódicas (HENDRICK & PACK, 1976). Os pontos k são distribuídos uniformemente pelo espaço de forma que podem ser definidos por:

$$\vec{k}_j = u_{1j}\vec{a}_1 + u_{2j}\vec{a}_2 + u_{3j}\vec{a}_3 \quad (43)$$

sendo  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  vetores do espaço recíproco e  $u_{ij} = (2r - q - 1)/2q$  ( $r = 1, 2, 3, \dots, q$ ), para  $q$  sendo um inteiro que determina o número de pontos k do conjunto. A equação 43 nos proporciona  $q^3$  pontos distintos da zona de Brillouin (HENDRICK & PACK, 1976).

## 2.5 Propriedades Eletrônicas Decorrentes da Condição de Periodicidade

### 2.5.1 Teoria de Bandas

Ao se considerar a formação de orbitais moleculares, em uma abordagem canônica, a partir de dois átomos, cada orbital atômico dará origem a dois orbitais moleculares. No caso de  $n$  quantidades de átomos, seriam originados  $n$  orbitais moleculares. Ao se utilizar uma grande quantidade de átomos, o número de orbitais e níveis de energia com valores de energia bastante próximos será alto (MIESSLER & DONALD), de forma com que o sistema se comporte como se fosse contínuo (HOUSECROFT & SHARPE, 2012). De forma mais prática, pode-se pensar em uma linha de átomos em que cada um possui um orbital  $s$  que se sobrepõe ao orbital  $s$  dos átomos vizinhos. Esses orbitais com energias similares irão formar as chamadas bandas. A espessura de cada banda é finita, mesmo que haja uma infinita quantidade de átomos, e irá depender da força de interação entre os átomos mais próximos (ATKINS, 2010).

As bandas comportam os elétrons dos átomos. A banda de mais alta energia ocupada com elétrons é chamada de banda de valência e a banda desocupada de mais baixa energia é chamada de banda de condução. A diferença de energia entre essas duas bandas é conhecida como gap de banda. Seu valor irá determinar as propriedades eletrônicas do material, definindo como condutor, semicondutor ou isolante (MIESSLER & DONALD). Essas propriedades também podem ser determinadas em termos do chamado nível de Fermi, o qual separa os orbitais ocupados daqueles não ocupados, sob a temperatura de zero absoluto. Assim, a passagem de corrente elétrica pode ser verificada pela mudança dos estados ocupados próximos ao nível de Fermi (KITTEL, 2005).

Para se verificar o comportamento de um elétron em um potencial periódico, a equação de onda para valores de  $k$  gerais pode ser examinada. Um ponto inicial pode ser dado a partir da observação do potencial de um elétron em uma rede linear. A energia potencial não varia com a translação da rede cristalina, assim, pode-se definir:  $U(x) = U(x + a)$ , em que  $a$  é a constante da rede. Por ser invariante, a energia potencial pode ser desenvolvida através da série de Fourier, calculada em função de vetores da rede recíproca  $G$ , da seguinte forma (KITTEL, 2005):

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx} , \quad (44)$$

Os valores dos termos  $U_G$  decrescem com o crescimento de  $G$ . Em um potencial coulombiano desprotegido,  $U_G$  reduzirá na proporção de  $1/G^2$ .

É necessário ainda que a função da energia potencial seja real, como pode ser descrita pela equação 45:

$$U(x) = \sum_{G>0} U_G (e^{iGx} + e^{-iGx}) = 2 \sum_{G>0} U_G \cos Gx , \quad (45)$$

Considera-se  $U_0 = 0$ .

A função de onda de um elétron em potencial periódico é desenvolvida em termos da equação de Schrödinger, em que as soluções de  $\psi$  são autofunções. Seguindo explicitamente, pode-se ter a função de onda em (KITTEL, 2005):

$$\left( \frac{1}{2m} p^2 + U(x) \right) \psi(x) = \left( \frac{1}{2m} p^2 + \sum_G U_G e^{iGx} \right) \psi(x) = \epsilon \psi(x) . \quad (46)$$

A função de onda pode ser definida ainda em termos da série de Fourier, levando em consideração a soma de todos os valores do vetor de onda dentro dos limites das condições periódicas de contorno (KITTEL, 2005). Assim:

$$\psi = \sum_K C(K) e^{iKx} , \quad (47)$$

sendo K real, possuindo a forma de  $2\pi n/L$ , para  $n$  inteiro, satisfazendo as condições periódicas em um comprimento L.

Os termos potenciais e cinéticos da equação 46, podem ser expressos em termos de coeficientes de Fourier, sendo, respectivamente (KITTEL, 2005):

$$\left(\sum_G U_G e^{iGx}\right) \psi(x) = \sum_G \sum_K U_G e^{iGx} C(K) e^{iKx}, \quad (48)$$

$$\frac{1}{2m} p^2 \psi(x) = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right)^2 \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_K K^2 C(K) e^{iKx} . \quad (49)$$

Substituindo as equações 48 e 49 em 46, temos:

$$\sum_K \frac{\hbar^2}{2m} K^2 C(K) e^{iKx} + \sum_G \sum_K U_G C(K) e^{i(K+G)x} = \epsilon \sum_K C(K) e^{iKx}. \quad (50)$$

Como cada componente de Fourier necessita ter o mesmo coeficiente nos dois lados da equação, temos (KITTEL, 2005):

$$(\lambda_K - \epsilon) C(K) + \sum_G U_G C(K - G) = 0 , \quad (51)$$

em que :

$$\lambda_K = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}. \quad (52)$$

A equação 52 é definida como equação central, visto que indica a representação de um conjunto de equações lineares simultâneas que conectam os termos  $C(K - G)$  a todos os vetores da rede recíproca G (KITTEL, 2005).

Após alguns rearranjos e a determinação dos valores de C, pode-se definir a função de onda por:

$$\psi_k(x) = \sum_G C(k - G) e^{i(k-G)x}, \quad (53)$$

em reformulação ao teorema de Bloch.

A equação 53 ainda pode ser reagrupada em:

$$\psi_k(x) = \left( \sum_G C(k - G) e^{-iGx} \right) e^{ikx} = e^{ikx} u_k(x), \quad (54)$$

para  $u_k(x)$  dado por:

$$u_k(x) \equiv \sum_G C(k - G) e^{iGx}. \quad (55)$$

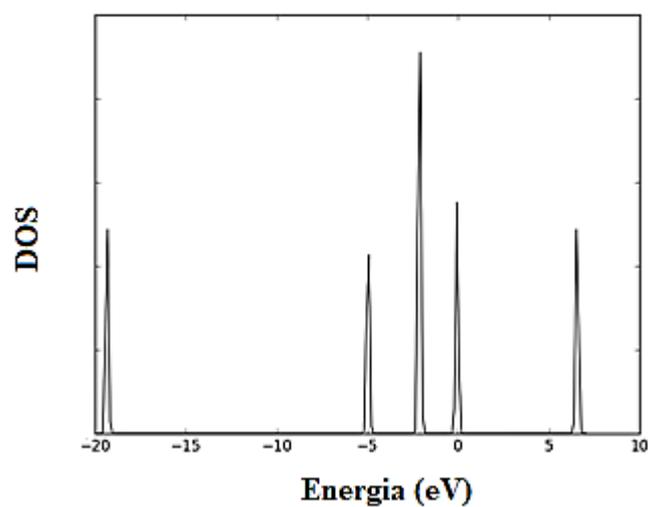
O vetor de onda  $k$ , o qual foi atribuído à função de onda de Bloch, determina uma banda de energia. Assim, para determinando valor de  $K$ , cada solução  $\epsilon$  estará em uma diferente banda de energia (KITTEL, 2005).

### 2.5.2 Densidade de Estados

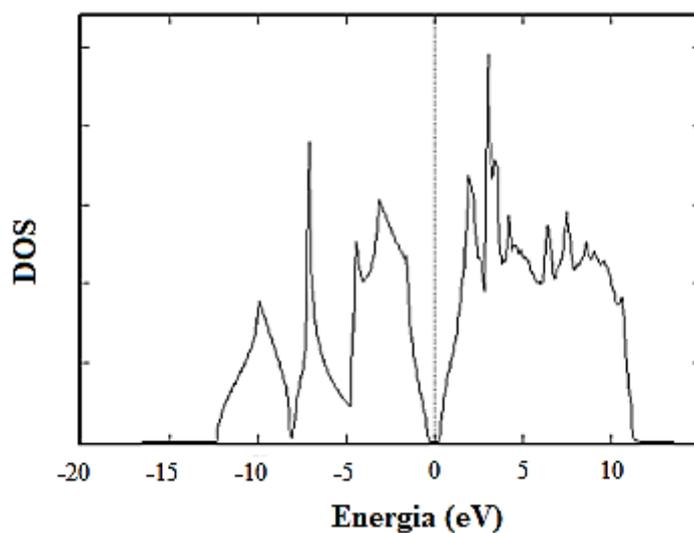
Uma das ferramentas utilizadas na descrição do estado eletrônico de um material é a densidade de estados (DOS) (SHOLL & STECKEL, 2009). Ela é definida como o número de estados permitidos por unidade de energia, dentro de uma faixa de energia, entre  $E$  e  $\delta E$  (YU & CARDONA, 2010).

Além de se mostrar uma forte ferramenta na descrição de estado eletrônico, podendo informar as características condutoras do material, a densidade de estados permite a realização de análise de sólidos do ponto de vista teórico, permitindo a investigação de propriedades químicas, como a determinação de: sólidos iônicos ou covalentes, adsorções físicas ou químicas (LEENAERTS et al, 2008; ZHOU et al, 2010), ligações  $\pi$  estendidas (RITTMEYER, S.P., GROß, 2012), processos de transferência de cargas (LEENAERTS et al, 2008) e propriedades magnéticas (LEENAERTS et al, 2008).

O DOS não se mostra uniforme ao longo de uma banda, pois a concentração de níveis de energia varia em cada região (ATKINS, 2010). Quanto maior for a concentração desses níveis de energia, mais contínuo será o aspecto do DOS. Para verificar isto, pode-se observar a diferença da representação da densidade de estados para moléculas e para sólidos, apresentadas nas Figuras 14 e 15, respectivamente.



**Figura 14** Densidade de Estados para uma molécula de monóxido de carbono (CO).  
(adaptado de KITCHIN, 2012)



**Figura 15** Densidade de Estados para o sólido silício. (adaptado de QUANTUM WISE, 2017)

A densidade de estados pode ser dada pela seguinte equação:

$$g(E) = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E} , \quad (56)$$

na qual obtém-se a densidade de estados por unidade de volume do cristal (NEAMEN, 2012).

## 2.6 Interações de Van der Waals

As interações de van der Waals são definidas como interações atrativas entre moléculas, as quais são dependentes da distância entre cada uma delas (ATKINS & DE PAULA, 2006). Apesar de ser considerada fraca frente às ligações covalentes e iônicas, este tipo de interação é importante para sólidos moleculares (MAHAN, 1965), sendo responsável pela formação de fases condensadas de espécies eletricamente neutras (ATKINS, 2010). A força associada à esta interação é denominada como dispersão, força de London ou força atrativa de van der Waals (CRAMER, 2004). Ela varia com uma distância  $R$  entre os átomos da ordem de  $1/R^6$  (KITTEL, 2005).

Ao se considerar dois átomos de um gás inerte separados a uma distância infinita, não há interação entre eles, configurando um valor de energia potencial igual a zero (CRAMER, 2004). À medida em que esses átomos vão se aproximando, devido ao movimento de elétrons e a distribuição de cargas em cada um, ocorre a indução de momentos de dipolos, originando uma interação de atração entre os dois átomos (KITTEL, 2005). Assim, esta interação não depende de superposições de densidades de cargas dos dois átomos para que ocorra. No entanto, à medida em que os dois elementos continuam a se aproximar um do outro ao ponto em que comece a ocorrer esta superposição de densidades de cargas, a energia eletrostática do sistema tende a crescer. Pelo princípio da exclusão de Pauli, esta energia da superposição torna-se repulsiva. Isto ocorre devido ao fato de, na superposição da distribuição de cargas de dois átomos, os elétrons do átomo 1 podem ocupar posições já ocupadas do átomo 2, e vice-versa. Assim, haveriam dois elétrons com todos os números quânticos iguais, o que é impossível pelo princípio de Pauli. Além disso, a superposição pode acontecer se houver a transferência parcial de elétrons para estados de energia mais altos, que ainda não foram ocupados. Porém, isto ocasiona ao aumento da energia do sistema, contribuindo com o aumento da repulsão no sistema (KITTEL, 2005). Esta repulsão acaba por prevenir a colisão da matéria em densidades nucleares (ATKINS & DE PAULA, 2006).

Matematicamente, a interação de van der Waals pode ser descrita a partir de um modelo unidimensional de um oscilador harmônico (HOLSTEIN, 2001). Supondo a presença de dois osciladores harmônicos lineares e iguais (Figura 16), distanciados de um valor  $R$ , em que cada uma das partículas possui cargas +/- separadas por  $x_1$  e  $x_2$ , teremos o Hamiltoniano dado por (KITTEL, 2005):

$$H = H_0 + H_1, \quad (57)$$

sendo:

$$H_0 = \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x_2^2 \quad (58)$$

e

$$H_1 = \frac{e^2}{4\pi} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R+x_1-x_2} - \frac{1}{R+x_1} - \frac{1}{R-x_2} \right) \quad (59)$$

Assumindo que a distância  $R$  é grande comparada ao tamanho do átomo  $R > x_1, x_2$ , temos:

$$H_1 \approx -2 \frac{e^2 x_1 x_2}{4\pi R^3}. \quad (60)$$

O sistema pode ainda ser diagonalizado em termos de coordenadas  $x_{\pm} = (x_1 \pm x_2)/\sqrt{2}$ . Assim (HOLSTEIN, 2001):

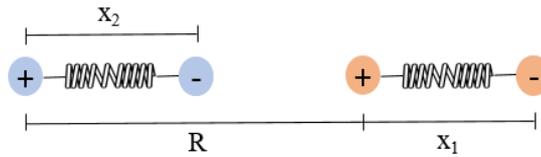
$$H = \frac{p_+^2}{2m} + \frac{1}{2} \left( m\omega_0^2 - \frac{2e^2}{4\pi R^3} \right) x_+^2 + \frac{p_-^2}{2m} + \frac{1}{2} \left( m\omega_0^2 - \frac{2e^2}{4\pi R^3} \right) x_-^2 \quad (61)$$

Para osciladores harmônicos com frequências deslocadas:

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\omega_0^2 \mp \frac{2e^2}{4\pi R^3}} \cong \omega_0 \mp \frac{e^2}{4\pi m \omega_0 R^3} - \frac{e^4}{32\pi^2 m^2 \omega_0^3 R^6} + \dots \quad (62)$$

Assim, o potencial de van der Waals é o deslocamento da energia do estado fundamental devido à interação de Coulomb, sendo dado por (HOLSTEIN, 2001):

$$V(R) = \frac{1}{2} \omega_+ + \frac{1}{2} \omega_- - 2 \left( \frac{1}{2} \omega_0 \right) \cong - \frac{e^4}{32\pi^2 m^2 \omega_0^3 R^6}. \quad (63)$$



**Figura 16** Modelo unidimensional de oscilador harmônico (adaptado de KITTEL, 2005).

### 3.1 Metodologia

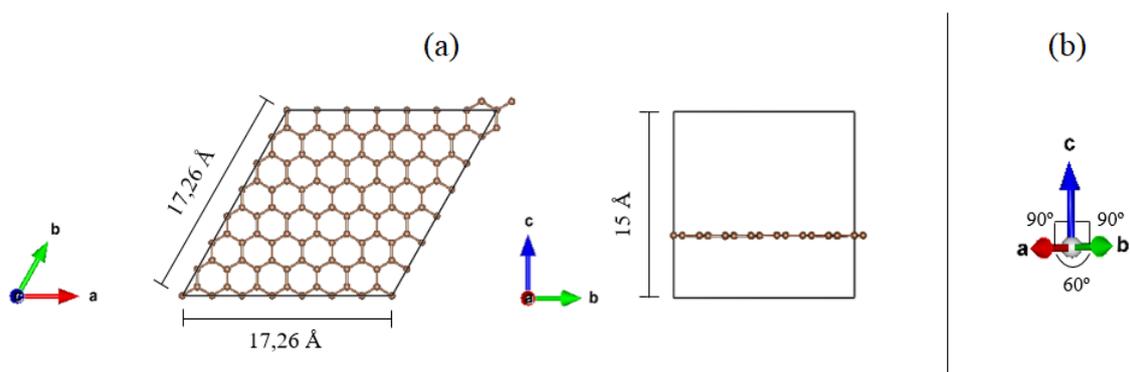
Os cálculos teóricos realizados para o desenvolvimento deste trabalho foram realizados utilizando o pacote computacional Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). Para os funcionais de troca e correlação foi utilizado a metodologia GGA optB86b-vdW (BECKE, 1986), que contempla interações de van der Waals. A construção das funções de onda baseou-se em um conjunto de ondas planas combinadas com um pseudopotencial do tipo PAW (Projector augmented-wave) (BLÖCHL, 1986; KRESSE & JOUBERT, 1999), tendo 0,02 eV/Å como critério de convergência de força e  $1 \times 10^{-4}$  eV como critério de convergência de energia.

Em relação aos testes de convergência, para a determinação da amostragem de pontos k, foi utilizado o procedimento de Monkhorst-Pack (MP). As geometrias otimizadas utilizaram a malha 4x4x1 na amostragem de pontos k, com uma energia de corte de 500 eV, sem restrições de geometria. Na realização da investigação do processo de adsorção, para uma determinada estrutura de cada um dos grupos substituintes, verificou-se as análises de Densidade Diferencial de Carga (DDC), Densidade de Estados (DOS) e Estrutura de Bandas. As duas últimas análises mencionadas foram realizadas com um grid 12x12x1 de pontos k, por necessitarem de uma amostragem de pontos mais densa, mantendo os 500 eV de energia de corte. A estrutura de bandas foi realizada seguindo o caminho de alta simetria K- $\Gamma$ -M-K através do software Vaspurin (KODA & GUILHON, 2017).

## 3.2 Modelagem dos Sistemas

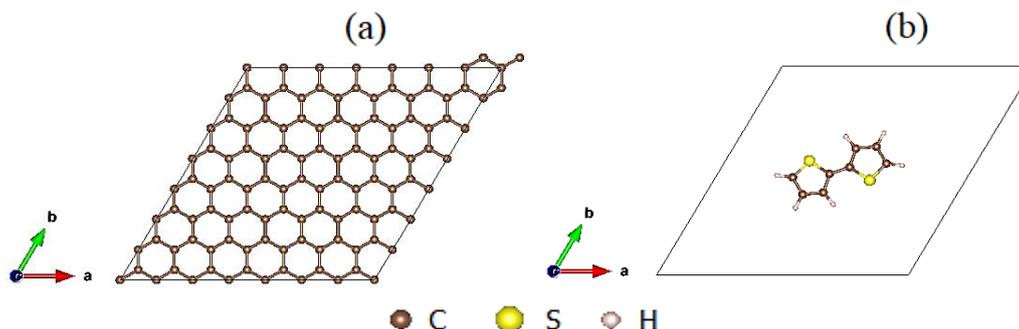
### 3.2.1 Teste de convergência

Os sistemas de estudo consistem em uma superfície de grafeno sobre a qual será adsorvido o dímero de tiofeno e seus derivados, no intuito de dar continuidade à um estudo prévio realizado utilizando monômero de tiofeno e derivados como moléculas adsorvidas (DA SILVA et al). Para a construção dos sistemas, primeiramente, torna-se necessário a realização de testes de convergência para a definição de parâmetros, como a energia de corte e a rede de pontos k a serem considerados nas operações das funções de base dos sistemas. Inicialmente, geometrias de grafeno e dímero de tiofeno são tratadas isoladas. Para cada uma das estruturas, foi construída uma supercélula (7x7) de estrutura hexagonal, com vetores de rede com magnitude  $a = b = 17,26 \text{ \AA}$  e  $c = 15 \text{ \AA}$  e ângulos  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 60^\circ$ , indicados na Figura 17. O vetor c de módulo igual a  $15 \text{ \AA}$  foi escolhido no intuito de evitar possíveis interações entre as imagens periódicas ao longo da direção de adsorção.



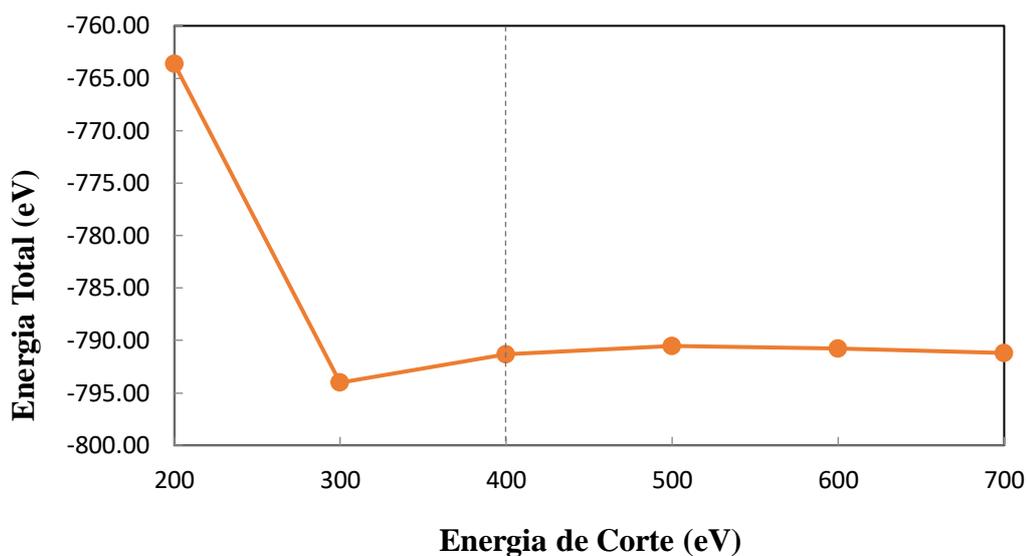
**Figura 17** (a) Vista superior e lateral da supercélula com a indicação dos parâmetros a, b e c; (b) Representação dos ângulos  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$  formados pelos vetores da supercélula.

Foram utilizados um total de 98 átomos de carbono compondo a monocamada de grafeno. O dímero possui um total de 16 átomos, sendo 8 carbonos, 6 hidrogênios e 2 enxofres. As estruturas estão representadas na Figura 18, em uma vista superior.

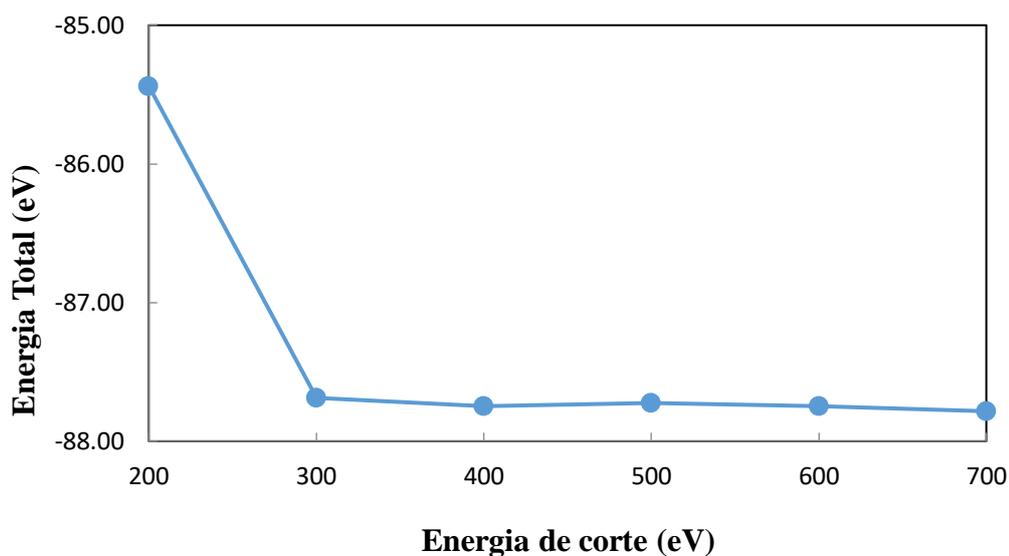


**Figura 18** Vista superior das estruturas (a) grafeno e (b) dímero de tiofeno montadas para teste de convergência.

A energia de corte é dada para um conjunto de funções de ondas planas do sistema. Ela delimita o número de funções utilizadas no cálculo, caso contrário, haveria infinitas funções a serem resolvidas, o que é computacionalmente inviável. Assim, funções com energia menor que a energia de corte são incluídas no conjunto de bases. Funções com energia maior que a energia de corte não exercem influências significativas no sistema. Desta forma, o processo de convergência de valores de energia passa a ser otimizado. Para a definição da energia de corte, através da realização de cálculos SCF, verificou-se a variação da energia total do sistema frente a diferentes energias de corte testadas, para valores de 200 a 700 eV. Os valores obtidos estão expressos nas Figuras 19 e 20, para o grafeno e a molécula, respectivamente. Observando os dados, nota-se que para energias de corte maiores que 500 eV a energia total do sistema não se altera significativamente. Assim, para valores maiores que 500 eV, a energia total do sistema não sofrerá grandes influências. Com isto, este é o valor de energia de corte adotado na realização dos cálculos do presente trabalho. A linha tracejada em ambas as figuras, demarcando uma energia de 400 eV, se referem à energia de corte de referência expressa nos pseudopotenciais utilizados nos cálculos. Caso a energia de corte do sistema não fosse definida, este seria o valor empregado (400 eV). Assim, visto que foi determinada uma energia de corte maior do que a padrão, um maior número de ondas planas foi considerado nos cálculos desses sistemas.

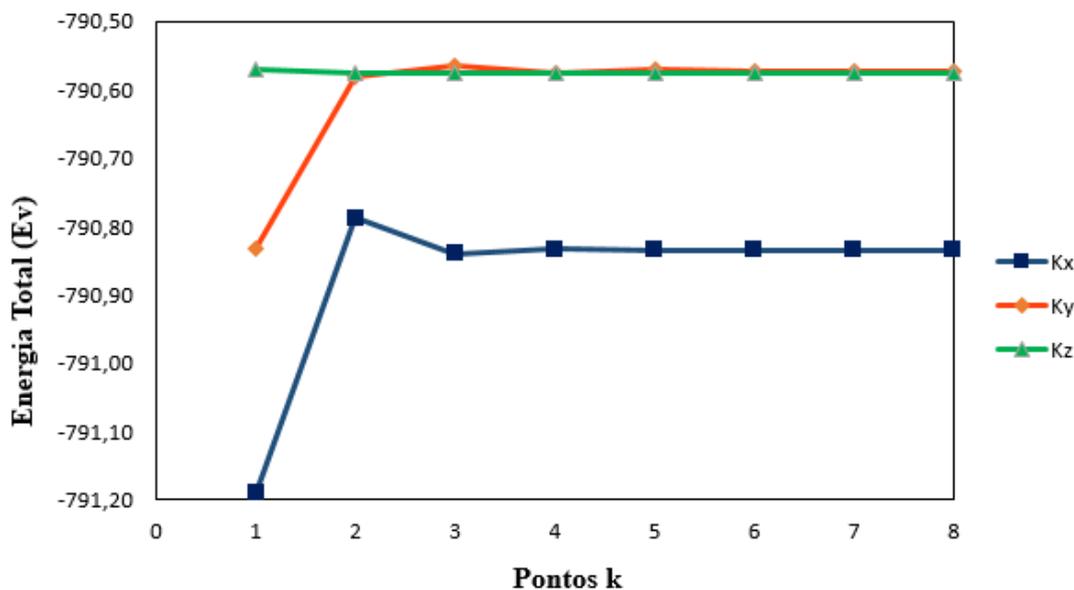


**Figura 19** Valores de energia obtidos no teste de energia de corte para a superfície de grafeno.



**Figura 20** Valores de energia obtidos no teste de energia de corte para o dímero

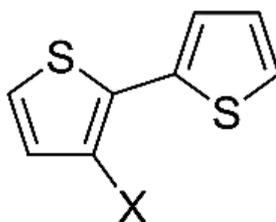
Em relação a rede de pontos  $k$ , o conjunto de pontos deve ser aquele que consiga representar o sistema com o menor número de pontos aceitáveis, os quais serão utilizados para a integração na primeira zona de Brillouin. Para a determinação da amostragem, cálculos SCF foram executados, seguindo o método de Monkhorst-Pack, e verificou-se a variação da energia total em resultado às diferentes amostras de pontos  $k$  testadas. Foram utilizados intervalos de pontos para  $k_x$ ,  $k_y$  e  $k_z$  na faixa de 1 a 8, sendo testados individualmente nos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , respectivamente. Os resultados obtidos estão demonstrados nas Figuras 21, para a superfície de grafeno. É possível observar que, para valores de  $k_x$ ,  $k_y$  e  $k_z$  maiores que 4, a energia total não sofre grandes variações. No entanto, será assumido uma rede de pontos  $k$  igual a  $4 \times 4 \times 1$  ( $k_x$ ,  $k_y$  e  $k_z$ ), visto que se utiliza uma zona de Brillouin bidimensional, necessitando de somente um ponto para  $k_z$ .



**Figura 21** Teste de convergência para amostragem de pontos k da superfície de grafeno.

### 3.2.2 Sistemas

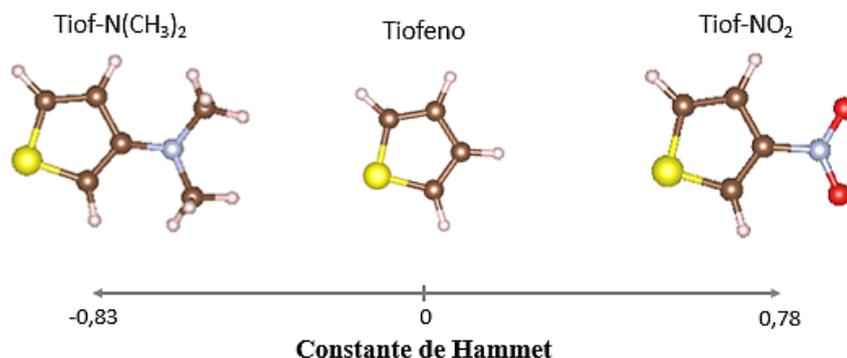
Para a realização deste trabalho, três sistemas foram analisados. A fim de explorar propriedades e comportamentos deste sistema híbrido semiconductor grafeno/tiofeno, foram considerados dímeros de tiofeno e seus derivados substituídos, trocando o hidrogênio por um grupo retirador de carga ( $\text{NO}_2$ ) e um grupo doador ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) na posição X indicada na Figura 22 (RITTMEYER & GROß. 2012). Trata-se da posição de substituição experimental, onde irá ocorrer a modificação com grupos funcionais. Um exemplo pode ser observado no polímero P3HT, no qual uma cadeia lateral formada por um grupo hexil está presente neste padrão. Neste trabalho, foi considerado o dímero monossustituído como forma de realizar melhores comparações entre os dímeros estudados neste trabalho e os monômeros que foram analisados, previamente, em outro estudo (DA SILVA et al).



**Figura 22** Representação do padrão de substituição no dímero de tiofeno.

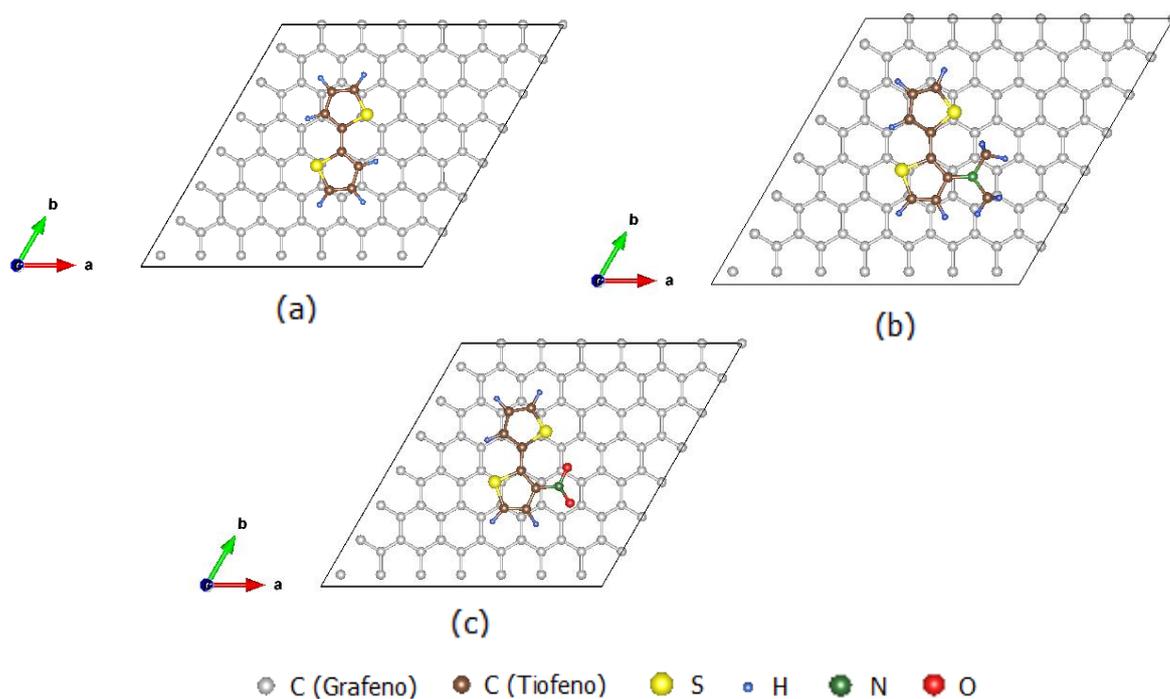
As características eletrodoadoras e eletroreceptoras dos substituintes podem ser comparadas e observadas em termos da Constante de Hammet (HANSCH et al, 1991), método

que trata o efeito eletrônico de substituintes sobre o benzeno experimentalmente. Os valores das constantes dos grupos substituintes utilizados neste trabalho estão expressos na Figura 23, utilizando como base o monômero de tiofeno. Quanto mais negativa a constante, maior o caráter doador do grupo. Quanto mais positiva, maior o caráter receptor do grupo. Assim, como pode ser observado, os grupos escolhidos apresentam caráter eletrônico definido, além de serem grupos padrões empregados nestes tipos de análise eletrônica.



**Figura 23** Constantes de Hammett referentes aos grupos substituintes  $NO_2$  e  $N(CH_3)_2$ .

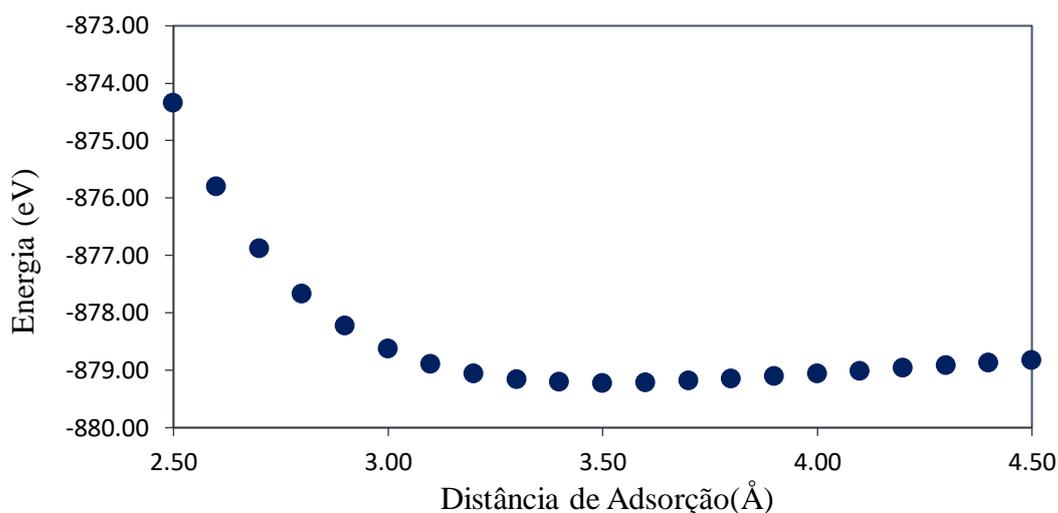
Inicialmente foram construídas três supercélulas, uma para cada sistema, as quais foram otimizadas com um critério de convergência de força de  $0,02 \text{ eV/\text{Å}}$  em cada átomo. A Figura 24 mostra cada uma das estruturas. Para a adsorção do dímero de tiofeno sobre o grafeno diversas orientações relativas seriam possíveis. Porém, a conformação na qual os planos do grafeno e do anel de tiofeno são ortogonais ao mesmo eixo é a de maior interesse do ponto de vista experimental. Este tipo de orientação está presente, por exemplo, em materiais utilizados em dispositivos OPVs e OLEDs (CHAE et al, 2017). Assim, as moléculas foram posicionadas paralelamente à superfície de grafeno, de forma com que ficassem no centro da supercélula, em relação aos eixos a e b, a fim de evitar interações espúrias com moléculas de imagens vizinhas. Além disso, procurou-se a sobreposição dos anéis da superfície com os anéis do tiofeno, com o intuito de promover uma maior interação entre as estruturas, pela superposição dos orbitais, e verificar a existência de possíveis transferências de cargas, as quais podem ser realizadas via hibridização dos mesmos.



**Figura 24** Vista superior das estruturas utilizadas no estudo: (a) Grafeno + Dímero sem substituinte, (b) Grafeno + Dímero com Substituinte  $N(CH_3)_2$  e (c) Grafeno + Dímero com substituinte  $NO_2$ .

### 3.2.2.1 Scan vertical

Para a verificação da distância mínima entre o grafeno e o adsorbato, cálculos SCF foram realizados com a estrutura sem substituinte para valores de distâncias de 2,5 Å a 4,5 Å. Manteve-se fixa a estrutura do grafeno, variando-se somente a posição do dímero de tiofeno, sobre uma extensão perpendicular à superfície, paralela ao eixo c, realizando-se um scan rígido. Os valores obtidos estão expostos na Figura 25. Nota-se que o sistema se mostra mais estável com uma separação interfacial de aproximadamente 3,50 Å. Este valor está de acordo com valores obtidos em trabalhos prévios (YU et al, 2011; DA SILVA et al) e será o valor utilizado para o estudo do comportamento do sistema.

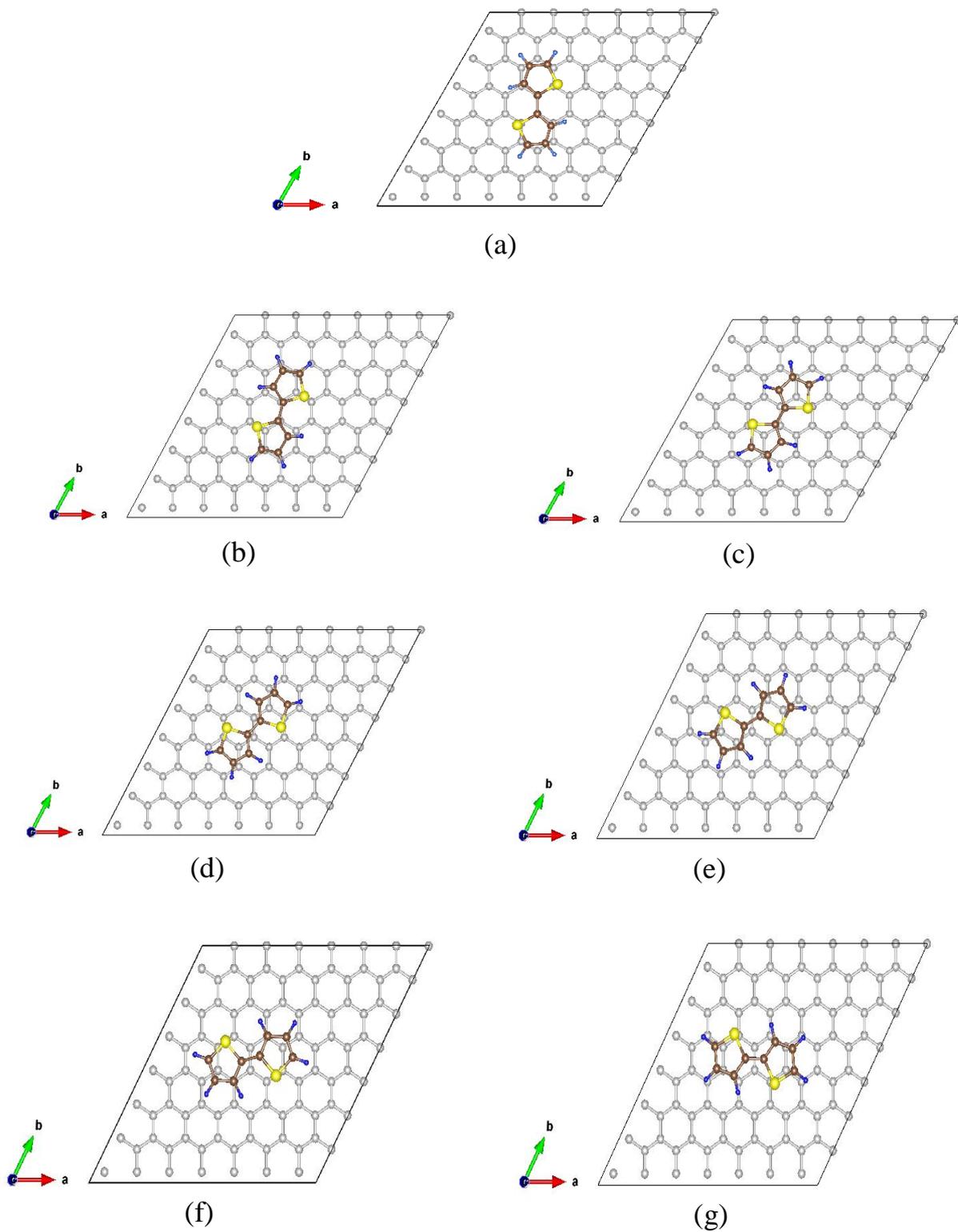


**Figura 25** Valores de energia obtidos na realização do SCAN para verificação da posição de adsorção da molécula.

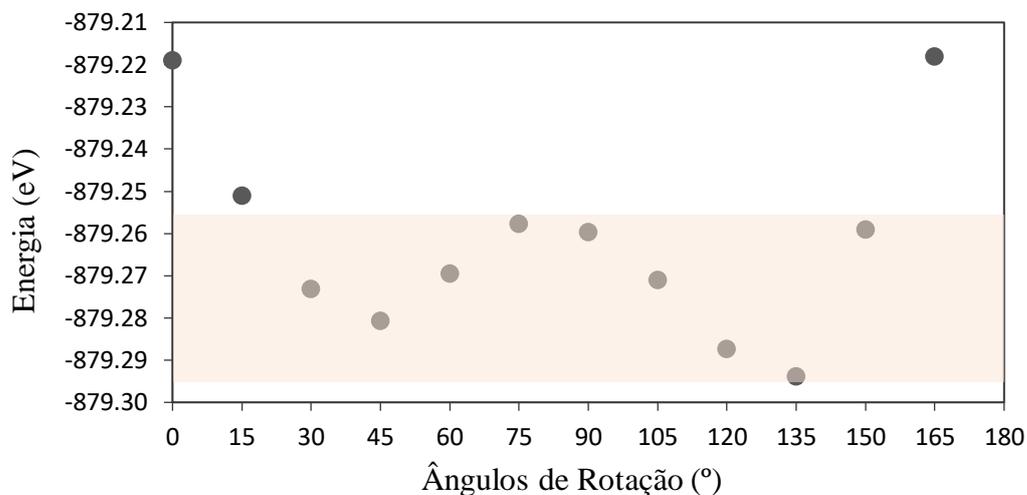
A partir da Figura 25, é possível notar que a adsorção presente neste sistema trata-se de uma adsorção fraca, majoritariamente física, visto que a curva de energia apresenta um comportamento suave, onde não há a presença de um poço de energia mais evidente.

### 3.2.2.2 Scan horizontal

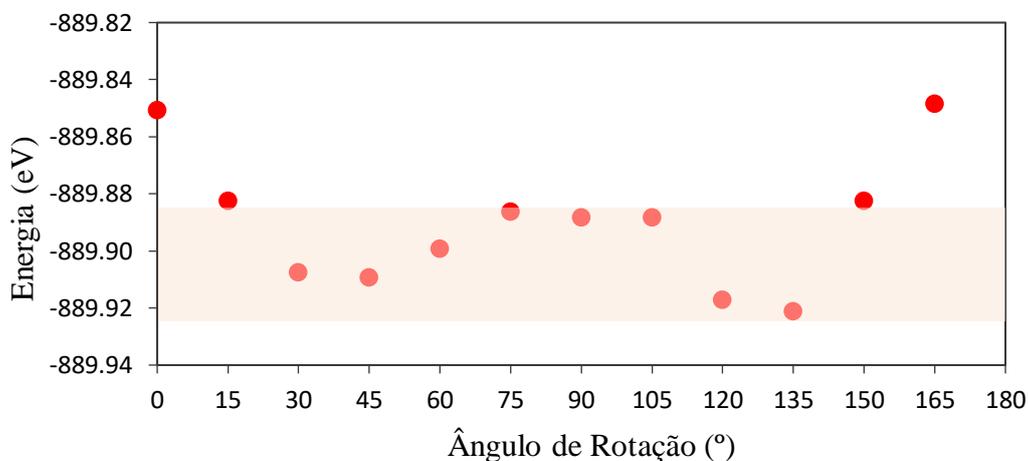
Com o intuito de verificar a influência da posição dos adsorbatos sobre o grafeno no processo de adsorção, cada molécula foi rotacionada de  $0^\circ$  até  $165^\circ$ , em intervalos de  $15^\circ$ , paralelamente à superfície de grafeno. A posição inicial de rotação é aquela indicada na figura 24, sendo rotacionada em sentido horário, gerando os ângulos:  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $75^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $105^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $135^\circ$ ,  $150^\circ$  e  $165^\circ$ . A Figura 26 apresenta as estruturas com ângulos de rotação de  $0^\circ$  a  $90^\circ$ . O eixo de rotação foi fixado pelo meio da ligação C-C entre os dois anéis do tiofeno com o meio da ligação C-C do anel do grafeno, posicionada logo abaixo desta. Os valores de energia obtidos por meio de cálculos SCF para cada geometria estão representados nas Figuras 27, 28 e 29 para os substituintes H,  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  respectivamente.



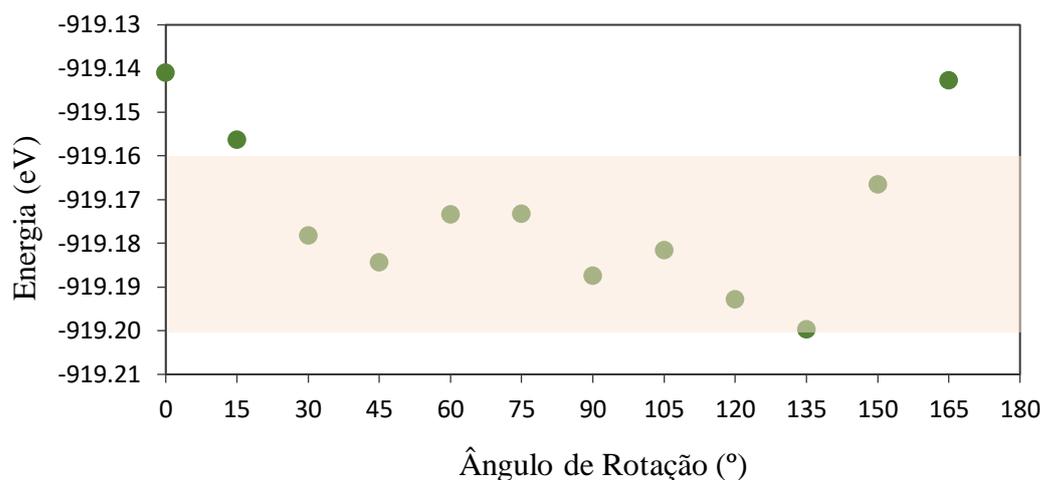
**Figura 26** Representação das estruturas com os seguintes ângulos de rotação: (a) 0°, (b) 15°, (c) 30°, (d) 45°, (e) 60°, (f) 75° e (g) 90°.



**Figura 27** Valores de energia obtidos nos cálculos SCF para cada geometria de rotação para a estrutura sem substituinte. O conjunto de pontos destacados em rosa encontram-se com diferenças de energia inferiores à precisão química (0,04 eV).



**Figura 28** Valores de energia obtidos nos cálculos SCF para cada geometria de rotação para a estrutura com o grupo substituinte NO<sub>2</sub>. O conjunto de pontos destacados em rosa encontram-se com diferenças de energia inferiores à precisão química (0,04 eV).



**Figura 29** Valores de energia obtidos nos cálculos SCF para cada geometria de rotação para a estrutura com o grupo substituinte  $N(CH_3)_2$ . O conjunto de pontos destacados em rosa encontram-se com diferenças de energia inferiores à precisão química (0,04 eV).

Em cada um dos sistemas podemos observar a existência de um comportamento periódico das energias em relação à posição de rotação. Ainda é possível destacar a presença de uma certa rugosidade na superfície de energia potencial, onde não se verifica a presença de máximos e mínimos bem definidos. Em todos os sistemas, uma estrutura com menor energia foi obtida com a rotação de  $135^\circ$ , sendo um mínimo global. Dada a precisão química dos cálculos da ordem de  $4 \times 10^{-2}$  eV (KLIMES et al, 2010), os valores que se encontram dentro das faixas demarcadas nas Figuras 27, 28 e 29 se tornam estatisticamente equivalentes. Assim, pode-se dizer que a posição da molécula sobre a superfície não exerce forte influência sobre o sistema. Tendo em vista esta equivalência e o comportamento periódico, as análises empregadas neste trabalho serão feitas com bases nas estruturas de 0 a  $90^\circ$ .

Cada uma das estruturas citadas foi otimizada de modo a minimizar tensões e deslocamentos, resultando em estruturas mais estáveis que foram utilizadas nas análises posteriores. Após a relaxação citada, os ângulos de rotação sofreram algumas variações e estão expressos na Tabela 2.

**Tabela 2** Novos valores de ângulos de rotação após otimização de estrutura.

Ângulo de Rotação (°)	Ângulo após otimização (°)		
	X : H	X : NO <sub>2</sub>	X : N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
0	1,60	3,04	0,02
15	16,56	18,24	14,01
30	31,33	32,69	29,40
45	45,96	46,80	43,17
60	60,33	61,57	57,73
75	74,67	75,78	72,90
90	89,06	90,43	86,68

### 3.3 Parâmetros Geométricos

Após a relaxação do dímero de tiofeno sobre o grafeno, foram analisados alguns parâmetros geométricos, como representado na Figura 30 e na Tabela 3. Esses parâmetros foram verificados para a molécula isolada, antes da adsorção e após a adsorção, para o ângulo de rotação de 45,96°.

**Tabela 3** Comprimentos e ângulos de ligação para o dímero de tiofeno sem substituinte.



**Figura 30** Padrão de numeração dos átomos de dímero de tiofeno sem substituinte.

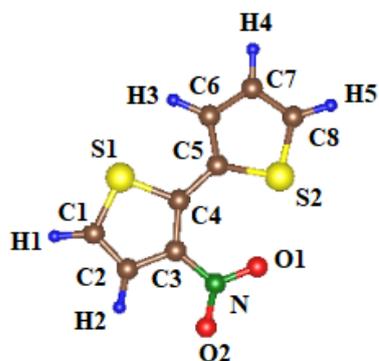
Comprimento (Å)	Isolada	Adsorvida
dC1C2	1,37	1,38
dC2C3	1,42	1,42
dC3C4	1,39	1,39
dC4C5	1,45	1,45
dC5C6	1,39	1,39
dC6C7	1,42	1,42
dC7C8	1,37	1,38

dC1H1	1,09	1,09
dC2H2	1,09	1,09
dC3H3	1,09	1,09
dC6H4	1,09	1,09
dC7H5	1,09	1,09
dC8H6	1,09	1,09
dS1C1	1,72	1,72
dS1C4	1,74	1,74
dS2C5	1,74	1,74
dS2C8	1,72	1,72
<hr/>		
<b>Ângulo Diedro (°)</b>		
<hr/>		
ΦS1C4C5S2	179,90	178,43
<hr/>		

Observando-se os dados obtidos nota-se que não houve mudança significativa na estrutura da molécula isolada para a molécula adsorvida, visto que os comprimentos de ligação, em sua maioria, permanecem os mesmos e há uma ligeira variação apenas no ângulo diedro entre os anéis.

A Tabela 4 indica os valores obtidos para os comprimentos e ângulos de ligação para o dímero de tiofeno com o substituinte NO<sub>2</sub>, comparando-se as estruturas isoladas e após adsorção, para a estrutura de 46,80° de rotação. A numeração dos átomos foi seguida de acordo com o mostrado na Figura 31.

**Tabela 4** Comprimentos e ângulos de ligação para o dímero de tiofeno com substituinte NO<sub>2</sub>.



**Figura 31** Padrão de numeração dos átomos de dímero de tiofeno com substituinte NO<sub>2</sub>.

Comprimento (Å)	Isolada	Adsorvida
dC1C2	1,36	1,36
dC2C3	1,43	1,43
dC3C4	1,41	1,41
dC4C5	1,45	1,45
dC5C6	1,40	1,40
dC6C7	1,41	1,41
dC7C8	1,38	1,38
dC1H1	1,09	1,09
dC2H2	1,09	1,09
dC6H3	1,09	1,09
dC7H4	1,09	1,09
dC8H5	1,09	1,09
dS1C1	1,72	1,72
dS1C4	1,74	1,74
dS2C5	1,75	1,75
dS2C8	1,70	1,71
dC3N	1,43	1,43
dNO1	1,25	1,25
<b>Ângulos (°)</b>		
$\alpha$ C3NO1	118,40	118,27
$\alpha$ C3NO2	118,06	118,32
<b>Ângulo Diedro (°)</b>		
$\Phi$ S1C4C5S2	179,93	177,36

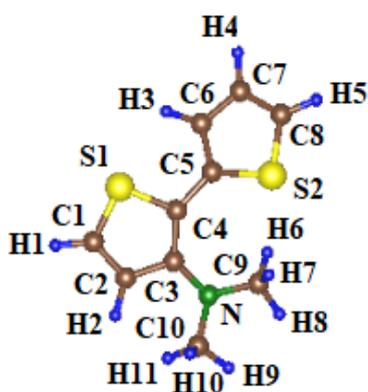
$\Phi$ C4C3NO1	0,22	3,08
$\Phi$ C2C3NO2	0,19	1,81

Nota-se que não houve mudança significativa nos comprimentos de ligação da molécula isolada e da molécula adsorvida, assim como para os ângulos de ligação. Com relação aos ângulos diedros, observou-se uma maior variação do que a verificada para o grupo sem substituinte, possivelmente devido à influência do grupo doador.

Na Tabela 5 é possível observar os valores obtidos para os comprimentos e ângulos de ligação para o dímero de tiofeno com o substituinte  $N(CH_3)_2$ , tanto para a estrutura isolada quanto após a adsorção, para a estrutura de  $43,17^\circ$ . A numeração dos átomos foi seguida de acordo com o mostrado na Figura 32.

**Tabela 5** Comprimentos e ângulos de ligação para o dímero de tiofeno com substituinte  $N(CH_3)_2$ .

Comprimento (Å)	Isolada	Adsorvida
dC1C2	1,36	1,37
dC2C3	1,44	1,44
dC3C4	1,42	1,42
dC4C5	1,47	1,47
dC5C6	1,40	1,40
dC6C7	1,42	1,42
dC7C8	1,37	1,37
dC1H1	1,09	1,09
dC2H2	1,09	1,09
dC6H3	1,09	1,09
dC7H4	1,09	1,09
dC8H5	1,09	1,09
dS1C1	1,70	1,70
dS1C4	1,76	1,76
dS2C5	1,75	1,75

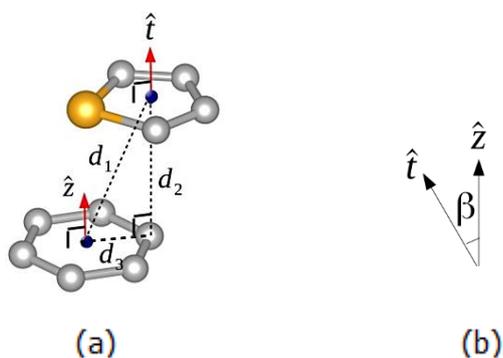


**Figura 32** Padrão de numeração dos átomos de dímero de tiofeno com substituinte  $N(CH_3)_2$ .

dS2C8	1,71	1,72
dC3N	1,39	1,39
dNC9	1,45	1,45
<b>Ângulos (°)</b>		
$\alpha$ C3NC9	122,63	121,50
$\alpha$ C3NC10	123,95	117,97
<b>Ângulo Diedro (°)</b>		
$\Phi$ S1C4C5S2	179,97	154,60
$\Phi$ C4C3NC9	0,18	13,13
$\Phi$ C2C3NC10	0,07	19,26

Assim como nos outros casos, é possível observar que não houve mudança significativa nos comprimentos de ligação da molécula isolada e da molécula adsorvida. Uma maior variação é observada com relação aos ângulos, principalmente para os ângulos diedros, onde verificou-se uma diferença de aproximadamente 25° após a adsorção em relação à ligação entre os anéis. A influência do grupo se torna mais forte neste caso.

Tomando como base as estruturas grafeno/tiofeno e derivados, partindo da geometria otimizada, alguns parâmetros lineares foram definidos: a distância entre o centro do anel do tiofeno e o centro do anel do grafeno ( $d_1$ ), a distância ao longo do empilhamento  $\pi$  ( $d_2$ ) e a distância do deslocamento centro-centro projetada sobre o plano do grafeno ( $d_3$ ), como mostrado na Figura 33. Além disso, foi verificado o ângulo de inclinação  $\beta$  sofrido pela molécula sobre a superfície do grafeno, que é dado pelo ângulo formado entre o vetor  $\hat{t}$ , perpendicular à superfície do tiofeno, e o vetor  $\hat{z}$ , perpendicular à superfície do grafeno.



**Figura 33** Parâmetros definidos para a avaliação de propriedades geométricas: (a) distâncias  $d_1$ ,  $d_2$  e  $d_3$ ; (b) ângulo  $\beta$ .

Os resultados obtidos estão expressos nas Tabelas 6 e 7 para o grupo H, 8 e 9 para o grupo NO<sub>2</sub> e 10 e 11 para o grupo N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. O anel A se refere ao anel tiofênico do dímero ao qual está ligado ao substituinte. O anel B se refere ao anel da molécula sem substituinte.

**Tabela 6** Parâmetros estruturais, do anel A, da adsorção do dímero não substituído sobre o grafeno em relação ao ângulo de rotação.

Ângulo de Rotação (°)	X : H (Anel A)					Ângulo de Inclinação (°)
	Distância (Å)					
	d <sub>C-C</sub>	d <sub>C-S</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	
1,60	1,40	1,73	3,49	3,49	0,19	0,90
16,56	1,40	1,73	-	3,47	-	0,40
31,33	1,40	1,73	-	3,44	-	0,60
45,96	1,40	1,73	-	3,41	-	1,20
60,33	1,40	1,73	-	3,46	-	0,40
74,67	1,40	1,73	-	3,44	-	0,50
89,06	1,40	1,73	-	3,46	-	0,50

\* Os valores omitidos não demonstram relevância nesta análise, visto que, dada a natureza dessas medidas, não se tornam pertinentes suas comparações entre as diferentes rotações.

**Tabela 7** Parâmetros estruturais, do anel B, da adsorção do dímero não substituído sobre o grafeno em relação ao ângulo de rotação.

Ângulo de Rotação (°)	X : H (Anel B)					Ângulo de Inclinação (°)
	Distância (Å)					
	d <sub>C-C</sub>	d <sub>C-S</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	
1,60	1,40	1,73	3,49	3,48	0,19	1,1
16,56	1,40	1,73	-	3,47	-	0,20
31,33	1,40	1,73	-	3,44	-	0,60
45,96	1,40	1,73	-	3,40	-	1,0
60,33	1,40	1,73	-	3,45	-	0,40
74,67	1,40	1,73	-	3,43	-	0,80
89,06	1,40	1,73	-	3,46	-	0,80

\* Os valores omitidos não demonstram relevância nesta análise, visto que, dada a natureza dessas medidas, não se tornam pertinentes suas comparações entre as diferentes rotações.

**Tabela 8** Parâmetros estruturais, do anel A, da adsorção do dímero com NO<sub>2</sub> substituído sobre o grafeno em relação ao ângulo de rotação.

Ângulo de Rotação (°)	X : NO <sub>2</sub> (Anel A)					Ângulo de Inclinação (°)
	Distância (Å)					
	d <sub>C-C</sub>	d <sub>C-S</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	
3,04	1,40	1,73	3,46	3,45	0,33	2,10
18,24	1,40	1,73	-	3,41	-	1,80
32,69	1,40	1,73	-	3,34	-	2,40
46,80	1,40	1,73	-	3,36	-	1,40
61,57	1,40	1,73	-	3,41	-	0,80
75,78	1,40	1,73	-	3,40	-	2,00
90,43	1,40	1,73	-	3,44	-	0,50

\* Os valores omitidos não demonstram relevância nesta análise, visto que, dada a natureza dessas medidas, não se tornam pertinentes suas comparações entre as diferentes rotações.

**Tabela 9** Parâmetros estruturais, do anel B, da adsorção do dímero com NO<sub>2</sub> substituído sobre o grafeno em relação ao ângulo de rotação.

Ângulo de Rotação (°)	X : NO <sub>2</sub> (Anel B)					Ângulo de Inclinação (°)
	Distância (Å)					
	d <sub>C-C</sub>	d <sub>C-S</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	
3,04	1,40	1,73	3,45	3,44	0,33	2,00
18,24	1,40	1,73	-	3,41	-	2,30
32,69	1,40	1,73	-	3,35	-	2,90
46,80	1,40	1,73	-	3,36	-	2,00
61,57	1,40	1,73	-	3,40	-	1,30
75,78	1,40	1,73	-	3,39	-	2,60
90,43	1,40	1,73	-	3,43	-	0,70

\* Os valores omitidos não demonstram relevância nesta análise, visto que, dada a natureza dessas medidas, não se tornam pertinentes suas comparações entre as diferentes rotações.

**Tabela 10** Parâmetros estruturais, do anel A, da adsorção do dímero com N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> substituído sobre o grafeno em relação ao ângulo de rotação.

Ângulo de Rotação (°)	X : N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Anel A)					Ângulo de Inclinação (°)
	Distância (Å)					
	d <sub>C-C</sub>	d <sub>C-S</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	
0,02	1,41	1,73	3,48	3,47	0,33	6,70
14,01	1,41	1,73	-	3,42	-	5,30
29,40	1,41	1,73	-	2,94	-	26,50
43,17	1,41	1,73	-	3,44	-	5,30
57,73	1,41	1,73	-	3,49	-	6,70
72,90	1,41	1,73	-	3,46	-	6,30
86,68	1,41	1,73	-	3,44	-	5,80

\* Os valores omitidos não demonstram relevância nesta análise, visto que, dada a natureza dessas medidas, não se tornam pertinentes suas comparações entre as diferentes rotações.

**Tabela 11** Parâmetros estruturais, do anel B, da adsorção do dímero com N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> substituído sobre o grafeno em relação ao ângulo de rotação.

Ângulo de Rotação (°)	X : N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Anel B)					Ângulo de Inclinação (°)
	Distância (Å)					
	d <sub>C-C</sub>	d <sub>C-S</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	
0,02	1,41	1,73	3,65	3,64	0,25	34,10
14,01	1,41	1,73	-	3,43	-	13,70
29,40	1,41	1,73	-	3,44	-	2,00
43,17	1,41	1,73	-	3,41	-	14,80
57,73	1,41	1,73	-	3,65	-	30,10
72,90	1,41	1,73	-	3,45	-	20,30
86,68	1,41	1,73	-	3,42	-	15,90

\* Os valores omitidos não demonstram relevância nesta análise, visto que, dada a natureza dessas medidas, não se tornam pertinentes suas comparações entre as diferentes rotações.

As distâncias d<sub>1</sub> e d<sub>3</sub> não foram consideradas para todas as rotações visto que seus valores não eram pertinentes nestes casos. Os dois parâmetros se referem à distância entre o anel tiofênico e o anel de carbono do grafeno, assim não há como comparar uma estrutura rotacionada com outra, tendo em vista a mudança pré-definida da posição da molécula.

Em todos os sistemas foram calculadas as distâncias de ligação carbono-carbono (d<sub>C-C</sub>) e carbono-enxofre (d<sub>C-S</sub>). Nota-se que os anéis não sofreram modificações, visto que os valores de distância calculados estão próximos dos valores experimentais obtidos para a molécula livre de tiofeno (BAK et al, 1961), onde d<sub>C-C</sub> se encontra na faixa de 1,40 – 1,41 Å e d<sub>C-S</sub> igual a 1,73 Å, frente a d<sub>C-C</sub> entre 1,37 – 1,42 Å e d<sub>C-S</sub> igual a 1,71 Å encontrados na literatura (BAK et al, 1961).

Em relação à distância d<sub>2</sub>, pode-se observar que os resultados encontrados continuaram próximos ao valor de 3,50 Å para todos os substituintes. Uma variação maior foi encontrada no grupo N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, para o ângulo de 29,40°.

Um outro ponto a ser notado é a inclinação β sofrida pelas moléculas, em que se observa o quanto a molécula se inclinou sobre a superfície de grafeno após a otimização. Foram verificados valores mais altos para o grupo N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em comparação aos outros grupos. Possivelmente por ser um grupo mais volumoso. A inclinação do anel A mostrou-se tendenciosa

para o lado em que se encontra o grupo substituinte. Em relação ao anel B, a inclinação deu-se para o lado oposto em que se encontra o grupo substituinte. Pouca inclinação foi observada para a estrutura sem substituinte. Nestes casos, o interessante é que a inclinação sofrida pela molécula seja praticamente nula para promover uma maior interação entre a molécula e o grafeno, visto que a posição de maior interesse da molécula é paralela ao grafeno, do ponto de vista experimental.

Ainda foi investigado o ângulo diedro dos átomos S-C-C-S entre os dois anéis (A e B) de cada molécula tendo em vista as variações de inclinação  $\beta$  de cada anel para um mesmo ângulo de rotação. Os valores de torção da molécula de cada sistema estão expressos na Tabela 12.

**Tabela 12** Ângulo diedro dos átomos S-C-C-S dos dois anéis de cada estrutura.

X : H		X : NO <sub>2</sub>		X : N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Ângulo de Rotação (°)	Ângulo de Torção (°)	Ângulo de Rotação (°)	Ângulo de Torção (°)	Ângulo de Rotação (°)	Ângulo de Torção (°)
1,60	178,43	3,04	176,34	0,02	140,42
16,56	179,28	18,24	176,40	14,01	154,14
31,33	178,99	32,69	175,38	29,40	149,46
45,96	178,28	46,80	177,36	43,17	154,60
60,33	179,28	61,57	178,67	57,73	138,40
74,67	178,88	75,78	176,73	72,90	149,57
89,06	178,93	90,43	178,75	86,68	153,76

Nota-se que as geometrias sem substituintes apresentaram uma leve torção da sua estrutura, sem muito alterar sua visão planar. Ao que se refere aos grupos substituintes, um maior grau de torção foi observado, principalmente para o grupo N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, visto que, tanto para o anel A, como para o anel B, sofreram os maiores ângulos de inclinação.

A energia de adsorção foi calculada para cada estrutura, sendo definida como a perda de energia em consequência a adição do dímero de tiofeno na superfície do grafeno. Essa energia foi calculada seguindo a seguinte expressão:

$$E_{ads} = E_{complexo} - (E_{superfície} + E_{molécula}) \quad (63)$$

Os valores obtidos estão expressos nas Tabelas 13, 14 e 15 para as estruturas sem substituinte, com o substituinte NO<sub>2</sub> e com o substituinte N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, respectivamente:

**Tabela 13** Valores de Energia de adsorção para cada rotação do sistema sem substituinte.

X : H		
Ângulo de Rotação (°)	E <sub>ads</sub> (eV)	E <sub>ads</sub> (kcal/mol)
1,60	-0,94	-21,68
16,56	-0,97	-22,37
31,33	-1,00	-23,06
45,96	-1,01	-23,29
60,33	-0,99	-22,83
74,67	-0,98	-22,60
89,06	-0,98	-22,60

**Tabela 14** Valores de Energia de adsorção para cada rotação do sistema com o substituinte NO<sub>2</sub>.

X : NO <sub>2</sub>		
Ângulo de Rotação (°)	E <sub>ads</sub> (eV)	E <sub>ads</sub> (kcal/mol)
3,04	-1,15	-26,52
18,24	-1,18	-27,21
32,69	-1,24	-28,60
46,80	-1,23	-28,36
61,57	-1,19	-27,44
75,78	-1,20	-27,67
90,43	-1,17	-26,98

**Tabela 15** Valores de Energia de adsorção para cada rotação do sistema com o substituinte  $N(CH_3)_2$ .

X : $N(CH_3)_2$		
Ângulo de Rotação (°)	$E_{ads}$ (eV)	$E_{ads}$ (kcal/mol)
0,02	-1,56	-35,97
14,01	-1,52	-35,05
29,40	-1,54	-35,51
43,17	-1,53	-35,28
57,73	-1,59	-36,67
72,90	-1,55	-35,74
86,68	-1,54	-35,51

Observando a energia de adsorção de cada estrutura, para cada um dos substituintes, nota-se que houve pequenas variações de energia em relação ao ângulo de rotação, as quais se diferem de valores dentro da precisão química. Poucas estruturas apresentaram alguma variação de energia considerável como, por exemplo, entre as rotações de  $1,60^\circ$  e  $45,96^\circ$  para as geometrias sem substituinte, as rotações de  $3,04^\circ$  e  $32,69^\circ$  para o grupo  $NO_2$  e as rotações de  $14,01^\circ$  e  $57,73^\circ$  para o grupo  $N(CH_3)_2$ . Assim, não é possível atribuir alguma influência considerável da posição de adsorção. Em relação aos grupos substituintes, observou-se que a estabilidade das estruturas aumentou com o emprego dos substituintes, sendo verificada uma menor energia de adsorção para os sistemas com o grupo substituinte  $N(CH_3)_2$ . Uma hipótese para estes resultados seria a influência dos efeitos eletrônicos dos grupos substituintes, levando a uma adsorção mais energeticamente favorecida.

### 3.5 Modelo de Adsorção e Análise Eletrônica

O processo de dopagem pode influenciar na condutividade elétrica de várias classes de polímeros, ocasionando em processos de transferências de carga. No intuito de avaliar a influência de grupos dopantes  $(NCH_3)_2$  e  $NO_2$  presentes no dímero de tiofeno na estrutura eletrônica do grafeno e no processo de adsorção, foram empregadas análises qualitativas como: a densidade diferencial de carga, a densidade de estados e a estrutura de bandas.

### 3.5.1 Densidade diferencial de carga

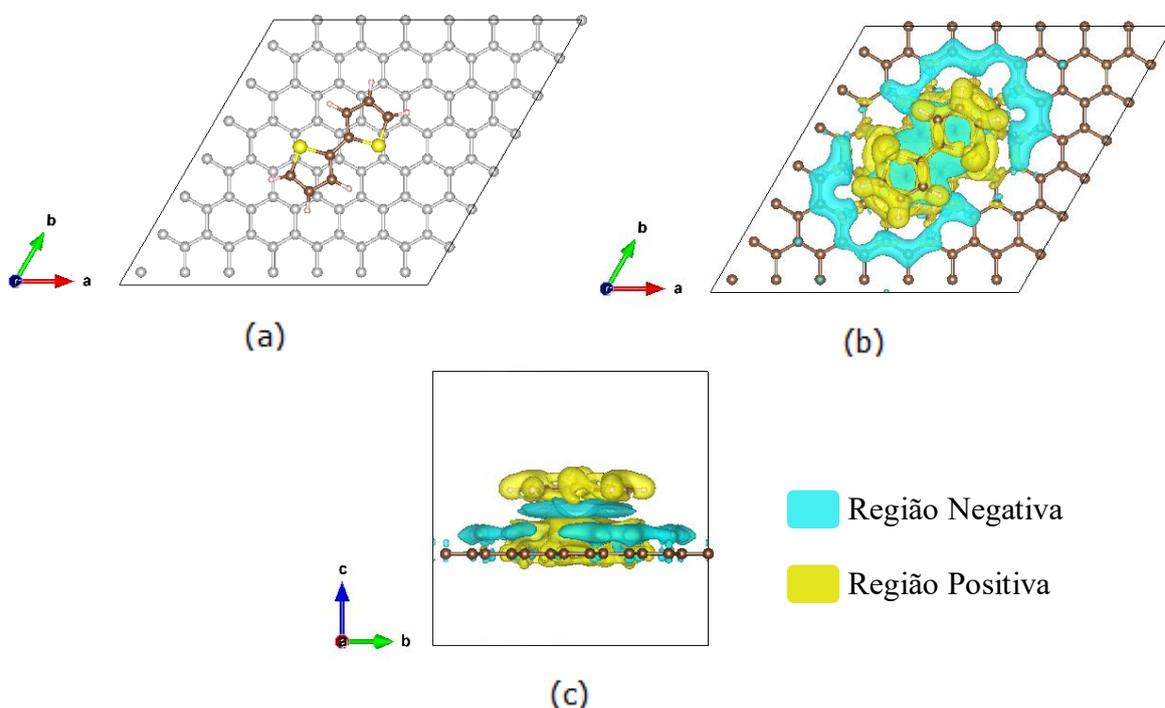
Um outro método de se avaliar o processo de transferência de carga e o comportamento da adsorção é através da densidade diferencial de carga (DDC), dada por:

$$\Delta\rho(r) = -\left[\rho_{tot}(r) - (\rho_{graf}(r) + \rho_{mol}(r))\right], \quad (64)$$

onde  $\rho_{tot}$  representa a densidade eletrônica do sistema molécula/grafeno e  $\rho_{graf}$  e  $\rho_{mol}$  representam a densidade eletrônica do grafeno e da molécula isolados, respectivamente. Essas densidades foram obtidas por cálculos SCF a partir da estrutura otimizada da molécula adsorvida no grafeno.

A partir da equação 64, valores negativos de  $\Delta\rho$  estão relacionados ao acúmulo de densidade eletrônica e, os valores positivos, à sua diminuição. As análises empregadas foram realizadas com as estruturas de  $45^\circ$  para todos os sistemas, visto que são posições de um mínimo local.

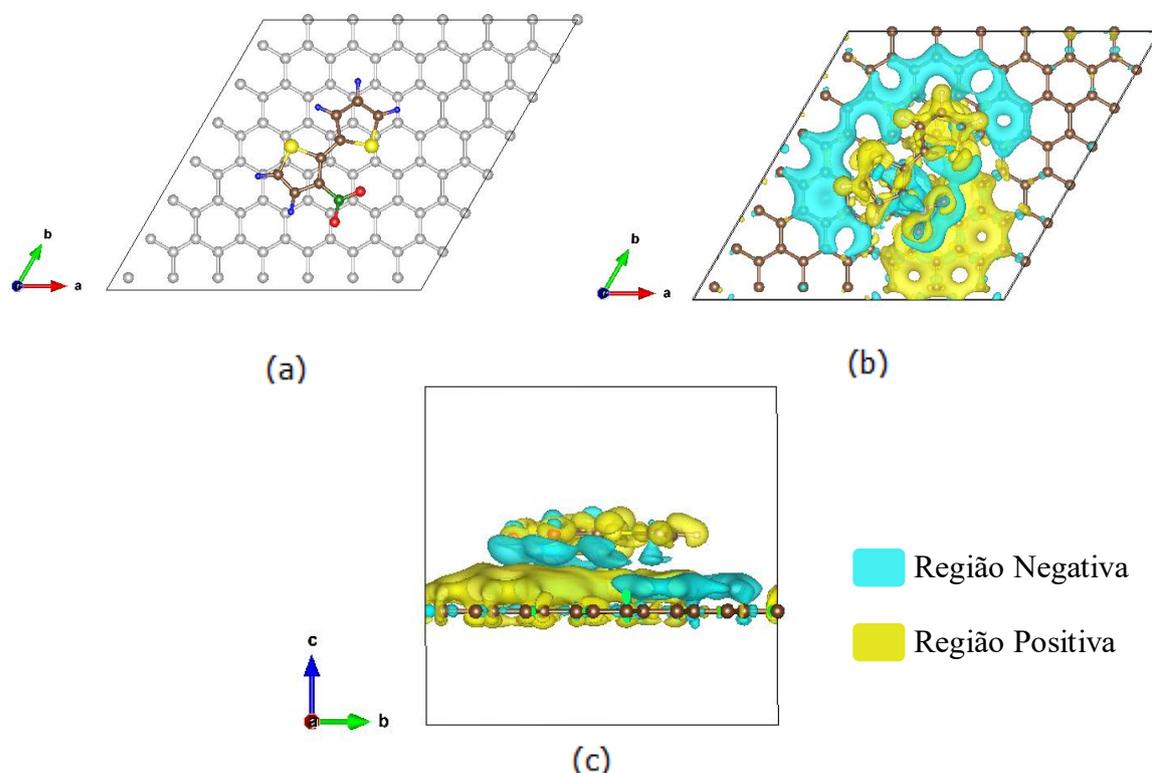
Para o sistema não substituído a densidade diferencial de carga está representada espacialmente na Figura 34. As regiões em que há um acúmulo de carga estão indicadas pela cor azul. As regiões que possuem carência de carga estão indicadas pela cor amarela.



**Figura 34** Representação espacial da DDC para a estrutura sem substituinte com ângulo de  $45^\circ$ . (a) Disposição da estrutura. (b) Vista superior da representação da DDC. (c) Vista lateral da DDC.

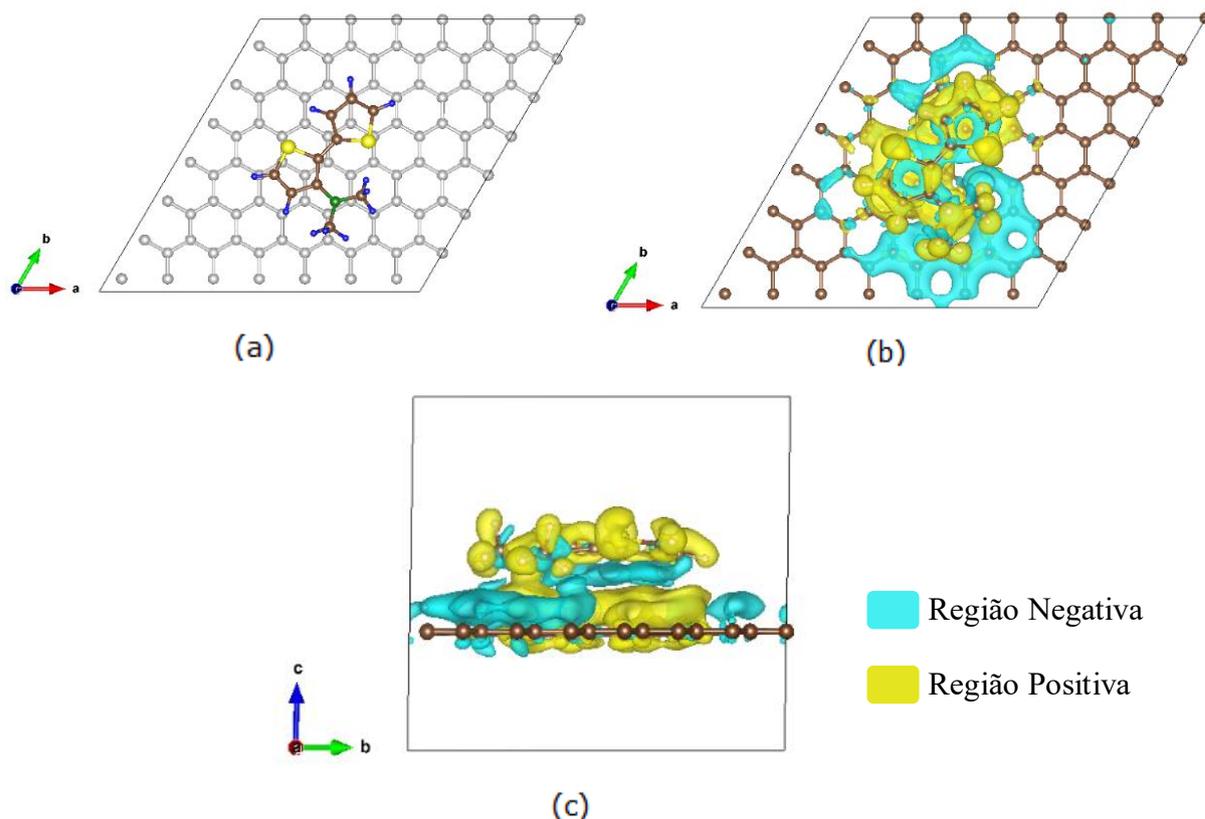
Observando a Figura 34, nota-se que a molécula apresenta uma deficiência de carga, assim como a região logo abaixo do dímero na superfície de grafeno. Uma maior concentração de carga é apresentada na região entre a molécula e o grafeno.

Para o substituinte  $\text{NO}_2$  a densidade diferencial de carga está representada espacialmente na Figura 35. Pode-se perceber que a molécula apresentou uma carência de carga, assim como a região do grafeno posicionada logo abaixo do grupo substituinte. Nas regiões mais afastadas, opostas ao grupo, verifica-se um aumento de concentração de carga, que também é observado na região entre as duas estruturas, principalmente perto do grupo  $\text{NO}_2$ , indicando uma interação grupo/grafeno. Observando a Figura 35(b), nota-se ainda uma certa polarização da densidade na superfície do grafeno, estando a região próxima ao grupo substituinte com menor densidade de carga e a região oposta ao grupo com maior concentração de carga.



**Figura 35** Representação espacial da DDC para a estrutura com substituinte  $\text{NO}_2$  para a posição de  $45^\circ$ . (a) Disposição da estrutura. (b) Vista superior da representação da DDC. (c) Vista lateral da DDC.

Para o grupo  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  a visão espacial de sua densidade diferencial de carga está representada na Figura 36. Assim como nos outros sistemas, observa-se carência de elétrons por parte da molécula como um todo. O mesmo comportamento é verificado na região do grafeno logo abaixo da molécula. Regiões em que houve um aumento de carga estão presentes na superfície em um pequeno trecho em volta do anel B e com maior abrangência, sobre o grafeno, na região abaixo do grupo substituinte. Também é observado um certo aumento da densidade de carga entre a superfície e a molécula.



**Figura 36** Representação espacial da DDC para a estrutura com substituinte  $N(CH_3)_2$  para o ângulo de  $45^\circ$ . (a) Disposição da estrutura. (b) Vista superior da representação da DDC. (c) Vista lateral da DDC.

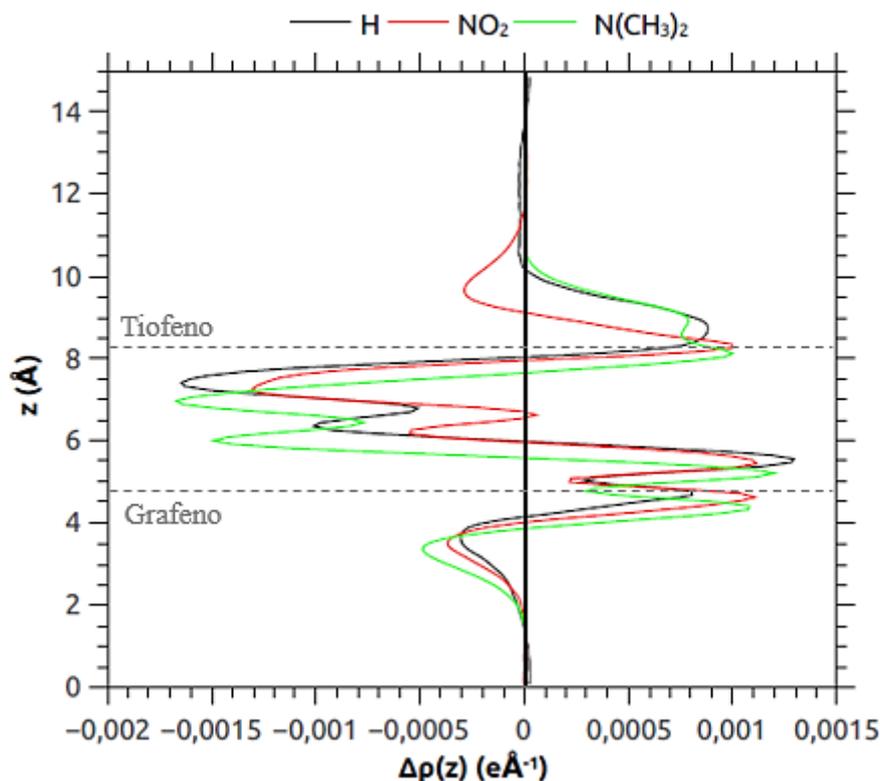
Em todos os casos observou-se a presença de concentração de carga entre a molécula e a superfície, indicado a ocorrência de uma interação entre elas. Em relação aos grupos substituintes, nota-se um certo direcionamento das cargas ao se comparar com a estrutura sem substituinte. Para o grupo  $NO_2$ , por exemplo, um grupo retirador de elétrons, foram observadas regiões de densidades mais concentradas, seja com o aumento ou diminuição de cargas. Em específico, uma diminuição da densidade de carga na superfície sobre a região mais próxima ao grupo, o que era esperado devido às suas características eletrônicas. Para o grupo  $N(CH_3)_2$ , grupo doador de elétrons, formou-se uma região com maior concentração de carga próxima ao grupo, provavelmente devido às suas características doadoras. Assim, nota-se uma mudança da densidade eletrônica da superfície do grafeno com relação às características eletrônicas do grupo utilizado.

Para os três sistemas foi traçado um perfil da densidade diferencial de carga que está expresso na Figura 37, compreendido em uma faixa de carga de  $-0,002$  a  $0,0015 \text{ e\AA}^{-1}$ . Este perfil foi determinado com relação ao eixo  $c$ , para os valores de  $0$  e  $15 \text{ \AA}$  (altura da supercélula). Neste gráfico é possível obter a quantidade de carga em uma certa posição da supercélula, em relação à altura dada pelo eixo  $c$ . Os dados foram gerados com base nas equações 65 e 66, onde  $\Delta\rho(r)$  representa a variação da densidade diferencial de carga para uma dada posição, obtida pela diferença da densidade de carga entre o complexo grafeno/dímero de tiofeno e a soma das densidades de carga das estruturas isoladas, grafeno e dímero de tiofeno.

$$\Delta\rho(r) = -[\rho_{total}(r) - (\rho_{grafeno}(r) + \rho_{tiofeno}(r))] \quad (65)$$

$$\Delta\rho(z) = \int_{Axy} \Delta\rho(r) dx dy \quad (66)$$

A partir da Figura 37 é possível notar a região entre o grafeno e a molécula com uma maior concentração de carga em todos os casos, sendo mais evidente para o  $N(CH_3)_2$ . Para os três sistemas observa-se uma menor concentração de carga sobre a região do dímero e também em regiões próximas à superfície do grafeno. Nessas regiões, a estrutura que demonstrou maior carência de elétrons foi com o substituinte  $N(CH_3)_2$ , respondendo, justamente, à maior quantidade de carga entre as estruturas.

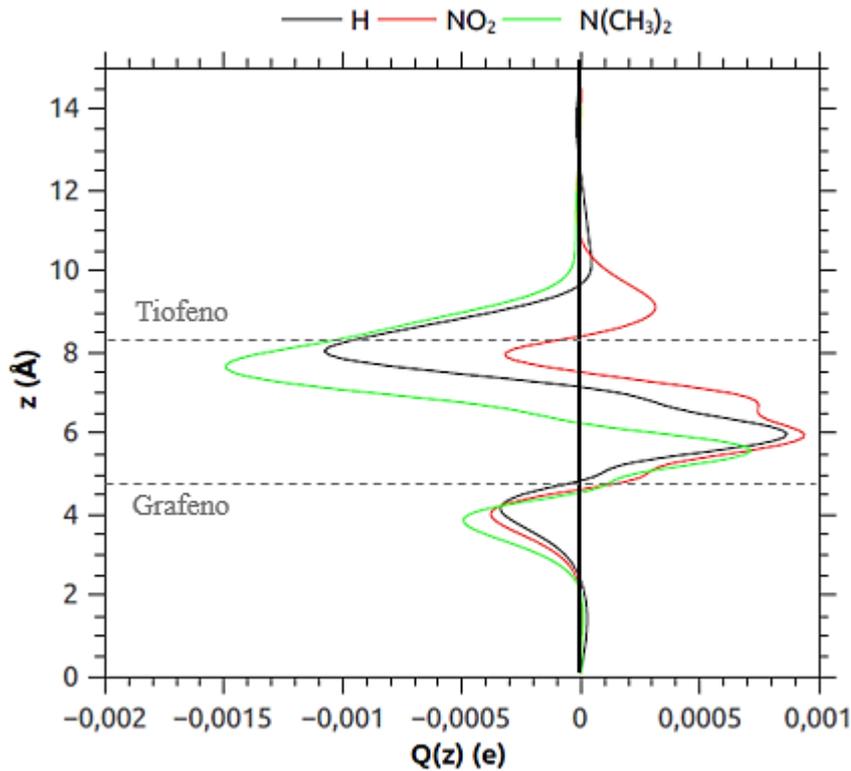


**Figura 37** Perfil de DDC para os sistemas: grafeno + dímero não substituído, grafeno + dímero substituído com  $NO_2$  e grafeno + dímero substituído com  $N(CH_3)_2$ .

Ao integrar a Figura 37, pode-se obter a carga total transferida entre o intervalo de 0 a 15  $\text{\AA}$ . A integração resultante está expressa na Figura 38. Os dados foram obtidos a partir das seguintes equações:

$$\Delta\rho(z) = \int_{Axy} \Delta\rho(r) dx dy \quad (67)$$

$$Q(z) = \int_0^z \Delta\rho(z') dz' \quad (68)$$



**Figura 38** Integração da DDC sobre o eixo de adsorção  $z$  para cada sistema.

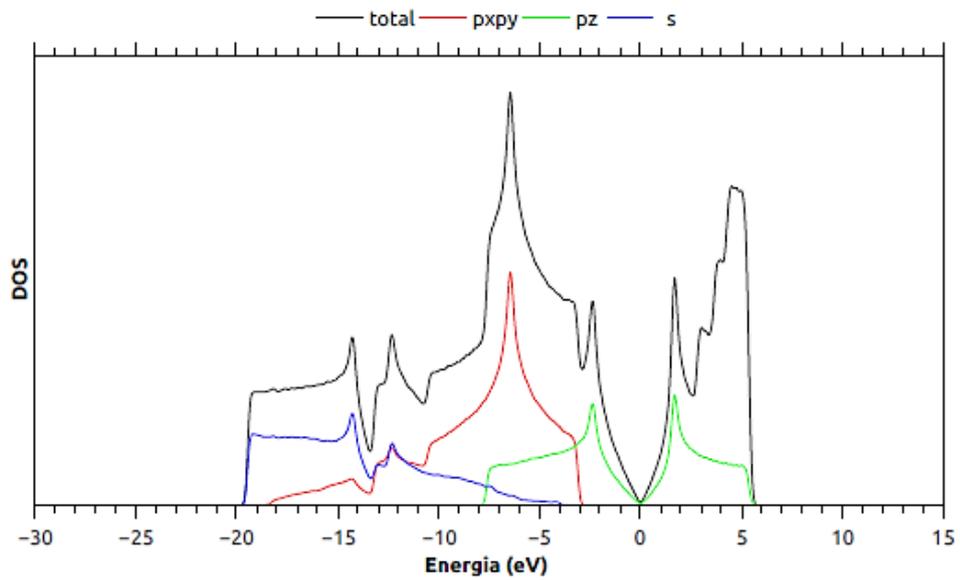
A integração do perfil da DDC nos permite verificar o acúmulo de carga em um dado intervalo de comprimento do eixo  $z$ . Analisando a integração é possível observar, por exemplo, a quantidade de carga confinada no espaço entre as duas estruturas, o grafeno e a molécula, que pode ser obtida calculando-se a diferença de carga entre o ponto que se encontra a altura da molécula e a altura do grafeno. A Tabela 16 indica os valores obtidos. Nota-se que uma maior concentração de carga é vista para o grupo  $N(CH_3)_2$ , o que seria esperado, visto que esta espécie possui características doadoras de elétrons. O oposto é observado para o grupo  $NO_2$ , em que se observa uma carência de elétrons nesta região intermediária, justamente pode ser um grupo retirador de elétrons e retirar esta densidade eletrônica de outros elementos do sistema. Assim, podemos observar o efeito do grupo dopante sobre o sistema.

**Tabela 16** Valores de confinamento de carga de cada estrutura obtidos através do gráfico de integração do perfil de DDC.

X:	Confinamento de Carga ( $10^{-3} e$ )
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-1,5
H	-0,9
NO <sub>2</sub>	-0,24

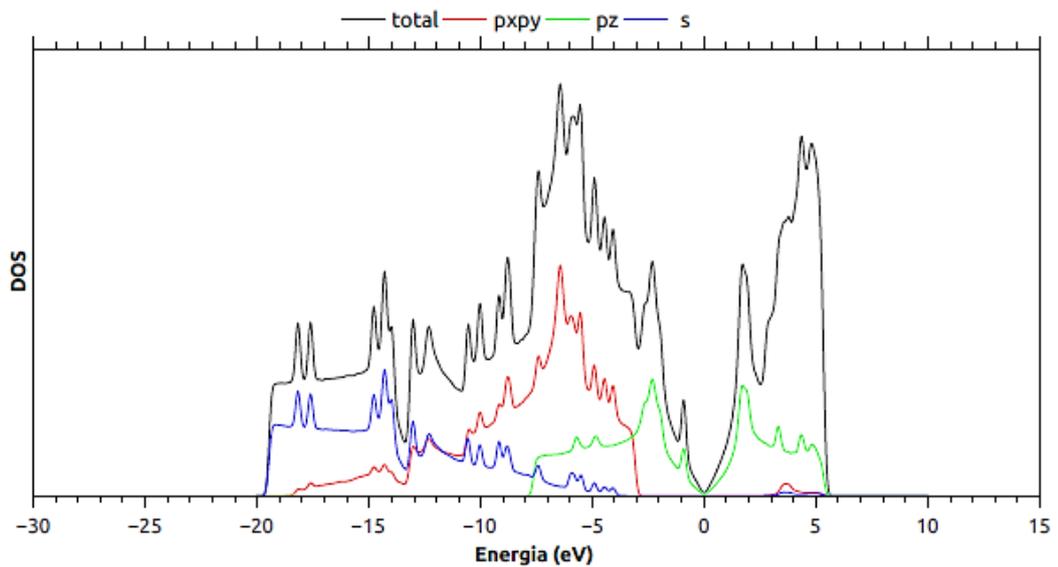
### 3.5.2 Densidade de estados (DOS)

Uma avaliação da estrutura eletrônica dos sistemas pode ser feita a partir da análise da Densidade de Estados. A análise necessita de uma amostragem de pontos  $k$  mais densa e foi executada utilizando uma rede de pontos  $k$  de  $12 \times 12 \times 1$ , seguindo o procedimento Monkhorst-Pack e um Gaussian smearing de  $0.10$  eV. Analisou-se a densidade de estados para a superfície de grafeno isolada a fim de comparação com cada um dos sistemas, o gráfico obtido está expresso na Figura 39. A linha em preto é a representação total do DOS do sistema, a linha azul se refere ao DOS parcial da contribuição dos orbitais  $s$ , a linha em vermelho representa o DOS parcial referente aos orbitais  $p_x$  e  $p_y$  e a linha verde representa o DOS parcial referente aos orbitais  $p_z$ . É possível notar que os orbitais mais internos são formados por orbitais  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  e os orbitais mais externos, de fronteira, são formados por orbitais do tipo  $p_z$ . A posição de energia zero, onde encontramos o cone de Dirac, demarca a Energia de Fermi, em que, à sua esquerda se encontram os orbitais ocupados e à sua direita estão dispostos os orbitais virtuais.

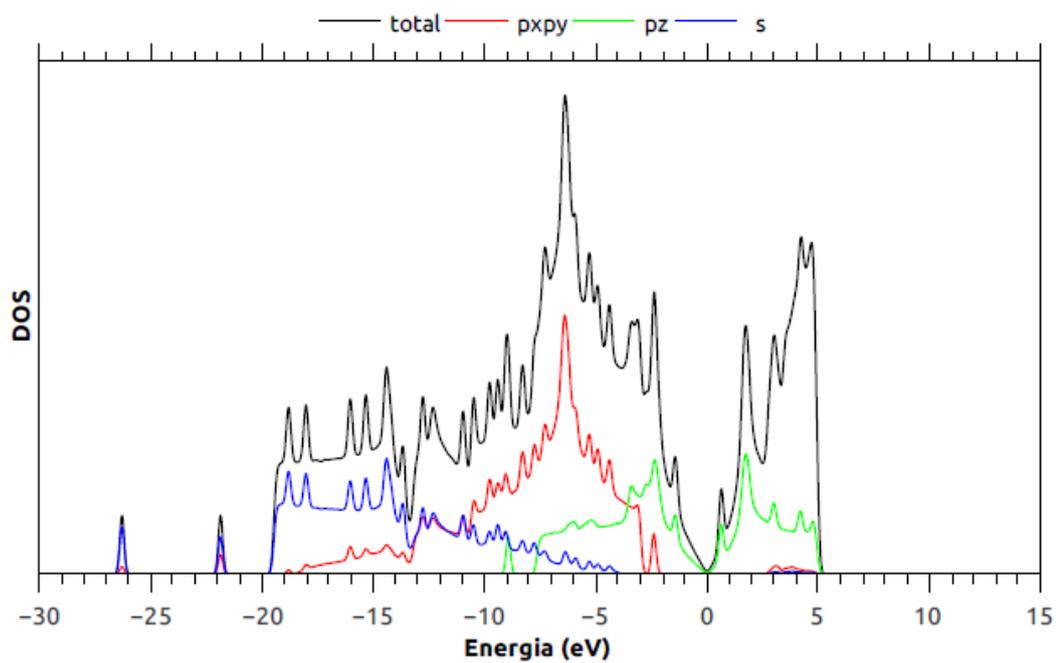


**Figura 39** Densidade de estados para a superfície de grafeno isolada.

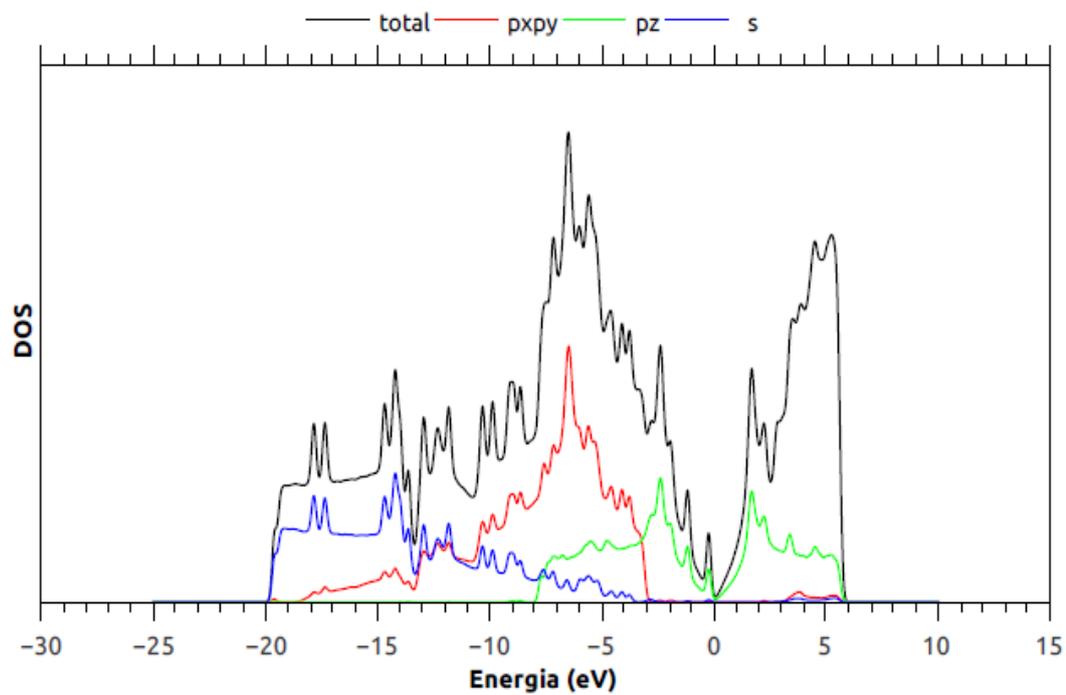
As Figuras 40, 41 e 42 abaixo apresentam o DOS referente aos sistemas sem substituinte, do grupo  $\text{NO}_2$  e do grupo  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , respectivamente.



**Figura 40** Densidade de Estados para a estrutura grafeno/tiofeno sem substituinte.



**Figura 41** Densidade de Estados para a estrutura grafeno/tiofeno com o substituinte  $\text{NO}_2$ .

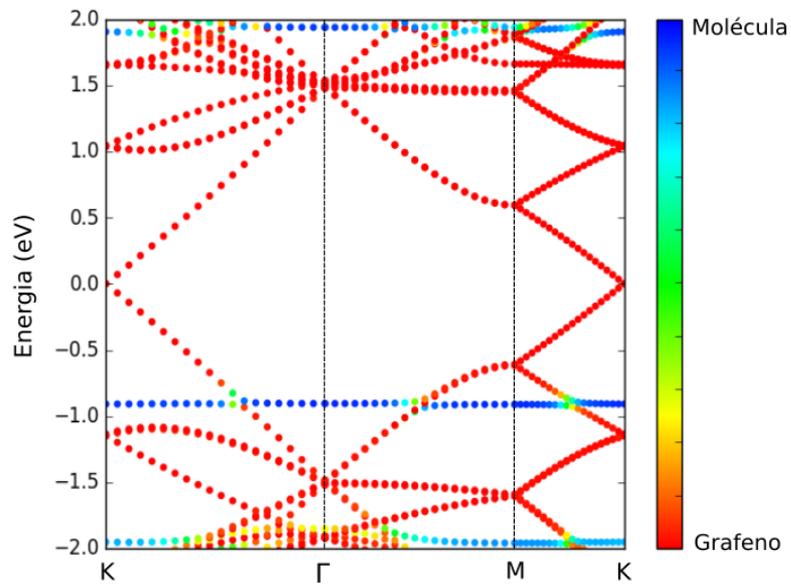


**Figura 42** Densidade de Estados para a estrutura grafeno/tiofeno com o substituinte  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

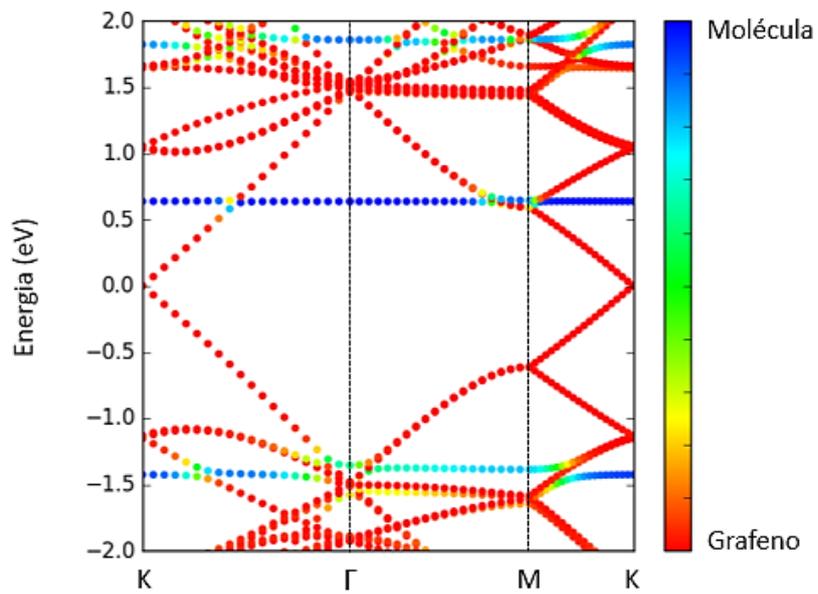
Observando o DOS da superfície de grafeno isolada em relação ao DOS dos três sistemas de adsorção, pode-se perceber que há uma maior concentração de picos sobre os sistemas adsorvidos, os quais são estados provenientes das moléculas. Isto indica que não há formação de ligações químicas entre as duas estruturas, sendo possível distinguir estados da molécula e do grafeno. Isto evidencia a fraca interação existente entre elas, provavelmente formada por interações de van der Waals. Ainda, pode-se assumir que não há transferências de carga significativa em nenhum sistema, visto que não ocorre deslocamento perceptível da Energia de Fermi. Em relação ao grupo  $\text{NO}_2$ , pode ser observado o surgimento de estados não ocupados próximo ao cone de Dirac e estados ocupados na região mais interna, ao lado esquerdo do gráfico, entre -30 e -20 eV. Além disso, os estados da molécula apresentam contribuição mais forte comparados aos outros sistemas, pois a incidência de picos mais definidos é maior. O grupo  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  teve a sua representação parecida com o sistema sem substituinte, porém houve o surgimento de estados ocupados próximo à Energia de Fermi. O surgimento de estados, tanto ocupados quanto não ocupados, próximo à Energia de Fermi, levam a uma diminuição no gap de banda entre as bandas de valência e de condução, facilitando os processos de transferência de carga.

### 3.5.3 Estrutura de bandas

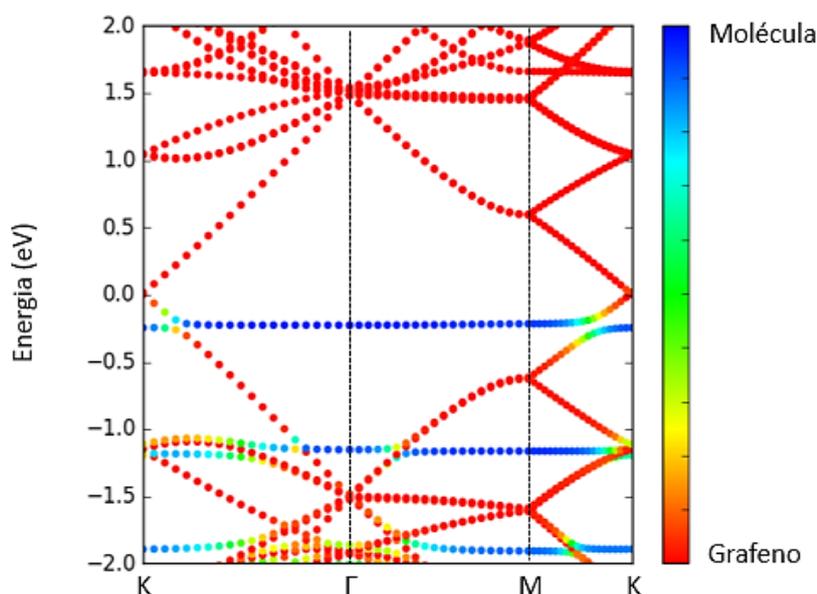
Outro modo de analisar a estrutura eletrônica do sistema é através da investigação da estrutura de bandas. Assim como em diagramas de energia moleculares, este gráfico nos permite verificar as energias das bandas presentes no sistema. Para o caso do grafeno, as bandas são avaliadas no espaço recíproco pelo caminho K- $\Gamma$ -M-K. A malha de pontos utilizada foi de  $12 \times 12 \times 1$  seguindo o procedimento Monkhorst-Pack. As Figuras 43, 44 e 45 a seguir expressam a estrutura de banda para os sistemas sem substituinte, para o grupo  $\text{NO}_2$  e para o grupo  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Linhas vermelhas são referentes às bandas do grafeno e linhas azuis são referentes aos níveis da molécula. Nas regiões com energia positiva, acima do nível de Fermi (0,0 eV) estão representadas bandas não ocupadas e nas regiões com energia negativa, abaixo o nível de Fermi, estão representadas as bandas ocupadas. Nas estruturas é possível observar a presença do cone de Dirac na região do nível de Fermi.



**Figura 44** Representação da estrutura de bandas para o sistema sem substituinte.



**Figura 43** Representação da estrutura de bandas para o sistema com substituinte  $\text{NO}_2$ .



**Figura 45** Representação da estrutura de bandas para o sistema com substituinte  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

Analisando-se os três gráficos, pode-se perceber que não há deslocamento notável da Energia de Fermi com a adsorção da molécula, reafirmando que este processo não apresenta transferência de carga significativa. Ainda, pode-se verificar uma separação nítida de estados do grafeno e estados da molécula, indicando que a interação entre eles é fraca, sem formação de ligações químicas. Com relação aos grupos, para o substituinte  $\text{NO}_2$ , observou-se o surgimento de um estado não ocupado mais próximo à energia de Fermi quando comparado ao grupo sem substituinte. Para o substituinte  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , nota-se o surgimento de um estado ocupado próximo à energia de Fermi. O surgimento desses estados próximo a região do cone de Dirac facilitaria processos de transferência de carga, como também foi observado na análise de densidade de estados. Assim, para o caso do sistema com substituinte  $\text{NO}_2$ , por exemplo, em que há o surgimento de um estado não ocupado próximo à Energia de Fermi, poderia facilitar a transferência de elétrons do grafeno para a molécula. Para o caso do sistema com o substituinte  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , onde ocorreu o surgimento de um estado ocupado próximo à Energia de Fermi, poderia facilitar a transferência de carga da molécula para o grafeno.

## 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o intuito de estudar o processo de adsorção envolvendo o sistema grafeno /tiofeno, uma abordagem teórica foi utilizada, tendo como base o método DFT com funcional de troca e correlação optB86b-vdW, que contempla interações de van der Waals. As geometrias construídas compreendem uma superfície de grafeno sobre a qual é adsorvida um dímero de tiofeno ou derivado. A partir do padrão de substituição definido na molécula orgânica, verificou-se a influência de grupos eletroretiradores ( $\text{NO}_2$ ) e grupos eletrodoadores ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) de carga neste sistema, assim como a influência da posição dos dímeros sobre a superfície. Análises da geometria molecular antes e após a adsorção indicaram que não há mudanças significativas em parâmetros geométricos, preservando-se as características iniciais de cada estrutura. Avaliando-se as energias de adsorção, evidenciou-se a presença de uma interação fraca entre grafeno/tiofeno e derivados, predominantemente física, que não demonstram interferência significativa da orientação espacial de orbitais do tiofeno e das bandas do grafeno. Com relação aos grupos substituintes, valores de adsorção mais altos foram observados para a espécie  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Em relação às análises eletrônicas, avaliando-se as superfícies 2D da densidade de carga, notou-se que, para todos os sistemas, houve uma concentração de carga na região entre a superfície e a molécula. Após a realização das análises de DOS e Estrutura de Bandas, pôde ser constatado que os sistemas abordados não apresentam uma transferência de carga significativa entre eles, quando submetidos a uma diferença de potencial nula, visto que não foi observado deslocamento na energia de Fermi. Tendo em vista a conservação da estrutura eletrônica de ambas as espécies, reforça-se a ideia de que as interações entre as duas estruturas são fracas, governadas por forças de van der Waals. Este tipo de sistema híbrido pode ser aplicado em dispositivos como transistores de efeito de campo, funcionando como uma junção P-N. Para melhor fomentar este propósito, poderia ser verificado o comportamento desses sistemas aqui tratados frente a aplicação de uma diferença de potencial, para observar se há de fato processos de transferências de cargas.

## REFERÊNCIAS

- ALLEN, M. J. et al. **Honeycomb Carbon: A Review of Graphene**. Chemical Reviews, 110, 132-145, 2010.
- ALMEIDA, Willians Lopes; CAMPOS, Vinícius Batista; ROLIM NETO, Raimundo de Moura. **Tecnologia dos diodos orgânicos emissores de luz: uma visão físico-ambiental**. Estação Científica (UNIFAP), 3, n. 1, p. 55-64, out. 2014.
- ASHCROFT, N.M., MERMIN, N.D. **Solid State Physics**. Holt Saunders: Philadelphia, 1976.
- ATKINS, Peter, DE PAULA, Julio. **Physical Chemistry**. Eighth Edition. Oxford University Press, Oxford, New York, 2006.
- ATKINS, P. W. **Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry**. Fifth Edition. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- BAK, Borge, et al. **The Structure of Thiophene**. Journal of Molecular Spectroscopy 7, 1-6, 58-63, 1961.
- BALL, David W. **Physical Chemistry**. Cleveland State University. Thomson, 2011.
- BATSANOV, S. S. **Van der Waals Radii of Elements**. Inorganic Materials 37, 9, 871-885, 2001.
- BECKE, A. D. **On the Large-gradient Behavior of the Density Functional Exchange Energy**. The Journal of Chemical Physics 85, 7184, 1986.
- Blöchl, P.E. **Projector Augmented-wave Method**. Phys. Rev. B 50, 17953, 1994.
- BONACCORSO, F., SUN, Z., HASAN, T. & FERRARI, A.C., **Graphene Photonics and Optoelectronics**. Nature Photonics 4, 611-622, 2010.
- BOYLESTAD, R. L., NASHELSKY, L. **Dispositivos Eletrônicos e Teoria de Circuitos**. Tradução Sônica Midori Yamamoto; Revisão técnica Alceu Ferreira Alves, 11ª edição. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2013.
- BYLASKA, E. J. **Plane-Wave DFT Methods for Chemistry**. Annual Reports in Computational Chemistry, 2017.
- CBS INTERACTIVE INC. **CES 2013: Samsung reveals phone with bendable screen**. 9 de janeiro de 2013. Disponível em: < <https://www.cbsnews.com/news/ces-2013-samsung-reveals-phone-with-bendable-screen/> > Acesso em: 25 de maio de 2018.
- CHAE, Sangmin, et al. **Favorable Face-on Orientation of a Conjugated Polymer on Roll-to-Roll-Transferred Graphene Interface**. Advanced Materials Interfaces 4, 23, 2017.
- COLINGE, J. P. & COLINGE, C. A. **Physics of Semiconductor Devices**. Springer US, Springer-Verlag US, 2002. SEMICONDUCTOR. **Encyclopaedia Britannica**. Encyclopaedia Britannica, inc, 2018. Disponível em: < <https://www.britannica.com/science/semiconductor> > Acesso em: 19 de maio de 2018.

CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry: theories and models**. Second Edition. University of Minnesota, USA. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

DA SILVA, Antônio M., MARQUES, Marcelo, TELES, Lara K. **Van der Waals Bonding Between Thiophene Derivatives and Graphene**. Ainda não publicado

FANG, X., et al. **Inorganic Semiconductor Nanostructures and Their Field-Emission Applications**. Journal of Materials Chemistry, 18, 509-522, 2008.

FUENTE, J. de La. **Graphene – What Is It?**. Graphenea. Disponível em: < <https://www.graphenea.com/pages/graphene#.WztnxdJKjIV> > Acesso em: 25 de maio de 2018.

GIBSON, M. **Monkhorst-Pack Grids**. Durham University. Disponível em: < [http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis\\_mcg/node24.html](http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis_mcg/node24.html)>. Acesso em: 06 de dezembro de 2018.

GREEN M., BAILLIE, A.H. & SNAITH, H.J. **The Emergence of Perovskite Solar Cells**. Nature Photonics 8, 506-514, 2014.

HANSCH, C., LEO, A. & TAFT, R. W. **A survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters**. Chem. Rev. 91, 165-195, 1991.

HEINE, V. **The Pseudopotential Concept**. Cambridge University, Cambridge, England, 1970.

HENDRIK, M. & PACK, J. D. **Special Points for Brillouin-zone Integrations**. Physical Review B 13, 12, 1976.

HERRING, C. **A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals**. Physical Review, 57(12), 1169–1177, 1940.

HEY, T., & PÁPAY, G. **The Computing Universe: A Journey through a Revolution**. Cambridge: Cambridge University Press, 2014.

HOLLAUER, Eduardo. **Química Quântica**. Departamento de Físico-Química (GFQ-UFF). Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense. 2007.

HOLSTEIN, B. R. **The Van der Waals Interaction**. Am. J. Phys. 69, 4, 2001.

HOUSECROFT, C. E. & SHARPE, A., G. **Inorganic Chemistry**. Fourth Edition. Pearson, 2012.

HUISMAN, E. H., SHULGA, A. G., ZOMER, P. J., et al. **High Gain Hybrid Graphene-Organic Semiconductor Phototransistor**. ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 21, 11083-11088, 2015.

JENKINS, T. **A Brief History of ... Semiconductors**. Physics Education, 40: 430–439, 2005.

JENSEN, Frank. **Introduction to Computational Chemistry**. Second Edition. John Wiley & Sons, Ltd. 2007.

JO, S. B. **Boosting Photon Harvesting in Organic Solar Cells with Highly Oriented Molecular Crystals via Graphene-Organic Heterointerface**. ACS Nano 9, 8, 8206-8219, 2015.

- JUSTER, N.J. **Organic Semiconductors**. Journal of Chemical Education, vol. 40, 10, 547-554, Outubro 1963.
- KITCHIN, J. R. **Modeling Materials Using Density Functional Theory**. 2012. Disponível em: < <http://kitchingroup.cheme.cmu.edu/dft-book/dft.html>> Acesso em: 10 de dezembro de 2018.
- KITTEL, Charles. **Introduction to Solid State Physics**. Eighth Edition. John Wiley & Sons, inc. 2005.
- KLIMES, J., BOWLER, D.R. & MICHAELIDES, A. **Chemical Accuracy for the Van Der Waals Density Functional**. Journal of Physics: Condensed Matter 22, 0222201, 2010.
- KNIER, Gil. **How do Photovoltaics Work?** Nasa. Science Beta. 2008. Disponível em: < <https://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2002/solarcells> >. Acesso em: 2 de junho de 2018.
- KODA, D. S. & GUILHON, I. **Vaspirin**. 2017. Disponível em: <<https://github.com/gmsn-ita/vaspirin>>. Acesso em: 01 de junho de 2018.
- KOPPENS, F. H. L., MUELLER, T., AVOURIS, Ph., et al. **Photodetectors Based on Graphene, Other Two-dimensional Materials and Hybrid Systems**. Nature Nanotechnology 9, 780-793, 2014.
- KRESSE, G. & JOUBERT, J. **From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented Wave Method**. Phys. Rev. B 59, 1758, 1999.
- KRISHNAMOORTHY, K. **Themed Issue On “Organic Field-Effect Transistors: Interfacial Phenomena And Electronic Properties”**. Physical Chemistry Chemical Physics 17, 26509-26511, 2015.
- LEE, J. G. **Computational Materials Science: an introduction**. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012.
- LEENAERTS, O. et al. **Adsorption of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, and NO on graphene: A first-principles study**. Physical Review B 77, 125416, 2008.
- LEVINE, Ira N. **Physical Chemistry**. Sixth Edition. Chemistry Department. Brooklyn College. City University of New York. Brooklyn, New York.
- LEVINE, Ira N. **Quantum Chemistry**. Fifth Edition. Chemistry Department. Brooklyn College. City University of New York. Brooklyn, New York.
- LI, F.M., et al. **Organic Thin Film Transistor Integration: a hybrid approach**. First Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA. 2011.
- LI, J & ZHANG, R. **Nanostructured Inorganic-Organic Hybrid Semiconductor Materials**. Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications, 2, 375-415, 2013.
- LIU, Z., LAU, S.P., YAN, F. **Functionalized Graphene and Other Two-dimensional Materials for Photovoltaic Devices: device design and processing**. Chem. Soc. Rev.44, 5638-5679, 2015.
- LI, J., NIU, L. ZHENG, Z. & FENG, Y. **Photosensitive Graphene Transistor**. Adv. Mater 26, 5239-5273, 2014.

LUDWIGS, S. **P3HT Revisited – from molecular scale to solar cell devices**. First Edition. Advances in Polymer Science, 625, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.

ŁUKASIAK, L., & JAKUBOWSKI, A. **History of Semiconductors**. Journal of Telecommunication and Information Technology **1**, 3–9, 2010.

MAHAN, G.D. Van der Waals Forces in Solids. The Journal of Chemical Physics **43**, 5, 1569-1574, 1965.

MEDEIROS, E.S. et al. **Uso de Polímeros Condutores em Sensores: Parte 1 – introdução aos polímeros condutores**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, **7**, 62-77, 2012.

MIESSLER, G. L., DONALD, A. T. **Inorganic Chemistry**. Third Edition. Pearson. Northfield, Minnesota.

MISHRA, U. & SINGH, J. **Semiconductor Device Physics and Design**. First Edition, Springer Netherlands, 2008.

MUCCINI, M. **A Bright future for Organic Field-Effect Transistors**. Nature Materials. **5**, 605–613, 2006.

NEAMEN, Donald A. **Semiconductor Physics and Devices: basic principles/ D.A.** Fourth Edition, New York, NY: McGraw-Hill, 2012.

PHILLIPS, J. C., & KLEINMAN, L. **New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules**. Physical Review, **116**(2), 287–294, 1959.

PAYNE, M. C. et al. **Iterative Minimization Techniques for *Ab Initio* Total-Energy Calculations: molecular dynamics and conjugate gradients**. Reviews of Modern Physics **64**, 4, 1992.

PIPREK, Joachim. **Optoelectronic Devices: Advanced Simulation and Analysis**. Springer-Verlag New York, 2005.

PIPREK, J. **Semiconductor Optoelectronic Devices: introduction to physics and simulation**. First Edition Academic Press, 2013.

P-N JUNCTION. **Encyclopaedia Britannica**. Encyclopaedia Britannica, inc, 2018. Disponível em: < <https://www.britannica.com/technology/p-n-junction> > Acesso em: 25 de maio de 2018.

QUANTUM WISE. **Silicon Band Structure and DOS Using VNL and Quantum Wise**. 2017. Disponível em:< [https://docs.quantumwise.com/v2017/tutorials/espresso\\_bs\\_dos/espresso\\_bs\\_dos.html](https://docs.quantumwise.com/v2017/tutorials/espresso_bs_dos/espresso_bs_dos.html)>. Acesso em: 11 de dezembro de 2018.

RAHMAN, Md. Atikur. **A Review on Semiconductors Including Applications and Temperature Effects in Semiconductors**. American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS), [S.l.], v. 7, n. 1, p. 50-70, apr. 2014.

RITTMAYER, S.P., GROß, A. **Structural and electronic properties of oligo- and polythiophenes modified by substituents**. Ziemann P, ed. Beilstein Journal of Nanotechnology **3**, 909-919, 2012.

RIVERA, Ricardo; TEIXEIRA, Ingrid. **Perspectivas para a eletrônica orgânica no Brasil**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 40, p. 427-479, 2014.

ROSER, Max & RITCHIE, Hannah. **Technological Progress**. *OurWorldInData.org*, 2018. Disponível em: < <https://ourworldindata.org/technological-progress>> Acesso em: 21 de maio de 2018.

SCHWALKE, U., WESSELY, J., WESSELY, F., KEYN, M., & RISPAL, L. **Nanoelectronics: From silicon to graphene**. 7th International conference on Design & Technology of Integrated Systems in Nanoscale Era (DTIS), Gammarth, 2012.

SHOLL, David S., STECKEL, Jan. **Density Functional Theory: A Practical Introduction**. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.

SIMON, Steven H., **The Oxford Solid State Basics**. Oxford University Press, 2013.

SKRYPNYCHUK, V. et al. **Enhanced Vertical Charge Transport in a Semiconducting P3HT Thin Film on Single Layer Graphene**. *Advanced Functional Materials*, 25, 664, 2015.

SMITH, I. C., HOKE, E. T., SOLIS-IBARRA, D., et al. **A Layered Hybrid Perovskite Solar Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability**. *Angew. Chem.* 126, 11414-11417, 2014.

SNYDER, C. & DELONGCHAMP, D. M. **Glassy Phases in Organic Semiconductors**. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2018.

SUN, Z., CHANG, H., **Graphene and Graphene-like Two-dimensional Materials in Photodetection: Mechanisms and Methodology**. *ACS Nano* 8, 4133-4156, 2014.

SZE, S. M., NG, K. K. **Physics of Semiconductor Devices**. Third Edition. Wiley Interscience. John Wiley & Sons, inc, 2007.

TILLEY, Richard J. D., **Crystals and Crystal Structure**. John Wiley & Sons, LTD, Chichester, 2006

TIWARI, S., SINGH A.K., PRAKASH, R. **Poly(3-Hexylthiophene) (P3HT)/Graphene Nanocomposite Material Based Organic Field Effect Transistor With Enhanced Mobility**. *J. Nanosc. Nanotechn.* 4, 2823-8, 2014.

TULIP, Paul. **K-Point Sampling. Condensed Matter Theory**. Durham University. Disponível em: < [http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis\\_prt/node28.html](http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis_prt/node28.html)>. Acesso em: 06 de dezembro de 2018.

WANG, L., LIU, W., ZHANG, Y., et al. **Graphene-based Transparent Conductive Electrodes for GaN-based Light Emitting Diodes: Challenges and countermeasures**. *Nano Energy* 12, 419-436, 2015.

WISESA, P., MCGILL K. A. & MUELLER, T. **Efficient Generation of Generalized Monkhorst-Pack Grids Through the Use of Informatics**. *Physical Review B* 93, 155109, 2016.

WRIGHT, M. & UDDIN, A. **Organic-inorganic Hybrid Solar Cells: a comparative review**. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 107, 87-111, dezembro 2012.

XIE, C., WANG, Y., ZHANG, Z., et al. **Graphene/Semiconductor Hybrid Heterostructures for Optoelectronic Device Applications**. *Nano Today* 19, 41-83, 2018.

XU, Bojian, et al. **Fabrication, Electrical Characterization and Device Simulation of Vertical P3HT Field-Effect Transistors**, Journal of Science: Advanced Materials and Devices 2, 4, 501-514, 2017.

YANG, Yuhui & CHEN, Hongzheng & LI, Hanying. **Polymer Single Crystal Dielectrics for Organic Field-Effect Transistors**. Polymer. Elsevier BV 137, 255-260, 2018.

YEH, N. & YEH, P. **Organic Solar Cells: their developments and potentials**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 21, 421-431, maio 2013.

YIN, Z.Y, ZHU, J.X., HE, Q.Y., CAO, X.H., et al. **Graphene-Based Materials for Sollar Cell Applications**. Adv. Energy Mater. 4 ,1300574, 2014.

YOUNG, David C. **Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems**. John Wiley & Sons, Inc: West Sussex, 2011.

YU, K. J., YAN, Z., Han, M. & ROGERS, J. A. **Inorganic semiconducting materials for flexible and stretchable electronics**. npj Flex Electron 1, 4, 2017.

YU, L., GAO, H., ZHAO, J., QIU, J., and YU, C. **Adsorption of Aromatic Heterocyclic Compounds on Pristine and Defect Graphene: A First-Principles Study**. J. Comput.Theor. Nanosci. 8, 2492-2497, 2011

YU, P. & CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors: physics and materials properties**. Fourth Edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.

ZHONG, H. et al. **Charge transport mechanisms of graphene/semiconductor Schottky barriers: A theoretical and experimental study**. Journal of Applied Physics 115, 013701, 2014.

ZHOU,C., et al. **Density Functional Theory Study of Water Dissociative Chemisorption on the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) Surface**. J. Phys. Chem. C 114, 21405-21410, 2010.

ZHOU, H., CHEN, Q., LI, G., et al. **Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells**. Science 345, 542-546, 2014.