

UFRRJ
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**Estudo teórico da adsorção de monômeros
derivados de tiofeno em grafeno**

GLAUCO FONSECA SILVA

2019



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

**Estudo teórico da adsorção de monômeros
derivados de tiofeno em grafeno**

GLAUCO FONSECA SILVA

Sob a orientação do Professor
Antônio Marques da Silva Júnior

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

Seropédica - RJ
Janeiro 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)

S586e Silva, Glauco Fonseca, 1991-
Estudo teórico da adsorção de monômeros derivados de
tiofeno em grafeno. / Glauco Fonseca Silva. - 2019.
65 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.
Híbrido. 5. Forças de van der Waals. 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**

GLAUCO FONSECA SILVA

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

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 23/01/2019

Antônio Marques da Silva Júnior. Dr. UFRRJ

Ivan Guilhon Mitozo Rocha. Dr. ITA

Clarissa Oliveira da Silva. Dr. UFRRJ

*À minha mãe, Maria Aparecida,
pelo seu amor incondicional.*

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Maria Aparecida, por sempre me colocar como prioridade em sua vida e por permitir que eu seguisse meus sonhos.

À minha irmã Patrícia e ao meu sobrinho João Pedro, por serem sempre fundamentais em qualquer momento da minha vida.

Ao Giuliano e à Gabriela, pela cumplicidade e por dividirem comigo essa jornada nem sempre fácil. Obrigado, amigos.

Ao Felipe e à Laís, pela sempre divertida companhia ao longo do mestrado.

Ao Durval e ao Diego, por estarem presentes ao longo de toda minha formação e pelo apoio sempre que precisei.

Ao meu orientador Antônio, pela paciência, confiança e principalmente pelo grande aprendizado ao longo do mestrado. Muito obrigado.

Aos demais amigos, por todo apoio e momentos felizes.

Aos professores desta universidade, pelos conhecimentos compartilhados.

Aos professores Lara Kühl Teles e Marcelo Marques do ITA, pelo apoio técnico e de infraestrutura.

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

RESUMO

SILVA, Glauco Fonseca. **Estudo teórico da adsorção de monômeros derivados de tiofeno em grafeno**. 2019. 65p Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

O grafeno é um semicondutor inorgânico com interessantes propriedades físicas e químicas. Ele foi consolidado como um importante material funcional para aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. De outra forma, os semicondutores orgânicos receberam destaque devido a vantagens como flexibilidade química e mecânica, compatibilidade com substâncias plásticas e custo relativamente baixo. Neste contexto, os derivados de tiofeno desenvolvem um papel crucial. O tiofeno é uma importante molécula heterocíclica aromática, com grande variabilidade de potenciais grupos substituintes, o que torna seus derivados excelentes componentes ativos para dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos orgânicos. De acordo com a literatura, semicondutores híbridos inorgânico/orgânico apresentam características melhoradas em comparação aos materiais isolados. Assim, para estudar um modelo híbrido inorgânico/orgânico de semicondutor por cálculos de primeiros princípios, considerou-se a adsorção simultânea de pares de tiofeno, ambos não substituídos ou ambos substituídos, em uma única folha de grafeno. Para os derivados, foi utilizado um monômero de tiofeno funcionalizado com um grupo liberador de carga ($N(CH_3)_2$) e um monômero com um grupo de remoção de carga (NO_2). Os cálculos de primeiros princípios foram realizados usando a teoria do funcional da densidade (DFT), conforme implementado no pacote VASP. As funções de onda e pseudopotenciais foram gerados dentro do projetor de onda aumentada (PAW). Efeitos de troca e correlação e forças de van der Waals (vdW) foram tratados na aproximação de gradiente generalizado (GGA) usando o funcional optB86b-vdW. De acordo com os resultados, não há mudança significativa nas propriedades geométricas quando os sistemas de tiofeno e grafeno estão isolados ou adsorvidos. A análise da densidade diferencial de carga (DCD) mostrou um pequeno aumento da densidade eletrônica entre os sistemas adsorvidos. Por fim, a densidade de estados (DOS) e as estruturas da banda mostraram que a adsorção não afeta significativamente a estrutura eletrônica do grafeno, indicando uma adsorção física muito fraca.

Palavras-chave: Semicondutores. Grafeno. Tiofeno. Híbrido. Forças de van der Waals.

ABSTRACT

SILVA, Glauco Fonseca. **Theoretical study of the adsorption of monomers derived from thiophene on graphene.** 2019. 65p Dissertation (Master Science in Chemistry). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

Graphene is an inorganic semiconductor with interesting physical and chemical properties. It has been consolidated as an important functional material for applications in electronic and optoelectronic devices. In other way, organic semiconductors have received prominence due to advantages such as chemical and mechanical flexibility, compatibility with plastic substances and relatively low cost. In this context, thiophene derivatives develop a crucial role. Thiophene is an important aromatic heterocyclic molecule with a great variability of potential substituent groups, which make its derivatives excellent active components for electronic and optoelectronic organic devices. According to the literature, hybrid inorganic-organic semiconductors present improved characteristics compared to the isolated materials. Thus, in order to study a hybrid inorganic-organic semiconductor model by first-principles calculations, it was considered simultaneous adsorption of thiophene pairs, both unsubstituted or both substituted, on a single graphene sheet. For derivatives, it was used a thiophene monomer functionalized with a charge-releasing group ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$) and a monomer with a charge-withdrawing group (NO_2). First-principles calculations were performed using density functional theory (DFT), as implemented in the VASP package. The wave functions and pseudopotential were generated within the projector augmented wave (PAW). Exchange-correlation effects and van der Waals (vdW) forces were treated in the generalized gradient approximation (GGA) by using the optB86b-vdW functional. According to the results, there is no significant change on geometric properties when the thiophene and graphene systems are isolated or adsorbed. The differential charge density (DCD) analysis showed a small increase of the electron density between the adsorbed systems. Lastly, the density of states (DOS) and the band structures showed that the adsorption does not significantly affect the electronic structure of the graphene, indicating a very weak physical adsorption.

Keywords: Semiconductor. Graphene. Thiophene. Hybrid. van der Waals forces.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Monocamada de grafeno.....	14
Figura 2 Tiofeno. (a) Monômero, (b) Dímero e (c) Politiofeno.....	15
Figura 3 Estrutura simplificada de um JFET de canal tipo-n.....	18
Figura 4 Interdependência das variáveis básicas do DFT.....	25
Figura 5 Procedimento autoconsistente KS.....	27
Figura 6 Parâmetros de rede e ângulos de interseção.....	29
Figura 7 Construção de uma célula de Wigner-Seitz para uma rede bidimensional.....	32
Figura 8 Representação da forma dos potenciais V e V_{pseudo} e das suas respectivas funções de onda ψ_V e ψ_{pseudo}	35
Figura 9 Estrutura eletrônica de um sólido com bandas de energia e <i>bandgaps</i>	36
Figura 10 Monocamada de grafeno. (a) Vista Superior e (b) Vista lateral.....	43
Figura 11 Teste de amostragem de pontos k para a monocamada de grafeno.....	44
Figura 12 Teste da energia de corte para a monocamada de grafeno. A linha tracejada representa o valor de energia de corte padrão dos pseudopotenciais.....	44
Figura 13 Teste da energia de corte para o Tiof-N(CH ₃) ₂ e Tiof-NO ₂	45
Figura 14 (a) Tiof-N(CH ₃) ₂ , (b) Tiofeno não substituído e (c) Tiof-NO ₂	46
Figura 15 Casos avaliados. (a) Caso 1, (b) Caso 2, (c) Caso 3, (d) Caso 4, (e) Caso 5, (f) Caso 6, (g) Caso 7, (h) Caso 8 e (i) Caso 9.....	47
Figura 16 Sistema não substituído. (a) Vista Superior e (b) Vista lateral.....	49
Figura 17 Sistema substituído. (a) Vista Superior e (b) Vista lateral.....	49
Figura 18 Tiofeno.....	50
Figura 19 Tiof-N(CH ₃) ₂	50
Figura 20 Tiof-NO ₂	51
Figura 21 Parâmetros de conformação do tiofeno-grafeno.....	52
Figura 22 Isosuperfície de densidade eletrônica do sistema não substituído.....	54
Figura 23 Isosuperfície de densidade eletrônica do sistema substituído.....	54
Figura 24 DCD média para o sistema não substituído e substituído.....	55
Figura 25 DCD integrada na direção z para o sistema não substituído e substituído... ..	56
Figura 26 Estrutura de bandas do sistema não substituído.....	57
Figura 27 Estrutura de bandas do sistema substituído.....	58
Figura 28 Densidade de estados. (a) grafeno e (b) Sistema não substituído.....	59
Figura 29 Densidade de estados. (a) grafeno e (b) Sistema substituído.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Tipos de rede em três dimensões.	29
Tabela 2 Energias de interação.	48
Tabela 3 Comprimentos e ângulos de ligação para o tiofeno.	50
Tabela 4 Comprimentos e ângulos de ligação para o tiof-N(CH ₃) ₂	50
Tabela 5 Comprimentos e ângulos de ligação para o tiof-NO ₂	51
Tabela 6 Parâmetros de conformação e Energias de adsorção dos sistemas.	52
Tabela 7 Carga confinada entre grafeno e sistema molecular.	56

Sumário

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Semicondutores.....	13
1.1.1 Semicondutores inorgânicos – Grafeno	14
1.1.2 Semicondutores orgânicos – Tiofeno.....	15
1.1.3 Semicondutores híbridos – Grafeno/Semicondutor orgânico	16
1.2 Junção p-n.....	17
1.2.1 Diodos	17
1.2.2 Transistor de efeito de campo	17
1.2.3 Eletrônica molecular	18
1.3 Dispositivos optoeletrônicos.....	19
1.3.1 Células fotovoltaicas	19
1.3.2 Diodos emissores de luz (LEDs).....	21
1.4 Objetivo	21
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	22
2.1 Equação de Schrödinger	22
2.2 Teoria do funcional de densidade	25
2.3 Sistemas periódicos.....	28
2.3.1 Células no espaço direto.....	28
2.3.2 Teorema de Bloch	29
2.3.3 Células no espaço recíproco	30
2.3.4 Primeira zona de Brillouin	32
2.4 Resolução de equações de Kohn-Sham para sistemas periódicos	32
2.4.1 Funções de base.....	32
2.4.2 Ondas planas	33
2.4.3 Pseudopotenciais	34
2.5 Propriedades eletrônicas	36
2.5.1 Teoria de bandas.....	36
2.5.2 Densidade de estados	38
3 METODOLOGIA.....	39
3.1 O método PAW.....	39
3.2 Interações de van der Waals	40
3.3 Amostragem de pontos k	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Estrutura e energia	43

4.1.1 Propriedades estruturais e testes de convergência.....	43
4.1.2 Derivados de tiofeno isolados	45
4.1.3 Sistemas.....	48
4.1.4 Propriedades geométricas e energia	49
4.2 Investigação da estrutura eletrônica.....	53
4.2.1 Densidade diferencial de carga	53
4.2.2 Estrutura de bandas	57
4.2.3 Densidade de estados	58
5 CONCLUSÃO.....	61
6 REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

1.1 Semicondutores

Em relação à condução de elétrons, os materiais podem ser divididos em isolantes, condutores e semicondutores. A teoria de bandas estabelece que os estados de energia permitidos para os elétrons em um material cristalino são descritos por uma série de bandas separadas por *bandgaps*, que são faixas de energia onde não se tem estados permitidos para os elétrons.[1,2]

Dois situações importantes surgem quando se examina a ocupação de elétrons em bandas. A primeira ocorre quando uma banda é completamente preenchida com elétrons, enquanto a próxima banda permitida é separada dessa anterior por um *bandgap* com energia E_g e está completamente vazia a 0 K. Em um segundo caso, a banda ocupada mais alta está parcialmente preenchida. Quando uma banda é completamente preenchida, os elétrons não podem conduzir nenhuma corrente e o material tem, em princípio, resistividade infinita e é um isolante ou um semicondutor. Um material no qual uma banda está parcialmente preenchida com elétrons tem uma resistividade muito baixa e é um condutor. A banda que normalmente é preenchida com elétrons a 0 K em semicondutores é chamada de banda de valência, enquanto a banda superior não preenchida é chamada de banda de condução.[2]

Os semicondutores possuem condutividade zero a 0 K e condutividade bastante baixa em temperaturas finitas, mas é possível alterar sua condutividade em ordens de grandeza através da adição de uma pequena quantidade de um outro material, chamado nesse caso de impureza, com níveis de energia próximos aos dele, processo conhecido como *doping*, ou através de potenciais elétricos aplicados. Isso torna os semicondutores úteis para dispositivos ativos.[2,3]

Esta é a característica distintiva dos semicondutores. Eles têm uma condutividade maior do que os isolantes e menor do que os condutores, sendo possível ajustar essa propriedade dentro de limites muito próximos. Sutis modificações em um semicondutor podem alterar o fluxo de elétrons causado pela aplicação de uma voltagem específica aplicada. O campo da eletrônica de estado sólido (transistores e circuitos integrados) depende desses fenômenos.[3]

São semicondutores intrínsecos os materiais que, sem impurezas, têm propriedades semicondutoras. O termo intrínseco quer dizer exatamente que as características são próprias do semicondutor e não de impurezas. Tanto os compostos moleculares quanto os não moleculares podem ser semicondutores. Alguns materiais que não são semicondutores quando puros (sem a presença de impurezas na rede cristalina), conhecidos como semicondutores extrínsecos, podem adquirir propriedades condutoras através do *doping*. O *doping* permite alterar a resistividade do material em uma faixa muito ampla e determinar se a população de elétrons ou buracos controla a resistividade do material.[1-3]

Se o material adicionado possuir maior número de elétrons na camada de valência do que o material substrato, o processo é chamado de *doping* tipo n. Enquanto que se o material adicionado possuir menor número de elétrons de valência do que o substrato, ele induzirá a formação de buracos positivos e o processo é chamado de *doping* tipo p. A adição de uma pequena quantidade de energia aumenta os elétrons da banda de valência do substrato para esse novo nível e gera mais buracos na banda de valência do substrato, aumentando assim a condutividade. Recebe o nome nível de Fermi o valor de energia igual a zero que demarca o

fim da banda de valência (ocupada) e o início da banda de condução (não ocupada). A adição de um dopante do tipo n eleva o nível de Fermi para próximo ao meio do intervalo entre a nova banda e a banda de condução do substrato. A adição de um dopante do tipo p reduz o nível de Fermi para um ponto próximo ao meio do intervalo de bandas entre a nova banda de condução e a banda de valência do substrato.[2,3]

1.1.1 Semicondutores inorgânicos – Grafeno

A tecnologia dos semicondutores foi, por algum tempo, dominada pelas aplicações eletrônicas do silício. Aplicações optoeletrônicas de semicondutores compostos por GaAs e GaN também foram muito estudadas. Semicondutores envolvendo Si, Ge, diamante dopado, SiC, (B, Al, Ga, In)/(N, P, As, Sb), e (Zn, Cd, Hg, Pb)/(O, S, Se, Te), formam um grupo que foi objeto de numerosas investigações na forma de bulk ou nanocristalina.[4] No caso de dispositivos eletrônicos e eletroquímicos, os semicondutores inorgânicos são candidatos potencialmente competitivos para explorar fenômenos a micro e nanoescala, e estudar a dependência das propriedades funcionais em tamanho e dimensionalidade. De fato, devido às suas baixas funções de trabalho e alta estabilidade mecânica, o projeto de nanoestrutura de muitos semicondutores inorgânicos fornece recursos exclusivos para uma gama diversificada de sistemas usados em aplicações eletrônicas.[5]

O grafeno e seus derivados apresentam grande potencial para dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos devido a sua importante combinação de alta estabilidade mecânica, transparência e mobilidade eletrônica. É formado por uma monocamada de átomos de carbono sp^2 fortemente compactada em uma estrutura bidimensional (2D), conforme apresenta a Figura 1, e possui propriedades físicas únicas como o transporte balístico de elétrons.[6,7] O grafeno também é um bloco de construção básico para materiais grafíticos de todas as outras dimensionalidades, podendo ser embrulhado em fulerenos, enrolados em nanotubos ou empilhados em grafite 3D.[8]

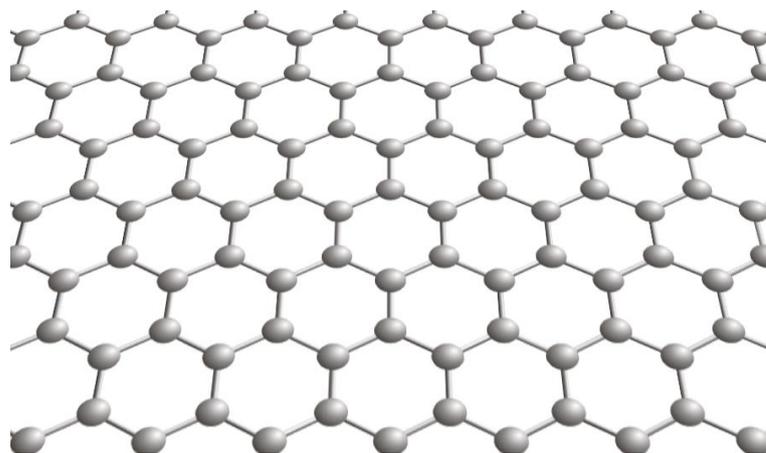


Figura 1 Monocamada de grafeno.

Com estas interessantes propriedades físicas e químicas, não é surpreendente que o grafeno tenha sido intensamente investigado para explorar suas funções como um material promissor em aplicações eletrônicas. Exemplos típicos de foco de pesquisa em grafeno são: 1-

sua síntese, 2- sua modificação química, 3- sua caracterização (propriedades e funções) e 4- a investigação de compósitos poliméricos de grafeno.[5]

1.1.2 Semicondutores orgânicos – Tiofeno

Dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos usando semicondutores inorgânicos, como os baseados em transistores de silício, diodos emissores de luz (LEDs) e lasers semicondutores, contribuíram muito para uma sociedade voltada para a tecnologia da informação. Mas, nos últimos anos, novos campos de eletrônica e optoeletrônica orgânicas usando materiais orgânicos se abriram.[9] Esses novos campos emergentes da ciência e da tecnologia preocupam-se principalmente com a flexibilidade dos novos dispositivos. Dispositivos que usam materiais orgânicos apresentam algumas vantagens em relação a dispositivos baseados em semicondutores inorgânicos, como leveza, flexibilidade e baixo custo. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs), diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) têm sido temas centrais da pesquisa e desenvolvimento nos campos da eletrônica e optoeletrônica orgânicas.[9,10]

Os OPVs têm recebido muita atenção como candidatos promissores para as células solares da próxima geração que contribuem para resolver os atuais problemas globais do meio ambiente e da energia. Os OLEDs já encontraram aplicações práticas bem sucedidas como monitores de tela plana portáteis para vários propósitos e espera-se que sejam candidatos à próxima geração de iluminação de estado sólido. Espera-se que os OFETs sejam dispositivos-chave para a condução de vários dispositivos na eletrônica impressa, que visam fabricar toda a parte de dispositivos orgânicos flexíveis de filme fino usando técnicas de impressão.[9]

A eletrônica e a optoeletrônica orgânicas constituem campos interdisciplinares que abrangem a física, a química, a biologia e a ciência dos materiais. Ou seja, a ciência e tecnologia desses campos, que podem ser denominadas ciência de materiais funcionais orgânicos ou ciência de dispositivos orgânicos, incluem áreas amplas desde o design molecular e síntese de materiais orgânicos eletroativos até a elucidação de suas propriedades físicas e químicas, bem como suas estruturas.[9] Na busca por compostos orgânicos aplicáveis a eletrônica e optoeletrônica, os materiais à base de tiofeno se revelaram candidatos promissores e, assim, ganharam considerável atenção durante os últimos 20 anos.

O tiofeno (Figura 2(a)) é uma molécula heterocíclica aromática conhecida pelo seu uso na formação de compostos poliméricos. O grande potencial de variações estruturais aliado a facilidade de modificação dos grupos periféricos permitem o ajuste das propriedades eletrônicas em uma ampla gama, fazendo do tiofeno e seus derivados excelentes componentes ativos de dispositivos eletrônicos orgânicos e moleculares.[6]

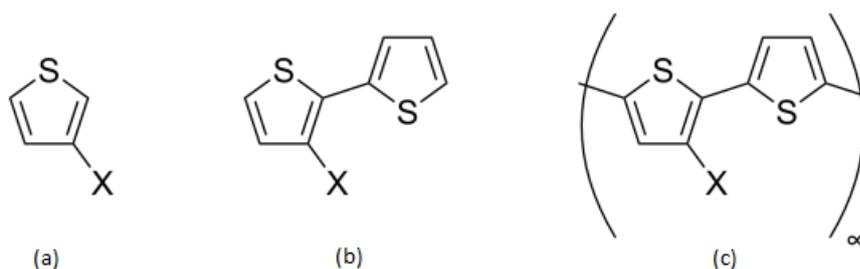


Figura 2 Tiofeno. (a) Monômero, (b) Dímero e (c) Politiofeno.

Politiofenos mostram um difuso sistema π conjugado. Conseqüentemente, remover um elétron do mais alto orbital ocupado do polímero ou adicionar um elétron ao mais baixo orbital desocupado é relativamente fácil. As vantagens destes compostos são muitas, por um lado, são quase tão condutores quanto os metais, mas, por outro lado, são tão leves e duráveis quanto os plásticos. Além disso, especialmente no caso do politiofeno, os processos de *doping* que causam a alta condutividade dos polímeros são altamente reversíveis. Isto oferece a oportunidade de alternar facilmente entre propriedades condutoras e isolantes e abre um amplo campo de aplicação na área de micro e optoeletrônica, por exemplo, como transistores orgânicos, fotorresistências ou diodos emissores de luz poliméricos (LEDs). Em particular, as células solares orgânicas com base em tiofeno mostraram uma eficiência notável.[11]

1.1.3 Semicondutores híbridos – Grafeno/Semicondutor orgânico

O uso simultâneo de grafeno e semicondutores orgânicos em dispositivos eletrônicos e, principalmente, optoeletrônicos oferece versatilidade no projeto de blocos de construção de dispositivos híbridos tridimensionais promissores. O grafeno, apesar de possuir características notáveis, apresenta algumas limitações como baixa capacidade de produção e ausência de *bandgap*, que são considerados alguns dos atuais gargalos tecnológicos na sua utilização.[12]

Curiosamente, os semicondutores orgânicos são materiais que inerentemente apresentam características amplamente complementares ao grafeno. Essas moléculas ou polímeros conjugados podem ser sintetizados com propriedades adaptadas a nível molecular e são processáveis em solução em uma grande área. Esses materiais, no entanto, oferecem mobilidade moderada e são suscetíveis à degradação e às tensões operacionais, limitando a sua aplicabilidade.[12,13]

A junção dessas duas plataformas de materiais, em uma única estrutura de dispositivo, oferece alta probabilidade de potencializar as forças existentes em cada componente. Além disso, a semelhança química do semicondutor orgânico e do grafeno (redes de carbono sp^2) juntamente com a complementaridade desses materiais são fatores que podem oferecer uma interface única de fenômenos e funcionalidades associadas ao dispositivo.[12]

A combinação desses materiais fornece dispositivos híbridos que oferecem funções mais adaptáveis com propriedades físicas únicas do que os componentes individuais. Semelhante às interfaces do grafeno/semicondutores inorgânicos, um campo elétrico integrado é formado quando eles se conectam. Nessas estruturas, o grafeno fornece não apenas um elemento constituinte de heterointerface, mas também um canal eficiente para o transporte de carga devido à sua alta mobilidade de portador, o que reduz a taxa de recombinação dos elétrons e portadores positivos (buracos) produzidos a partir do semicondutor orgânico. Portanto, as propriedades optoeletrônicas gerais podem ser muito aprimoradas nesse tipo de sistema.[14]

O grafeno também pode atuar como um modelo de crescimento epitaxial-vdW para vários semicondutores orgânicos, conforme os trabalhos de Xiao *et al.*[15] e He *et al.*[16] demonstram. A abordagem epitaxial é vantajosa em termos de controle da qualidade da interface e microestrutura dos semicondutores orgânicos próximos à interface e melhora o desempenho do dispositivo baseado em grafeno.

1.2 Junção p-n

Uma junção p-n é formada quando um semicondutor do tipo-p e um do tipo-n estão em contato. Alguns dos elétrons na banda de condução do material tipo-n podem migrar para a banda de valência do material tipo-p, deixando o tipo-n positivamente carregado e o tipo-p negativamente carregado. Um equilíbrio é rapidamente estabelecido, porque as forças eletrostáticas são muito grandes para permitir que muita carga se acumule. Se as regiões do tipo n e p forem feitas do mesmo material semicondutor (por exemplo, silício tipo-n e silício tipo-p), a junção é uma homojunção. Se os materiais semicondutores forem diferentes (por exemplo, silício tipo-n e germânio tipo-p), trata-se de uma heterojunção.[3,17]

1.2.1 Diodos

Um diodo é um dispositivo semicondutor que consiste em uma única junção p-n. Se um potencial negativo é aplicado ao lado do tipo-n da junção e um potencial positivo é aplicado ao lado do tipo-p, acontece uma polarização direta. Os elétrons em excesso elevam o nível da banda de condução do tipo-n e então têm energia suficiente para se mover para o lado tipo-p. Os buracos (portadores positivos) e os elétrons se movem em direção à junção, em sentidos opostos, onde ocorre um cancelamento de carga, e a corrente pode fluir prontamente. Se o potencial for revertido (viés reverso), a energia dos níveis do tipo-n é reduzida em comparação com os níveis do tipo-p, os buracos e elétrons se afastam da junção e muito pouco fluxo de corrente pode fluir. Esta é a descrição de um diodo, o qual permite que a corrente flua prontamente em uma direção, mas tem uma alta resistência ao fluxo de corrente na direção oposta.[3,17]

1.2.2 Transistor de efeito de campo

Os transistores de efeito de campo (FETs) constituem um conjunto de transistores de grande importância tecnológica e podem ser apresentados em várias formas. Esses transistores possuem três terminais chamados de porta (G, do inglês, *gate*), dreno (D, do inglês, *drain*), e a fonte (S, do inglês, *source*). Eles têm como princípio básico modular a intensidade da corrente elétrica que flui entre a fonte e o dreno através de um campo elétrico aplicado na porta.

Em um FET de junção (chamado de JFET), a tensão de controle (*gate*) varia a largura de depleção de uma junção p-n de polarização reversa. Um dispositivo similar resulta se a junção é substituída por uma barreira Schottky (FET metal-semicondutor, chamado MESFET). Alternativamente, o eletrodo de porta metálica pode ser separado do semicondutor por um isolante (FET metal-isolante-semicondutor, chamado MISFET). Um outro caso utiliza uma camada de óxido como isolante (MOSFET).

Uma versão simplificada de um dispositivo JFET é apresentada na Figura 3. A região n entre as duas regiões p é conhecida como canal e, neste dispositivo de canal n, os elétrons portadores fluem entre os terminais fonte e dreno. A fonte é o terminal a partir do qual os portadores entram no canal a partir do circuito externo, o dreno é o terminal em que os portadores saem ou são drenadas do dispositivo e a porta é o terminal de controle. Os dois terminais de porta são amarrados juntos para formar uma única conexão de porta.[18]

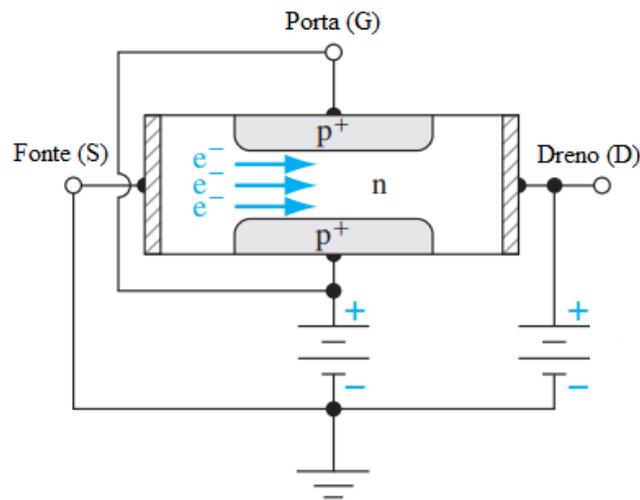


Figura 3 Estrutura simplificada de um JFET de canal tipo-n.

Um JFET de canal p também pode ser fabricado em que as regiões p e n são invertidas em relação ao dispositivo de canal n. Os portadores agora serão positivos (buracos) que fluirão no canal tipo-p entre a fonte e o dreno, e o terminal fonte será agora a fonte dos buracos. A direção atual e as polaridades de tensão no JFET de canal p são inversas daquelas no dispositivo de canal n. O JFET de canal p é geralmente um dispositivo de frequência mais baixa do que o JFET de canal n devido a menor mobilidade dos buracos.[18]

Versões modernas baseadas no princípio de efeito de campo envolvendo dispositivos orgânicos e híbridos inorgânico/orgânico[19-22] são uma grande promessa por apresentarem excelentes resultados. Os semicondutores orgânicos e poliméricos oferecem uma produção de baixo custo e alto volume de eletrônicos flexíveis baseados em transistores, como *drivers* de exibição, elementos de mapeamento de pressão e sensores químicos. Mas esses dispositivos sofrem de baixas mobilidades, fato que limita o alcance de possíveis aplicações.[23]

Embora tenha havido grande progresso na melhoria da mobilidade por meio do desenvolvimento de novos materiais e novas técnicas de processo, a necessidade de semicondutores orgânicos de maior mobilidade ainda existe. Em contraste aos semicondutores orgânicos, alguns materiais inorgânicos exibem uma mobilidade muito alta. Em comparação aos FETs com semicondutores orgânicos puros, os FETs híbridos exibem uma mobilidade efetiva mais alta e mantêm algumas outras características necessárias para que os dispositivos gerados consigam desempenhar sua função de maneira eficiente.[23]

1.2.3 Eletrônica molecular

Avanços tecnológicos na indústria eletrônica resultaram em aparelhos eletrônicos de tamanho extremamente reduzidos. Nesse sentido, há um forte impulso na pesquisa em nanoeletrônica, a fim de produzir componentes eletrônicos cada vez menores. Inevitavelmente, esse fato está levando a um estado em que os componentes mais fundamentais estão alcançando um limite máximo de tamanho, em escala molecular. Esforços para miniaturizar componentes eletrônicos são cada vez maiores e são a grande motivação da área de eletrônica molecular.[24]

Luping Yu *et al.* contribuíram significativamente para o desenvolvimento da nanoeletrônica através da síntese e caracterização física do primeiro sistema molecular polimérico em nanoescala que funciona como um diodo de junção p-n.[25,26] Essas moléculas de junção p-n são semelhantes àquelas em semicondutores, mas com versatilidade estrutural muito maior. Esses componentes moleculares funcionais são cruciais para o desenvolvimento da eletrônica molecular. Assim como os materiais semicondutores, a inspiração para as moléculas de junção p-n pode ser encontrada em materiais orgânicos semicondutores, polímeros conjugados e oligômeros. Esses materiais têm sido explorados como componentes eletrônicos no desenvolvimento de várias aplicações tecnologicamente importantes, como diodos emissores de luz, células solares, dispositivos sensoriais e diodos de lasers.

Seguindo esta tendência, vários dispositivos básicos, como cabos moleculares, diodos de retificação e transistores de efeito de campo já foram demonstrados em uma série de materiais, como nanofios de semicondutores e metais, nanotubos de carbono e pequenas moléculas orgânicas.[24,27]

1.3 Dispositivos optoeletrônicos

Há uma grande variedade de dispositivos envolvendo a interação de fótons com semicondutores. Esses dispositivos fornecem as fontes e os detectores ópticos que permitem telecomunicações de banda larga e transmissão de dados através de fibras ópticas. Essa importante área de dispositivos é chamada de optoeletrônica e estabelece os princípios básicos das células solares, vários fotodetectores, diodos emissores de luz e diodos de laser. Células solares e fotodiodos convertem energia óptica em energia elétrica; diodos emissores de luz (LEDs) e diodos de laser convertem sinais elétricos em sinais ópticos.[18,28] Muitos dispositivos eletrônicos podem apresentar algum tipo de interação com a luz, a diferença é que os dispositivos optoeletrônicos são projetados especificamente para otimizar a absorção e emissão de luz, resultando em uma alta eficiência de conversão.[28]

1.3.1 Células fotovoltaicas

Células fotovoltaicas, ou células solares, são dispositivos de junção p-n sem tensão aplicada diretamente na junção. A célula fotovoltaica converte energia de fótons em energia elétrica e fornece essa energia a uma carga. Esses dispositivos têm sido usados há muito tempo para o fornecimento de energia a satélites e veículos espaciais, e também como fonte de alimentação para algumas calculadoras.[18] As células fotovoltaicas são tipicamente iluminadas com a luz solar e destinam-se a converter a energia solar em energia elétrica. Apenas parte do espectro solar chega à superfície da Terra e apenas fótons com energia maior que a energia da banda do semicondutor geram pares de elétrons-buracos. Dispersão e absorção na atmosfera terrestre e o ângulo de incidência afetam a densidade de potência incidente. Portanto, a densidade de energia disponível depende da hora do dia, da estação e da latitude de um local específico.[28]

Nos satélites espaciais, as células podem fornecer energia para o equipamento eletrônico a bordo durante um longo período de tempo, o que é uma vantagem distinta sobre as baterias. A matriz de junções pode ser distribuída sobre a superfície do satélite ou pode estar contida em "pás" de células solares ligadas ao corpo principal do satélite. Para utilizar uma quantidade

máxima de energia óptica disponível, é necessário projetar uma célula solar com uma junção de grande área localizada perto da superfície do dispositivo. O custo e a escalabilidade da tecnologia fotovoltaica são de suma importância para aplicações terrestres. A geração de energia elétrica através de células solares surgiu como uma alternativa aos métodos tradicionais até então conhecidos. Além disso, as emissões de CO₂ e o aquecimento global estimulam o interesse em fontes de energia renováveis, como a energia fotovoltaica.[29]

Muitos aspectos devem ser levados em consideração ao se projetar células fotovoltaicas. É desejável ter um grande potencial de contato para obter uma grande fotovoltagem e, portanto, uma alta dopagem é indicada; por outro lado, uma grande vida útil é desejável e esta é reduzida por um alto *doping*. É importante que a resistência em série do dispositivo seja muito pequena, de modo que a energia não seja perdida devido a perdas ôhmicas no próprio dispositivo.[29]

As células fotovoltaicas orgânicas atraem grande atenção da comunidade científica da área, devido às suas promissoras características, como baixo custo de fabricação, flexibilidade e leveza. A classe de fotovoltaicos orgânicos inclui dispositivos com heterojunção plana entre os vários tipos de polímeros conjugados e pequenas moléculas. Apesar dos progressos substanciais na arquitetura das células solares, concepção e escolha racional de materiais nas últimas décadas, os fotovoltaicos orgânicos apresentam dificuldade de ultrapassar a barreira da eficiência de conversão de 6 a 7%. Em termos de baixa eficiência de conversão, atualmente existem pelo menos quatro aspectos fundamentais que tornam os fotovoltaicos orgânicos vulneráveis para aplicações comerciais, em comparação com as células solares semicondutoras convencionais: (i) baixa mobilidade do portador, (ii) falta de absorção na região do infravermelho, (iii) baixa estabilidade ambiental, e (iv) caráter da geração de fotocarreadores.[30]

Uma alternativa aos fotovoltaicos orgânicos puros é a classe de células solares híbridas inorgânico/orgânico[31,32], onde a heterojunção é formada entre semicondutores inorgânicos e compostos orgânicos (pequenas moléculas, oligômeros, polímeros). Uma vantagem das células fotovoltaicas híbridas sobre as orgânicas está na alta mobilidade do semicondutor e na absorção de luz em comprimentos de onda maiores que nos compostos orgânicos. Por outro lado, a existência do componente orgânico permite que as células solares híbridas sejam superiores às semicondutoras convencionais em termos de eficiência de custos, processamento, variedade de materiais orgânicos (incompatibilidade entre componentes inorgânicos pode ser minimizada ou impedida), leveza e flexibilidade. Além disso, o recente progresso em nanoestruturas semicondutoras avançadas em combinação com nanomateriais orgânicos abre novas oportunidades para superar a barreira de 10% da eficiência de conversão para células solares híbridas.

A engenharia de bandas pode ser um instrumento útil no projeto da arquitetura de células fotovoltaicas híbridas. A funcionalização química do componente orgânico (introdução de grupos redutores ou oxidantes na estrutura química) pode afetar significativamente a energia do *gap* e a posição do nível de Fermi de polímeros e moléculas pequenas. Assim, o desempenho fotovoltaico da célula solar híbrida pode ser facilmente otimizado ajustando a estrutura de banda do componente orgânico (intervalo de banda e nível de Fermi, por exemplo) para a melhor correspondência com a estrutura de banda da parte inorgânica.[30]

1.3.2 Diodos emissores de luz (LEDs)

Células fotovoltaicas convertem energia óptica em energia elétrica, os fótons geram elétrons e buracos em excesso, que produzem uma corrente elétrica. Uma voltagem também pode ser aplicada através de uma junção p-n resultando em uma corrente de diodo, que por sua vez pode produzir fótons e uma saída de luz. Esse mecanismo inverso é chamado de eletroluminescência de injeção e este dispositivo é conhecido como um diodo emissor de luz (LED). A saída espectral de um LED pode ter largura de banda óptica relativamente grande, entre 30 e 40 nm. No entanto, esse espectro de emissão é estreito o suficiente para que uma determinada cor seja observada, desde que a saída esteja na faixa do visível.[18] Quando uma tensão é aplicada através de uma junção p-n, elétrons e buracos são injetados através da região de carga espacial, onde eles se tornam portadores minoritários em excesso. Esses portadores se difundem nas regiões semicondutoras neutras, onde se recombinam com os portadores majoritários e, a partir desse processo de recombinação, os fótons são emitidos. A corrente de difusão do diodo é diretamente proporcional à taxa de recombinação, portanto a intensidade do fóton de saída também será proporcional à corrente de difusão do diodo ideal.[18]

Diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) também têm sido tema de intensa pesquisa e estão entre as mais avançadas tecnologias no campo da eletrônica orgânica. Entre as principais características dos OLEDs estão sua propriedade auto emissora, sua alta eficiência luminosa associada a baixo consumo de energia, seu alto contraste e sua rápida velocidade de comutação. Os OLEDs mais eficientes são obtidos com estruturas de multicamadas usando semicondutores orgânicos de pequeno peso molecular e obtidos por evaporação subsequente usando técnicas de alto vácuo. A vantagem dos diodos emissores de luz processados por solução (como OLEDs de polímero, PLEDs) reside na possibilidade de processar os materiais orgânicos ativos com técnicas de baixo custo e grande área. Dessa forma, os dispositivos eletrônicos podem ser fabricados usando tecnologias de processamento em substratos flexíveis, levando a uma nova geração de eletrônicos não convencionais com formatos exclusivos e novas aplicações.[33]

Uma limitação importante para a entrada de OLEDs no mercado está relacionada à sua baixa estabilidade ambiental intrínseca, exigindo que os dispositivos sejam rigorosamente encapsulados para melhorar sua vida útil. Este fator afeta diretamente o custo final do dispositivo, limitando a competitividade dos OLEDs especialmente para as tecnologias de iluminação. Com essas premissas, fica claro que o desenvolvimento de dispositivos eletroluminescentes, estáveis ao ar e solúveis em solução, aumentaria a entrada da tecnologia no mercado. Dessa maneira, diversos estudos são realizados envolvendo diodos emissores de luz híbridos orgânico/inorgânico[34-37] a fim de superar as limitações encontradas nos sistemas orgânicos e inorgânicos individuais e produzir dispositivos competitivos de alta eficiência.

1.4 Objetivo

Com o objetivo de ampliar o conhecimento sobre as propriedades eletrônicas de sistemas híbridos formados por semicondutores orgânicos e inorgânicos, um estudo teórico foi realizado para analisar as interações entre derivados de tiofeno e grafeno. Especificamente, deseja-se avaliar, a nível fundamental, como se comportam as densidades de carga desses sistemas, esclarecendo qual a influência das moléculas derivadas de tiofeno nesse comportamento.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Equação de Schrödinger

Na mecânica quântica, o estado de um sistema é definido por uma função matemática Ψ chamada função de estado ou função de onda dependente do tempo. Ψ é uma função das coordenadas das partículas do sistema e (como o estado pode mudar com o tempo) também é função do tempo.[38] A equação que governa como Ψ varia em relação às coordenadas espaciais e temporais apresenta a forma (Equação 1):

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (1)$$

A Equação 1 é uma equação diferencial complicada, sendo \hat{H} o operador Hamiltoniano e \vec{r} o conjunto de coordenadas eletrônicas e nucleares.

O conceito da função de estado Ψ e da Equação 1 foram introduzidos pelo Físico Erwin Schrödinger em 1926 e a Equação 1 é chamada de equação de Schrödinger dependente do tempo. Schrödinger foi inspirado por trabalhos anteriores a procurar uma equação matemática que se assemelhasse às equações diferenciais que governam o movimento das ondas e que teriam soluções que forneceriam os níveis de energia permitidos de um sistema quântico.[38]

A equação de Schrödinger é baseada na função Hamiltoniana, uma vez que esta produz, naturalmente, a energia total do sistema. O operador Hamiltoniano é formado pela soma dos operadores energia cinética e energia potencial, como apresentado na Equação 2.

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

Sendo \hat{T} o operador de energia cinética que é função apenas das coordenadas espaciais e \hat{V} o operador de energia potencial que é função das coordenadas espaciais e temporais.

Essa equação, quando dependente do tempo, envolve diferenciação em relação tanto ao tempo quanto a posição. Para sistemas onde o operador energia potencial é independente do tempo ($\hat{V}(\vec{r}, t) = \hat{V}(\vec{r})$), o operador Hamiltoniano torna-se também independente do tempo e produz a energia total quando atua na função de onda. A energia é uma constante, independente do tempo, mas dependente das coordenadas espaciais (Equação 3).[39]

$$\hat{H}(\vec{r})\Psi(\vec{r}, t) = E(\vec{r})\Psi(\vec{r}, t) \quad (3)$$

Inserindo esse conceito na equação de Schrödinger dependente do tempo (Equação 4), torna-se possível que o tempo e as variáveis espaciais da função de onda sejam separados (Equação 5).

$$\hat{H}(\vec{r})\Psi(\vec{r}, t) = E(\vec{r})\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (4)$$

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})e^{-iEt} \quad (5)$$

A Equação 5 segue a resolução de uma equação diferencial de primeira ordem em relação ao tempo, e mostra que a dependência do tempo pode ser escrita como um fator de fase simples multiplicado pela função de onda espacial. Para problemas independentes do tempo (propriedades estacionárias), esse fator de fase é normalmente negligenciado, e o ponto de partida é tomado como a equação Schrödinger independente do tempo (Equação 6).[39]

$$\hat{H}(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (6)$$

O operador Hamiltoniano, para um conjunto de elétrons em retículo cristalino de núcleos, apresenta as seguintes contribuições de energia (Equação 7):[36]

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \quad (7)$$

Na Equação 7, \hat{T} (Equação 8) representa o operador energia cinética dos elétrons e dos núcleos, \hat{V}_{ee} (Equação 9) o operador energia potencial devido a interação elétron-elétron, \hat{V}_{en} (Equação 10) é o operador energia potencial de interação elétron-núcleo e \hat{V}_{nn} (Equação 11) representa o operador para a interação núcleo-núcleo.

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_A^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \right\} \quad (8)$$

$$\hat{V}_{ee} = + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (9)$$

$$\hat{V}_{en} = - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} \quad (10)$$

$$\hat{V}_{nn} = + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (11)$$

Sendo, N elétrons e M núcleos.

O Hamiltoniano, quando contém todas essas contribuições, é denominado Hamiltoniano total do sistema (Equação 12), mas este pode ser separado em duas partes, um em função das coordenadas eletrônicas (\vec{r}) e o outro em função das coordenadas nucleares (\vec{R}) do sistema (Equação 13).

$$\hat{H}_{tot} \Psi_{tot}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{tot} \Psi_{tot}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (12)$$

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_{ele} + \hat{H}_{nuc} \quad (13)$$

A grande diferença de massa entre núcleo e elétrons indica que as velocidades nucleares são muito menores do que as velocidades dos elétrons, e os elétrons, portanto, se ajustam muito rápido a uma mudança na geometria nuclear. De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer (BO) (Equação 14), o acoplamento entre as velocidades nuclear e eletrônica é negligenciado, isto é, os núcleos são estacionários do ponto de vista eletrônico. A função de onda eletrônica depende, portanto, parametricamente das coordenadas nucleares, uma vez que depende apenas da posição dos núcleos. Para uma boa aproximação, a função de onda eletrônica fornece uma superfície de energia potencial sobre a qual os núcleos se movem.[39]

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_R(\vec{r}) \chi(\vec{R}) \quad (14)$$

Sendo $\Psi_R(\vec{r})$ a função eletrônica que depende parametricamente das coordenadas nucleares, o que quer dizer que para cada posição nuclear temos uma função de onda eletrônica, e $\chi(\vec{R})$ a função que depende apenas das coordenadas nucleares.

Dessa forma, utilizando a aproximação de BO (sendo $\hat{H}_{BO} \equiv \hat{H}_{ele}$)[40], obtém-se equações desacopladas para o movimento eletrônico e para o movimento nuclear. A Equação 15 apresenta a resolução para a parte eletrônica e a Equação 16 para a parte nuclear.

$$\left\{ -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_i - r_j} - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{R_A - r_i} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_A - R_B} \right\} (\Psi_R(\vec{r})) = E(\vec{R}) \Psi_R(\vec{r}) \quad (15)$$

$$\left\{ -\sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E(\vec{R}) \right\} (\chi(\vec{R})) = \varepsilon(\chi(\vec{R})) \quad (16)$$

A partir da resolução da parte eletrônica da Equação de Schrödinger (Equação 15) é possível obter o potencial para o movimento dos núcleos e, assim, a superfície de energia potencial.

Como a Equação de Schrödinger não possui solução analítica para sistemas multieletrônicos, vários métodos aproximados foram desenvolvidos para o estudo da estrutura

eletrônica de sistemas atômicos e moleculares. Essas aproximações acontecem basicamente em dois grupos de teorias, as baseadas no modelo de partículas independentes descritas pelo método Hartree-Fock e as descritas a partir da função de densidade eletrônica, o método da Teoria do Funcional de Densidade (DFT).

2.2 Teoria do funcional de densidade

A teoria do funcional de densidade (DFT) é um importante método para o estudo de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas, sendo atrativo pelo fato de que sistemas de tamanho moderado a grande podem ser estudados com uma precisão química aceitável e com um custo computacional menor que o necessário para um método *ab initio* tradicional.[41] Neste modelo, considera-se que a energia de um conjunto de elétrons sob influência de um campo externo é um funcional único da densidade eletrônica. Esta dependência aparece em dois termos da energia eletrônica, chamados funcional de troca e funcional de correlação.[42]

A base dessa teoria considera dois teoremas fundamentais. O primeiro estabelece a determinação das propriedades do estado fundamental de sistemas multieletrônicos unicamente em termos da densidade eletrônica ($\rho(\vec{r})$) e o segundo define um funcional de energia, $E[\rho(\vec{r})]$, para o sistema (teoremas de Hohenberg e Kohn).[43]

Em 1964, Hohenberg e Kohn (HK) publicaram dois teoremas que legitimaram o uso da $\rho(\vec{r})$ como variável básica na descrição de sistemas eletrônicos, possibilitando a fundamentação da teoria do funcional de densidade (DFT).[41]

De acordo com o primeiro teorema, “o potencial externo é um funcional único da $\rho(\vec{r})$ além de uma constante aditiva”. Sendo assim, o número de elétrons (N) e o potencial externo são determinados através da densidade eletrônica do sistema e, a partir destes, o Hamiltoniano do sistema.[41]

A Figura 4 apresenta o esquema da interdependência das variáveis do teorema de HK.

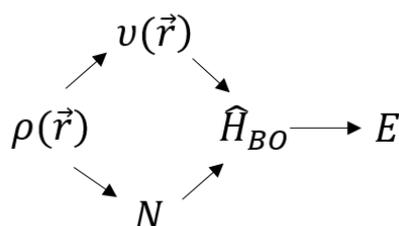


Figura 4 Interdependência das variáveis básicas do DFT. Adaptado de [41].

Assim, a energia de um sistema eletrônico é função da densidade eletrônica ($E = E_v[\rho(\vec{r})]$) com dependência explícita do potencial externo.

O segundo teorema diz que, “havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(\vec{r})$, de modo que $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) dr = N$, a energia será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$ ”.[41]

Um funcional universal pode, então, ser definido (Equação 17).

$$F[\rho] = \text{mín}_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle \quad (17)$$

Sendo \hat{T} e \hat{V}_e operadores que podem ser aplicados a qualquer sistema eletrônico.

Dessa maneira, $\tilde{v}(\vec{r})$, \tilde{H} e $\tilde{\Psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ ficam correlacionadas com determinada densidade $\tilde{\rho}(\vec{r})$. Para um sistema com o potencial externo $v(\vec{r})$, a função $\tilde{\Psi}$ pode ser usada como uma função tentativa. Pelo princípio variacional, tem-se que (Equação 18):

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad (18)$$

Em 1965, Kohn e Sham (KS), a partir de trabalhos anteriores, escreveram a Equação 19, tornando explícita a repulsão elétron-elétron de Coulomb e definindo uma nova função universal $G[\rho]$:

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad (19)$$

Sendo (Equação 20):

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (20)$$

Na Equação 20, o termo $T_s[\rho]$ é um funcional de energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem, porém, tendo a mesma densidade eletrônica de um sistema de elétrons que interagem. O termo $E_{xc}[\rho]$ inclui não só o termo de interação elétron-elétron não-clássica (troca-correlação) mas também a parte residual de energia cinética, $T[\rho] - T_s[\rho]$, em que $T[\rho]$ é a energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem.

Segundo KS, um sistema de referência de elétrons que não interagem pode ser utilizado com um Hamiltoniano que tenha um potencial local efetivo, $v_{ef}(\vec{r})$, conforme a Equação 21.

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \quad (21)$$

Orbitais KS, Ψ_i^{KS} , são obtidos a partir da equação de Schrödinger de um elétron (Equação 22):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r})\right)\Psi_i^{KS} = \varepsilon_i\Psi_i^{KS} \quad (22)$$

Estabelecendo a conexão entre o sistema hipotético/sistema real, tem-se (Equação 23):

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N 2|\Psi_i^{KS}(\vec{r})|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (23)$$

Calcula-se, então, a energia cinética (Equação 24):

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \Psi_i^{KS} \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \Psi_i^{KS} \right\rangle \quad (24)$$

Minimizando a expressão da energia descrita pela Equação 19, com a restrição de que as funções sejam ortogonais, obtém-se o potencial efetivo (Equação 25):

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r}_1 + v_{xc}(\vec{r}) \quad (25)$$

Sendo (Equação 26):

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (26)$$

Dessa maneira, é possível resolver as equações de KS por meio de um procedimento autoconsistente (KS-SCF, *Self Consistent Field*), a Figura 5 apresenta o procedimento, indicando as equações utilizadas.

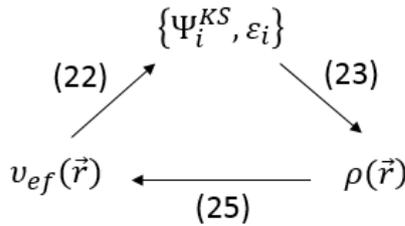


Figura 5 Procedimento autoconsistente KS. Adaptado de [41].

A partir da solução de um problema auxiliar do sistema de elétrons que não interagem, a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de elétron que interagem é gerada. As equações KS incorporam os efeitos de troca e correlação e suas soluções equivalem, formalmente, à resolução do problema variacional da DFT.[41]

A energia total é determinada através da Equação 27:

$$E = \sum \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\vec{r})v_{xc}(\vec{r})d\vec{r} \quad (27)$$

2.3 Sistemas periódicos

2.3.1 Células no espaço direto

A maioria dos materiais sólidos possui uma estrutura cristalina que é constituída pela repetição infinita de uma mesma estrutura elementar. A estrutura de todos os cristais pode ser descrita em termos de uma rede com um grupo de átomos ligados a cada ponto da mesma, esse grupo se repete no espaço para formar a estrutura cristalina.[44]

Uma estrutura cristalina é composta por um arranjo de átomos numa rede definida por três vetores fundamentais, \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 de modo que as configurações atômicas sejam as mesmas para um ponto \vec{r} ou \vec{r}' (simetria translacional), relacionados por (Equação 28):

$$\vec{r}' = \vec{r} + u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3 \quad (28)$$

Sendo u , v e w números inteiros arbitrários.

O conjunto de pontos \vec{r}' obtido pela Equação 28 gera uma rede definida para todos os valores de u , v e w .

A rede ou os vetores de translação \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são chamados de primitivos se, para dois pontos \vec{r} e \vec{r}' que satisfaçam a equação anterior, as configurações atômicas sejam as mesmas para uma escolha conveniente dos números u , v e w . A definição de vetores de translação garante que não haja nenhuma célula com volume menor que possa servir de estrutura elementar para a construção da estrutura. Frequentemente os vetores de translação são usados para definir os eixos cristalinos.[44]

Os três vetores mencionados formam as arestas adjacentes de um paralelepípedo, chamado de célula primitiva. O número de átomos da célula primitiva será o mesmo para qualquer escolha dos eixos e da célula de uma dada rede. Mas a forma convencional de definir a célula é a escolha da que contiver o menor volume possível.[44]

São denominadas redes de Bravais, as redes que não variam mediante operação de simetria, como rotações e reflexões. Os eixos \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são chamados de parâmetros de rede e os ângulos α , β e γ são formados pela interseção entre os vetores \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , \vec{a}_1 e \vec{a}_3 , \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , respectivamente. A Figura 6 ilustra parâmetros de rede assim como ângulos de interseção.[44]

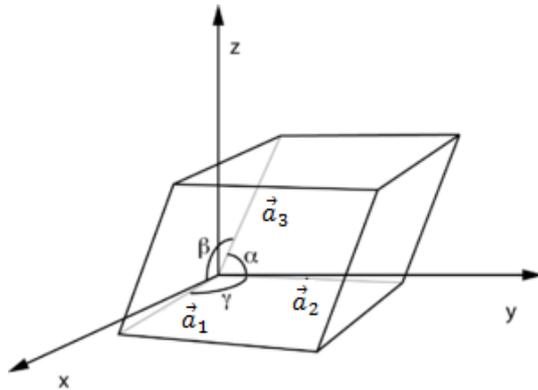


Figura 6 Parâmetros de rede e ângulos de interseção.

Existem 14 tipos de redes tridimensionais, conforme apresentado pela Tabela 1. Estas redes foram agrupadas em sete sistemas cristalinos: triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal.[44]

Tabela 1 Tipos de rede em três dimensões.

Sistema	Número de redes	Restrições para a célula convencional, para os eixos e para os ângulos
Triclínico	1	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrômbico	4	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

2.3.2 Teorema de Bloch

A forma geral da função de onda para elétrons em uma rede cristalina é dada por (Equação 29):

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (29)$$

A equação 29 é conhecida como teorema de Bloch e afirma que a resolução da equação de Schrödinger para um potencial periódico deve possuir esta forma. O enunciado do teorema de Bloch afirma que as autofunções da equação de onda para um potencial periódico são iguais ao produto de uma onda plana ($e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$) multiplicada por uma função ($u_{n,\vec{K}}(\vec{r})$) que possui a periodicidade de uma rede. O subíndice \vec{K} indica que a função $u_{n,\vec{K}}(\vec{r})$ depende do vetor de onda \vec{K} e n indica o índice de banda.[44]

A parte da célula periódica da função de onda pode ser expandida usando um conjunto de base que consiste em um conjunto discreto de ondas planas cujos vetores de onda são vetores da rede recíproca do cristal, conforme mostrado na Equação 30.

$$u_{n,\vec{K}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (30)$$

Onde os vetores da rede recíproca \vec{G} são definidos por $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi u$ para todos \vec{R} , sendo \vec{R} um vetor de rede do cristal e u um número inteiro. Portanto, cada função de onda eletrônica pode ser escrita como uma soma de ondas planas (Equação 31).[45]

$$\Psi_{n,\vec{K}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{K}+\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (31)$$

2.3.3 Células no espaço recíproco

Considerando uma rede de Bravais, definida pelo conjunto de pontos \vec{R} e uma função de onda plana $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$, para um conjunto discretos de vetores $\vec{K} = \vec{G}$, esses vetores de onda definirão uma rede correspondente dessa rede de Bravais, denominada rede recíproca. Uma rede recíproca é o conjunto de todos os vetores de onda \vec{G} tais que as correspondentes ondas planas $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ têm a mesma periodicidade da rede de Bravais. Cada rede de Bravais (\vec{R}) tem sua rede recíproca (\vec{G}) correspondente.[46,47]

Analiticamente, \vec{G} pertence à rede recíproca correspondente à rede de Bravais de pontos \vec{R} desde que a relação apresentada pela Equação 32 seja válida para qualquer \vec{r} e para todos os pontos \vec{R} na rede de Bravais.[46]

$$e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (32)$$

Ou, ainda (Equação 33):

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1 \quad (33)$$

Ou seja, (Equação 34)

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi u \quad (34)$$

Sendo u um número inteiro.

A rede de Bravais é definida como um conjunto de pontos no espaço direto, enquanto que a rede recíproca é formada por um conjunto de pontos no espaço dos vetores de onda, também conhecido como espaço recíproco.[47]

Sendo \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 um conjunto de vetores primitivos no espaço direto, então, a base da rede recíproca pode ser gerada da seguinte forma (Equação 35, Equação 36 e Equação 37):[46]

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (35)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (36)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (37)$$

Sendo \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 os vetores primitivos no espaço recíproco.

Considerando o conjunto de vetores obtidos para o espaço recíproco (Equação 38) e o conjunto de vetores no espaço direto (Equação 39):

$$\vec{G} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3 \quad (38)$$

$$\vec{R} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 \quad (39)$$

Sendo n_1, n_2, n_3, m_1, m_2 e m_3 todos números inteiros.

Para calcular o produto escalar $\vec{G} \cdot \vec{R}$, nota-se que (Equação 40):

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (40)$$

Sendo o termo δ_{ij} denominado delta de Kronecker.

Desta forma, pela Equação 41 podemos ver que a relação dada pela Equação 32 é satisfeita, já que a soma dos produtos $(n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3)$ também é um número inteiro.[47]

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi(n_1m_1 + n_2m_2 + n_3m_3) \quad (41)$$

2.3.4 Primeira zona de Brillouin

A zona de Brillouin é um conceito extremamente importante para a física do estado sólido, especificamente na teoria das bandas de energia eletrônica e na descrição do espectro de excitações de ondas em sistemas cristalino. Pode ser definida como uma célula de Wigner-Seitz na rede recíproca.[44,47]

Unindo, com segmentos de reta, um dado ponto da rede a todos os seus pontos vizinhos mais próximos, a região limitada pelos planos bissetores destes segmentos é a denominada célula primitiva de Wigner-Seitz.[47] A Figura 7 apresenta uma célula de Wigner-Seitz para uma rede em duas dimensões.

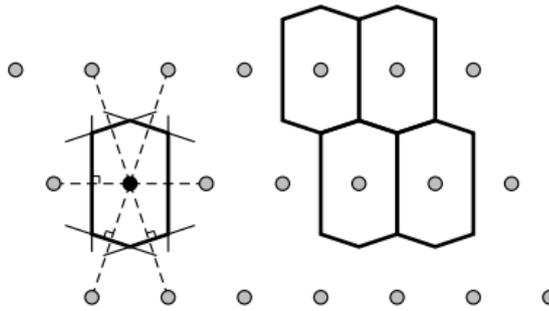


Figura 7 Construção de uma célula de Wigner-Seitz para uma rede bidimensional.

A primeira zona de Brillouin é o menor volume inteiramente contido no interior dos planos bissetores perpendiculares ao ponto médio dos vetores da rede recíproca traçados a partir da origem, como ilustrado na figura anterior.

2.4 Resolução de equações de Kohn-Sham para sistemas periódicos

2.4.1 Funções de base

Uma das aproximações utilizada em cálculos teóricos é a introdução de um conjunto de base, na qual o orbital molecular (função desconhecida) é expandido em um conjunto finito de funções conhecidas, chamadas de funções de base.[39] Orbitais moleculares e funções de onda inteiras são criadas tomando combinações lineares de funções básicas e funções angulares. O tipo de cálculo realizado e o conjunto de base escolhido são os dois maiores fatores na determinação da precisão dos resultados.[48]

Basicamente, dois tipos de conjunto de funções de base são comumente utilizados em cálculos de estrutura eletrônica: Funções do tipo Slater (*Slater Type Orbitals*, STO) e Funções do tipo Gaussianas (*Gaussian Type Orbitals*, GTO).[39]

As funções do tipo Slater (STOs) têm a forma apresentada na equação 42.

$$\phi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (42)$$

As funções do tipo Gaussianas (GTOs) podem ser escritas em termos de coordenadas polares (Equação 43) ou cartesianas (Equação 44).[39]

$$\phi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (43)$$

$$\phi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (44)$$

Sendo N uma constante de normalização, $Y_{l,m}$ harmônicos esféricos e ζ um expoente para a parte radial. Os números quântico principal, momento angular e magnético são denotados por n, l e m, respectivamente. A soma de l_x, l_y e l_z nos GTOs em coordenadas cartesianas classifica o tipo de orbital.

Os STOs apresentam como principal característica o decaimento exponencial em relação a distância do núcleo e são usados principalmente para sistemas atômicos e diatômicos nos quais é necessária alta precisão, já que seus cálculos demandam grande custo computacional. Também podem ser usadas com métodos funcionais de densidade que não incluem troca exata e onde a energia de Coulomb é calculada ajustando a densidade em um conjunto de funções auxiliares.[39]

A dependência de r^2 no exponencial torna os GTOs inferiores aos STOs a curtas e longas distâncias do núcleo. Entretanto, os GTOs apresentam maior facilidade nos cálculos de suas integrais. Em termos de eficiência computacional, os GTOs são, portanto, preferidos e são utilizados quase que universalmente como funções básicas nos cálculos de estrutura eletrônica.[39]

2.4.2 Ondas planas

Uma outra abordagem muito utilizada são as funções do tipo ondas planas (*Plane Wave Function*, PWF). Essas bases são bastante naturais para aplicações em estado sólido, uma vez que os cristais são prontamente representados por condições periódicas de contorno onde o sistema é encerrado em uma célula unitária definida pelos vetores primitivos \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 . Entretanto, conjuntos de bases de ondas planas periódicas também podem ser usados para simulações moleculares, desde que a célula unitária seja grande o suficiente para conter completamente os orbitais de Kohn-Sham.[49]

A equação 45 apresenta como os orbitais Kohn-Sham são representados por ondas planas.

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} \varphi_n(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (45)$$

Sendo $\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{G})$ os coeficientes de expansão, Ω o volume da célula primitiva, \vec{r} a posição no espaço real e \vec{G} os vetores da rede recíproca. Os vetores da rede recíproca são determinados de tal forma que as ondas planas $e^{i(\vec{k} + \vec{G})\cdot\vec{r}}$ na expansão tenha a periodicidade da rede. Isso pode ser determinado através da relação apresentada na Equação 32.

Um truncamento da expansão da onda plana nos cálculos se faz necessário, conforme a Equação 46 apresenta.

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (46)$$

Ou seja, apenas os vetores de rede recíproca cuja energia cinética é menor do que uma energia de corte máxima predefinida são mantidos na expansão, enquanto o resto dos coeficientes são definidos como zero. Essa estratégia de truncamento, além de reduzir a carga computacional, limita os efeitos da orientação da célula unitária no resultado do cálculo. O uso de ondas planas apresenta vantagens como ortogonalidade e independência das posições atômicas.[49]

2.4.3 Pseudopotenciais

Embora o teorema de Bloch afirme que as funções de onda eletrônicas podem ser expandidas usando um conjunto discreto de ondas planas, um conjunto de bases de ondas planas é normalmente pouco adequado para expandir as funções eletrônicas porque um grande número de ondas planas é necessário para expandir orbitais centrais e acompanhar as rápidas oscilações das funções de onda dos elétrons de valência na região central. Um conjunto extremamente grande de bases de ondas planas seria necessário para realizar um cálculo total de elétrons, e um alto custo computacional seria necessário para calcular as funções de onda eletrônicas. A aproximação pseudopotencial permite que as funções de onda eletrônicas sejam expandidas usando um número muito menor de estados básicos de ondas planas.[45]

A maioria das propriedades físicas dos sólidos é dependente dos elétrons de valência em uma extensão muito maior do que dos elétrons do núcleo. A aproximação pseudopotencial explora esse fato substituindo os elétrons do núcleo e o forte potencial iônico por um pseudopotencial mais fraco que atua em um conjunto de pseudofunções de onda ao invés das funções de onda de valência verdadeira. Um potencial iônico, a função de onda de valência e os correspondentes pseudopotencial e pseudofunção de onda são representados esquematicamente na Figura 8.[45]

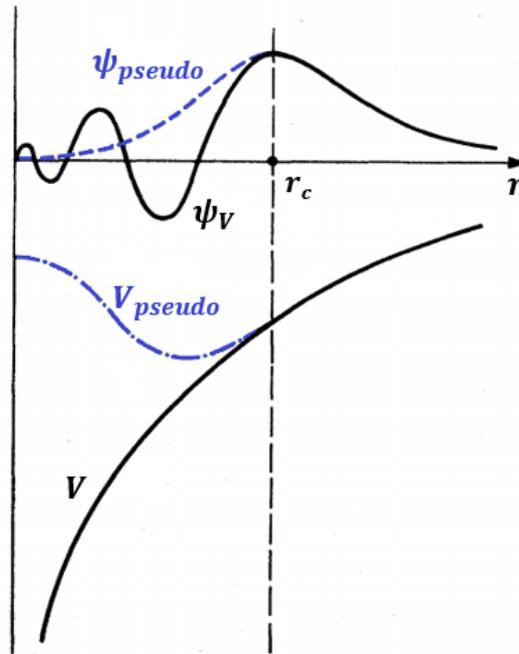


Figura 8 Representação da forma dos potenciais V e V_{pseudo} e das suas respectivas funções de onda ψ_V e ψ_{pseudo} . Adaptado de [45].

As funções da onda de valência oscilam rapidamente na região ocupada pelos elétrons centrais devido ao forte potencial iônico nessa região. Essas oscilações mantêm a ortogonalidade entre as funções de onda do núcleo e as funções de onda de valência, o que é exigido pelo princípio de exclusão. O pseudopotencial é construído, idealmente, de modo que suas propriedades de espalhamento ou mudanças de fase para as pseudofunções de onda sejam idênticas às propriedades de espalhamento do íon e dos elétrons centrais para as funções de onda de valência, mas de tal forma que as pseudofunções de onda não tenham nós radiais na região central. Nessa região, o deslocamento de fase total produzido pelo íon e pelos elétrons do núcleo será maior em π , para cada nó que as funções de valência tiveram na região central, do que o deslocamento de fase produzido pelos elétrons de íon e de valência. Fora da região central, os dois potenciais são idênticos e a dispersão dos dois potenciais é indistinguível. O deslocamento de fase produzido pelo núcleo iônico é diferente para cada componente de momento angular da função de onda de valência, e assim o espalhamento do pseudopotencial deve ser dependente do momento angular.[45]

Os pseudopotenciais podem ser construídos a partir de diferentes métodos. Dentre os mais utilizados destacam-se os pseudopotenciais de norma conservada (NC)[50] e os pseudopotenciais *ultrasoft* (US)[51]. Uma forma alternativa aos pseudopotenciais de NC e US é conhecida como *Projector Augmented Wave* (PAW). Os pseudopotenciais baseados na técnica PAW são construídos basicamente a partir de uma suavização das fortes oscilações nas funções de onda na região central, essas funções têm oscilações muito rápidas nas proximidades do núcleo, o que torna necessária a soma de várias componentes de Fourier para descrevê-las.[52]

2.5 Propriedades eletrônicas

2.5.1 Teoria de bandas

Para descrever a estrutura eletrônica de um sólido, trata-se dele como uma grande molécula indefinida, considerando que os elétrons de valência fornecidos por cada átomo constituinte estejam espalhados por todo o cristal. Como se trata de muitos átomos reunidos, acontece a sobreposição de um grande número de orbitais atômicos que produz orbitais moleculares com energias muito próximas e, assim, bandas de energias são formadas.[53]

As bandas são separadas pelos *bandgaps*, que são os valores de energias para os quais não há orbitais moleculares. Orbitais preenchidos são separados dos orbitais não preenchidos pelo nível de Fermi.[44]

A Figura 9 apresenta a estrutura eletrônica de um sólido genérico.

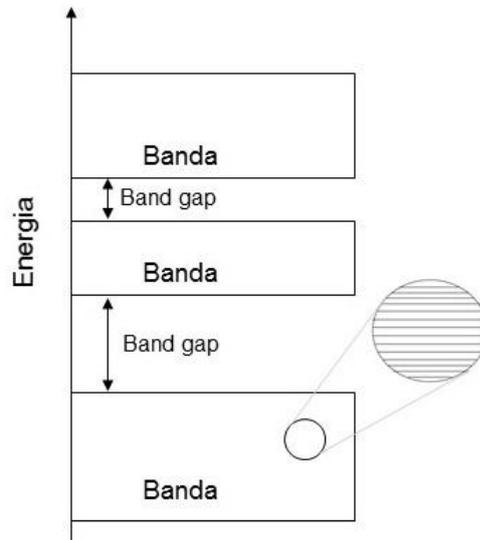


Figura 9 Estrutura eletrônica de um sólido com bandas de energia e *bandgaps*.

Sendo $U(\vec{r})$ a energia potencial de um elétron numa rede cristalina linear e a a constante da rede, sabe-se que (Equação 47)

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + a) \quad (47)$$

Ou seja, diante de uma operação de translação do cristal, a energia potencial não sofre alteração. Dessa maneira, a função de energia potencial pode ser desenvolvida em uma série de Fourier em função dos vetores da rede recíproca \vec{G} . (Equação 48)

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (48)$$

Sendo $U(\vec{r})$ uma função real, tem-se que (Equação 49)

$$U(\vec{r}) = 2 \sum_{|\vec{G}| > 0} U_{\vec{G}} \cos \vec{G}\vec{r} = \sum_{\vec{G} > 0} U_{\vec{G}} (e^{i\vec{G}\vec{r}} + e^{-i\vec{G}\vec{r}}) \quad (49)$$

Com $U_0 = 0$.

A equação de onda para um elétron numa rede cristalina tem, então, a forma: (Equação 50)

$$\left(\frac{1}{2m} p^2 + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \right) \Psi(\vec{r}) = \epsilon \Psi(\vec{r}) \quad (50)$$

Expandindo a função de onda também em uma série de Fourier (Equação 51)

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\vec{r}} \quad (51)$$

O conjunto de valores de \vec{K} possui a forma $2\pi n/L$, pois estes valores satisfazem as condições periódicas sobre o comprimento L , sendo n qualquer número inteiro positivo ou negativo.[44]

A Equação 52 é a equação de onda obtida após explicitar-se o termo da energia cinética e da energia potencial.

$$\sum_{\vec{K}} \frac{\hbar^2}{2m} \vec{K}^2 C(\vec{K}) e^{i\vec{K}\vec{r}} + \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{K}} U_{\vec{G}} C(\vec{K}) e^{i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}} = \epsilon \sum_{\vec{K}} C(\vec{K}) e^{i\vec{K}\vec{r}} \quad (52)$$

Cada componente de Fourier deve possuir o mesmo coeficiente em ambos os membros desta equação, tem-se então (Equação 53)

$$\left(\frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2m} - \epsilon \right) C(\vec{K}) + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} C(\vec{K} - \vec{G}) = 0 \quad (53)$$

A partir da Equação 53, conhecida como equação central, é possível determinar as energias permitidas para os elétrons, e a conseqüente formação das bandas de energia. Esta equação representa um conjunto de equações lineares simultâneas que ligam os $C(\vec{K} - \vec{G})$ para todos os vetores da rede recíproca \vec{G} . Essas equações serão compatíveis quando o determinante dos coeficientes for nulo.[44]

2.5.2 Densidade de estados

A concentração de níveis de energia nas bandas de energia é descrita como densidade de estados (*Density of States*, DOS), que é efetivamente determinada por um incremento de energia dE . A densidade de estados de um sistema descreve o número de estados por intervalo de energia disponível para ser ocupado.[3] A densidade de estados pode ser obtida pela Equação 54.[46]

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^3} \sum_n \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) d\vec{k} \quad (54)$$

Sendo n o índice de banda, ε_n a sua energia correspondente e δ uma função gaussiana.

A análise da densidade de estados fornece uma importante medida sobre como os estados eletrônicos estão espaçados no sistema em função da energia e pode ser usada para determinar a quantidade relativa de estados disponíveis no nível de Fermi. Essa informação possibilita, por exemplo, inferir se o sistema apresenta característica metálica, isolante ou semicondutora.[46]

3 METODOLOGIA

A teoria do funcional de densidade (DFT) foi utilizada para realizar os cálculos através do pacote de simulação Vienna Ab initio (VASP). O código usa funções de onda e pseudopotenciais gerados dentro do método do projetor de onda aumentada (PAW).

3.1 O método PAW

A ideia principal do método PAW é projetar as componentes de alta frequência da função de onda na região da esfera atômica, onde a função de onda original é dividida em duas partes (Equação 55).[49]

$$\psi_i(\vec{r}) = \tilde{\psi}_i(\vec{r}) + \sum_l \psi_i^l(\vec{r}) \quad (55)$$

A primeira parte $\tilde{\psi}_i(\vec{r})$ é suave e pode ser representada usando um conjunto de base de ondas planas de tamanho prático. O segundo termo é localizado com as esferas atômicas e é representado em grades radiais centradas nos átomos como mostra a Equação 56.

$$\psi_i^l(\vec{r}) = \sum_\alpha (\varphi_\alpha^l(\vec{r}) - \tilde{\varphi}_\alpha^l(\vec{r})) c_{i\alpha}^l \quad (56)$$

Sendo os coeficientes $c_{i\alpha}^l$ dados por (Equação 57)

$$c_{i\alpha}^l = \langle p_\alpha^l | \tilde{\psi}_i \rangle \quad (57)$$

Esta decomposição pode ser expressa usando uma transformação linear invertível, T , que transforma funções de onda rígidas de um elétron ψ_i para suavizar as funções de onda de um elétron $\tilde{\psi}_i$ (Equação 58 e Equação 59).

$$\tilde{\psi}_i = T\psi_i \quad (58)$$

$$\psi_i = T^{-1}\tilde{\psi}_i \quad (59)$$

A transformação T é definida usando uma base PAW local, que consiste em orbitais atômicos, $\varphi_\alpha^l(\vec{r})$, orbitais atômicos suaves, $\tilde{\varphi}_\alpha^l(\vec{r})$ (que coincidem com os orbitais atômicos fora de uma esfera atômica definida), e funções do projetor, $p_\alpha^l(\vec{r})$, onde l é o índice atômico e α é um índice orbital atômico. As funções do projetor são construídas de tal forma que elas estão localizadas dentro da esfera atômica definida e, além disso, são ortonormais aos orbitais

atômicos. Este tipo de transformações lineares invertíveis e projetores pode ser definido por (Equação 60, Equação 61 e Equação 62)[49]

$$T = 1 + \sum_I \sum_\alpha (|\tilde{\varphi}_\alpha^I\rangle - |\varphi_\alpha^I\rangle) \langle p_\alpha^I| \quad (60)$$

$$T^{-1} = 1 + \sum_I \sum_\alpha (|\varphi_\alpha^I\rangle - |\tilde{\varphi}_\alpha^I\rangle) \langle \tilde{p}_\alpha^I| \quad (61)$$

$$|\tilde{p}_\alpha^I\rangle = \sum_\beta [\langle \tilde{p}^I | \varphi^I \rangle_{\alpha\beta}^{-1} |p_\beta^I\rangle] \quad (62)$$

O principal efeito da transformação PAW é que as variações rápidas da função de onda de valência na região da esfera atômica são projetadas usando o conjunto de bases locais, produzindo uma função de onda de variação suave que pode ser expandida em um conjunto de bases de ondas planas de um tamanho gerenciável. Para que um cálculo de PAW seja prático, é importante que a base de PAW não seja muito grande e que os orbitais atômicos e as funções de um projetor suaves sejam adequadamente descritos por uma base de ondas planas relativamente pequena. No entanto, para que o cálculo do PAW seja preciso, a base também deve descrever com precisão as regiões próximas aos centros atômicos.[49]

3.2 Interações de van der Waals

Em 1873, J. H. van der Waals propôs uma equação de estado aproximada que, apesar de menos precisa quando comparada com as equações de estado já conhecidas na época, era válida para todos os gases. A proposta de van der Waals foi feita baseada nos dados experimentais de que dispunha combinados com considerações termodinâmicas rigorosas. Com o tempo, a teoria da atração de van der Waals passou a ter uma ampla variedade de aplicações.[54]

Um campo muito importante das interações de van der Waals (vdW) é a física e a química da superfície. A fisissorção de átomos, moléculas ou pequenas partículas em superfícies sólidas, sua migração devido a variações das propriedades da superfície e a mudança na atração entre diferentes partículas causadas pelos modos de superfície e de volume são problemas fundamentais subjacentes ao vasto campo de catálise. Devido às forças de van der Waals pode ocorrer um aumento na atração entre as partículas adsorvidas, diminuindo assim a energia de ativação de numerosas reações.[55]

Muitos sistemas trabalhados através da teoria do funcional de densidade acabam não tendo as interações dispersivas adequadamente consideradas, sendo esse um grande problema devido à importância das interações de van der Waals. Esta situação levou ao desenvolvimento do método Funcional de Densidade vdW (vdW-DF)[56], que compreende uma crescente família de funcionais de troca e correlação (xc), sendo o optb86-vdW[57] um deles.[58]

Nesses funcionais, as forças de correlação não locais são tratadas através de uma análise formal da resposta rastreada no gás do elétron. O método vdW-DF pode caracterizar forças de vdW puras ou em combinação com outros tipos de ligação. Este método ganhou reputação por

fornecer caracterizações e previsões precisas para uma variedade de sistemas, incluindo, mas não limitado a metais, materiais em camadas e sistemas moleculares.[58]

Na família vdW-DF, a energia de troca e correlação pode ser escrita na forma (Equação 63)

$$E_{xc}[n] = E_x^{GGA}[n] + E_c^{LDA}[n] + E_c^{nl}[n] \quad (63)$$

Sendo $E_x^{GGA}[n]$ uma energia de troca funcional na aproximação de gradiente generalizado (GGA) e $E_c^{LDA}[n]$ a bem estabelecida parametrização de Perdew-Wang da energia de correlação na aproximação de densidade local (LDA). O terceiro termo é o funcional energético de correlação não local característico do método vdW-DF que descreve as interações vdW (Equação 64).

$$E_c^{nl}[n] = \frac{1}{2} \iint n(r) \phi(q_0(r), q_0(r'), |r - r'|) n(r') dr dr' \quad (64)$$

Esse funcional tem uma estrutura formal diferente dos funcionais semi-local. Na Equação (64), $\phi(q_0, q_0', r)$ é o núcleo vdW e $q_0(r)$ é uma função que representa uma escala de comprimento inverso que é determinada pela energia por partícula de uma função interna do tipo GGA e é, portanto, local, dependendo exclusivamente da densidade local e seu gradiente.[58]

Embora o método vdW-DF tenha sido implementado em diversos códigos, o desempenho e os resultados variam. Forças vdW típicas são pequenas, correspondendo a paisagens de energia potencial rasas com curvatura fraca. As distâncias de ligação são sensíveis até mesmo a pequenas diferenças nas implementações.[58]

Para um tratamento adequado das interações não covalentes entre o grafeno e as moléculas, os efeitos de troca e correlação e as forças de van der Waals (vdW) foram tratados na aproximação de gradiente generalizada (GGA) usando o funcional optB86b-vdW.

3.3 Amostragem de pontos k

O teorema de Bloch substitui a necessidade de obter um número infinito de funções de onda eletrônicas por calcular um número finito de funções, mas para um número infinito de ponto k na primeira zona de Brillouin. Porém, é possível representar as funções de onda no espaço k selecionando-se um conjunto finito de pontos.

Existem alguns métodos para selecionar pontos k, sendo o mais utilizado, o proposto por Monkhorst e Pack (MP)[59] que é um método imparcial de escolher um conjunto de pontos para amostrar a zona de Brillouin. O método MP faz uma seleção dos pontos k que não são simetricamente equivalentes, isso reduz o número de pontos que será utilizado na integral pro cálculo da energia e consequentemente reduz-se o custo computacional.

Quanto maiores as dimensões da grade, mais fina e mais precisa será a amostragem. Assim como a energia de corte, o tamanho da rede requerida depende do sistema em estudo,

mas o tamanho apropriado pode ser estabelecido por meio de um teste de convergência. Para diferentes propriedades de um sistema podem ser utilizadas diferentes grades no espaço recíproco. Para cálculos de otimização de geometria, por exemplo, uma grade de pontos k menos densa pode ser suficiente para obtenção de resultados de boa qualidade. Como exemplos da necessidade de uma grade com maior densidade de ponto k , as utilizadas para os cálculos de densidades de estados e estrutura de bandas de um sistema podem ser citadas.

As funções de onda eletrônica foram expandidas em uma base de onda plana configurada para uma energia de corte de 500 eV. A zona de Brillouin das células de cálculo foram amostradas de acordo com uma grade $4 \times 4 \times 1$ centrada em Γ para as otimizações de geometria, sendo todas as estruturas consideradas (individuais e adsorções) totalmente relaxadas até que as forças em cada átomo fossem inferiores a 0,02 eV/Å. Para os cálculos da densidade de estados (DOS) e da estrutura de bandas, uma grade mais densa $12 \times 12 \times 1$ centrada em Γ foi utilizada para gerar as funções de onda.

Parâmetros geométricos foram utilizados para avaliar os processos de adsorção. A investigação da estrutura eletrônica dos sistemas foi realizada através das análises: Densidade Diferencial de Carga (DCD), Densidade de Estados (DOS) e Estrutura de Bandas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estrutura e energia

4.1.1 Propriedades estruturais e testes de convergência

Para compor a monocamada de grafeno (Figura 10), foi utilizada uma célula de unidades laterais 7×7 com constantes de rede $a = b = 17,26 \text{ \AA}$ e 98 átomos de Carbono. Além disso, um parâmetro c igual a $15,0 \text{ \AA}$ foi cuidadosamente escolhido para evitar interações indesejadas entre imagens periódicas.

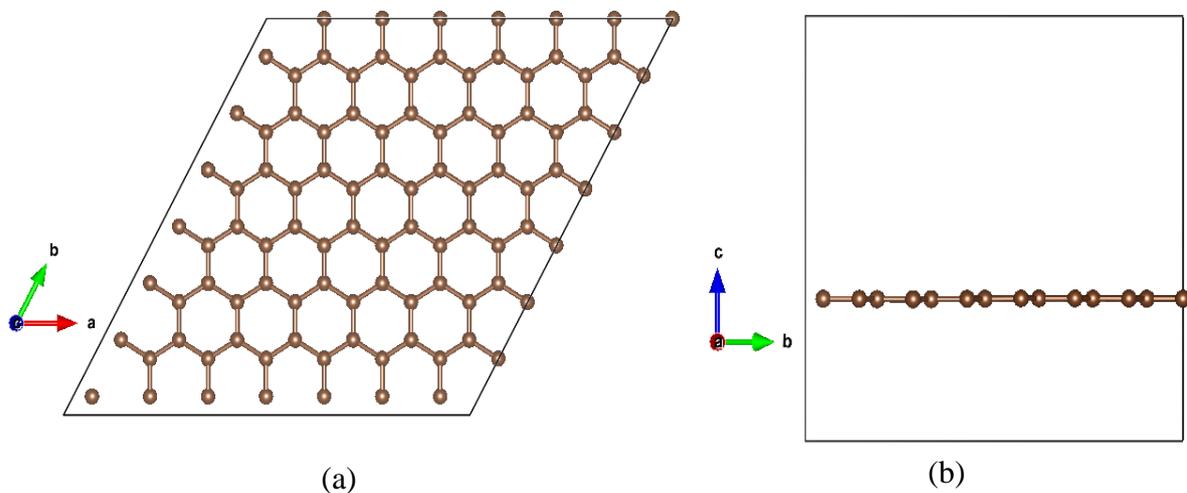


Figura 10 Monocamada de grafeno. (a) Vista Superior e (b) Vista lateral.

Um dos parâmetros que necessita de um teste de convergência para ser determinado é a amostragem de pontos k sobre o espaço de integração na primeira zona de Brillouin. Trata-se de uma pesquisa univariada (em x , y e z , separadamente) da energia total, por meio de cálculos SCF, em função do número de pontos k utilizados. Neste estudo, utiliza-se uma grade centrada no ponto Γ (gama, origem da primeira zona de Brillouin). O número de pontos k utilizado, posteriormente, nos cálculos é aquele a partir do qual a energia total não mais variou significativamente no teste realizado. A Figura 11 apresenta o comportamento mostrado pelos valores para a monocamada de grafeno.

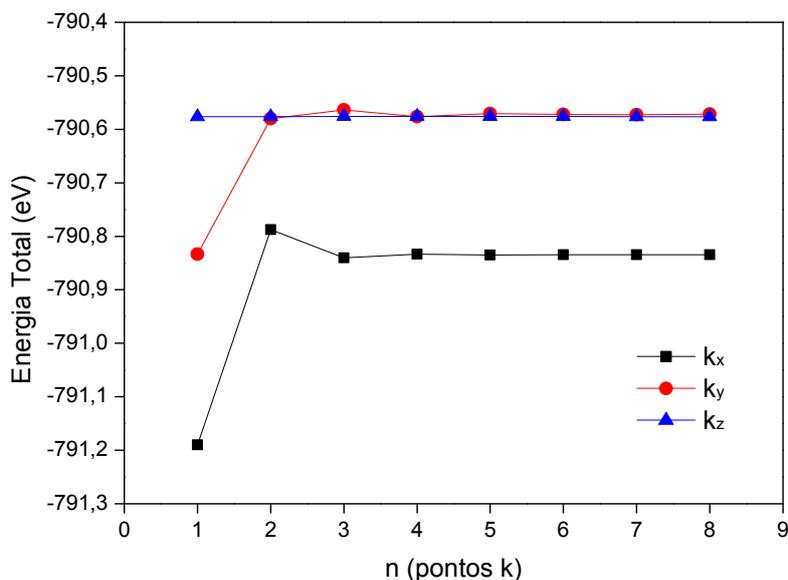


Figura 11 Teste de amostragem de pontos k para a monocamada de grafeno.

Como observado, a partir dos pontos $k_x=4$, $k_y=4$ e $k_z=1$ a energia total não apresentou variação significativa, então o conjunto de pontos $4 \times 4 \times 1$ foi utilizado nas otimizações de geometria deste trabalho.

O segundo teste realizado é relativo à energia de corte, a qual limita o número de ondas planas utilizadas nos cálculos da função de onda. Esse teste também é feito avaliando-se a variação da energia total do sistema em relação aos valores de energia de corte testados. A Figura 12 apresenta o comportamento da energia total obtida por cálculo SCF da monocamada de grafeno em relação a variação da energia de corte.

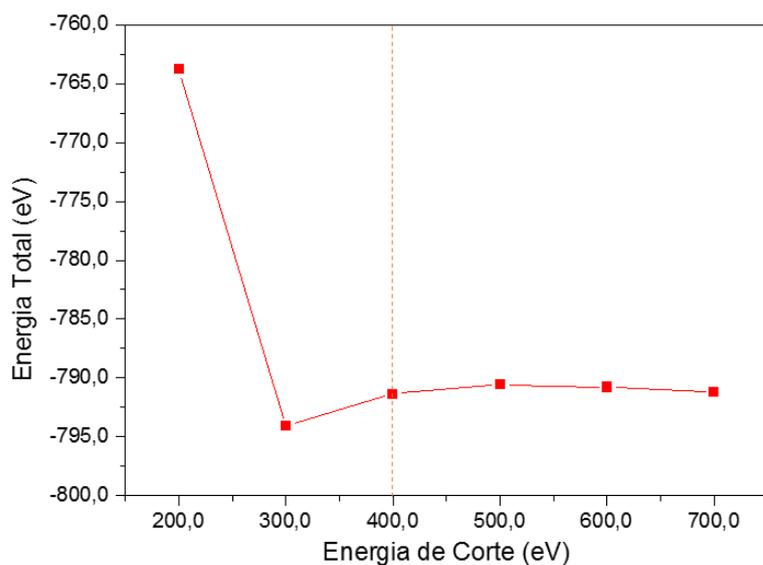


Figura 12 Teste da energia de corte para a monocamada de grafeno. A linha tracejada representa o valor de energia de corte padrão dos pseudopotenciais.

Pode-se considerar que 500 eV é um valor de energia de corte adequado para os cálculos, pois, a partir dele, a energia total mantém-se praticamente constante. O valor de energia de corte padrão dos pseudopotenciais utilizados[60] está representado pela linha tracejada no gráfico (400 eV), esse valor é utilizado somente se não for determinada a energia de corte desejada para realização dos cálculos. Dessa maneira, a energia de corte utilizada nos cálculos deste trabalho, por ser maior, considera um maior número de ondas planas que a energia de corte padrão dos pseudopotenciais utilizados. O mesmo teste de convergência foi realizado para as moléculas utilizadas na adsorção (Tiof-N(CH₃)₂ e Tiof-NO₂). A Figura 13 apresenta o comportamento da energia total, verifica-se que o sistema atingiu a convergência em valores de energia de corte ainda menores, mostrando ser a monocamada de grafeno que, de fato, define esse parâmetro neste sistema.

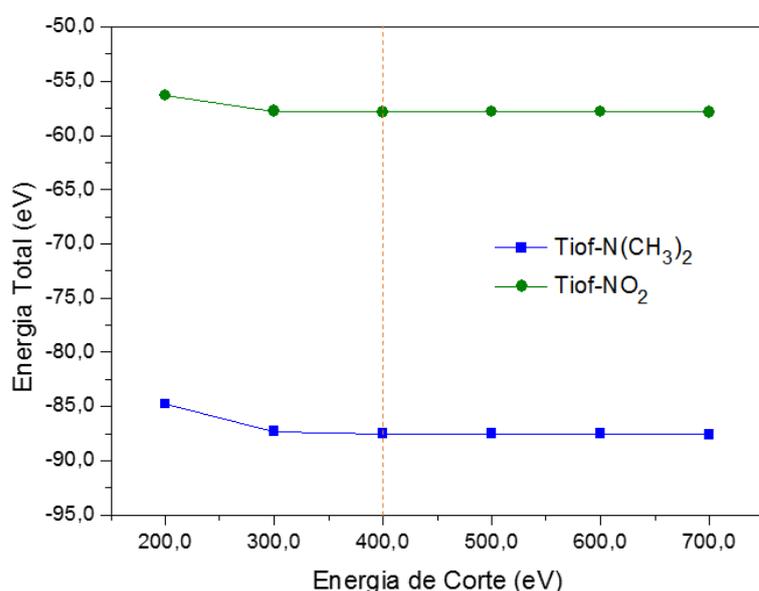


Figura 13 Teste da energia de corte para o Tiof-N(CH₃)₂ e Tiof-NO₂. A linha tracejada representa o valor de energia de corte padrão dos pseudopotenciais.

4.1.2 Derivados de tiofeno isolados

A escolha das moléculas que formariam o sistema foi realizada de acordo com a constante de Hammett σ_p . [61] A constante de Hammett é um parâmetro experimental e termodinâmico que se baseia na dissociação de ácidos benzóicos substituídos, como reação padrão, para a descrição quantitativa do efeito do substituinte. Essa constante é determinada a partir de uma correlação logarítmica entre a constante de equilíbrio K_a da reação e o efeito do substituinte. Nessas reações, substituintes doadores de elétrons diminuem o K_a , ao passo que substituintes retiradores de elétrons aumentam K_a . Apesar de ser definida em relação ao anel de benzeno, por transferibilidade esse parâmetro consegue descrever a influência de grupos substituintes em outros anéis aromáticos, como o tiofeno.

Um valor negativo de σ_p reflete o caráter doador de elétrons do grupo, como é o caso do grupo N(CH₃)₂ ($\sigma_p = -0,83$), já um valor positivo desta constante caracteriza um grupo

retirador de elétrons, como o grupo NO_2 ($\sigma_p = 0,78$). Como se trata de um parâmetro de referência, o H é considerado o zero ($\sigma_p = 0$) desta escala.

Dessa maneira, as moléculas utilizadas para adsorção no grafeno neste trabalho foram: o tiofeno substituído com o grupo $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (notação utilizada neste texto, Tiof- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), o tiofeno sem substituinte (no caso, com o H) e o tiofeno substituído com o grupo NO_2 (notação utilizada neste texto, Tiof- NO_2). A Figura 14 apresenta as moléculas, onde é possível visualizar as posições de substituição.

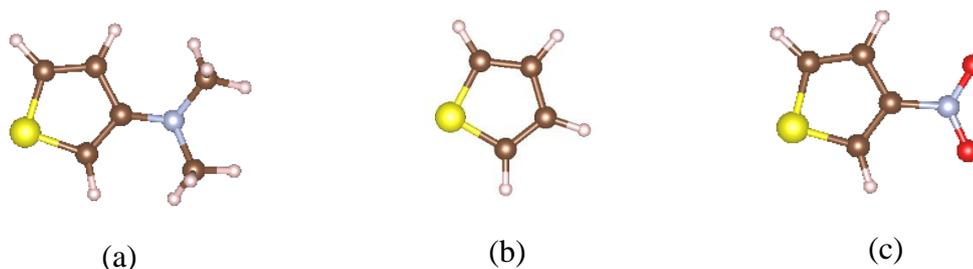


Figura 14 (a) Tiof- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, (b) Tiofeno não substituído e (c) Tiof- NO_2 .

Como primeira análise, o Tiof- NO_2 e o Tiof- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ foram dispostos em diferentes posições e a energia de interação correspondente para cada caso foi calculada. Essa análise é importante para que se possa comparar as energias da interação entre ambas as moléculas utilizadas e a energia de adsorção entre as moléculas e o grafeno.

Dispositivos eletrônicos com desempenho aprimorado podem ser produzidos com a direção de empilhamento π perpendicular ao plano do grafeno, visto que esta configuração pode favorecer as interações no sistema.[62] Configurações em que o empilhamento π é favorecido foram as exploradas nesse trabalho, tanto nos cálculos de interação entre as moléculas, citado anteriormente, quanto nos cálculos da adsorção das moléculas em grafeno.

A Figura 15 apresenta cada caso de interação entre as moléculas avaliado. No caso 1 (a), as moléculas foram colocadas sobrepostas com anéis e grupos substituintes alinhados, a partir dessa configuração, o Tiof- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ foi rotacionado em 90° sucessivamente, dando origem aos casos 2 (b), 3 (c) e 4 (d). No caso 5 (e), tem-se uma molécula ao lado da outra, que é o caso semelhante ao modelo de adsorção adotado neste trabalho. A partir do caso 5 (e), também rotacionando o Tiof- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ de forma sucessiva, formou-se os casos 6 (f), 7 (g) e 8 (h). No caso 9 (i), as moléculas estão interagindo com os grupos substituintes voltados um para o outro.

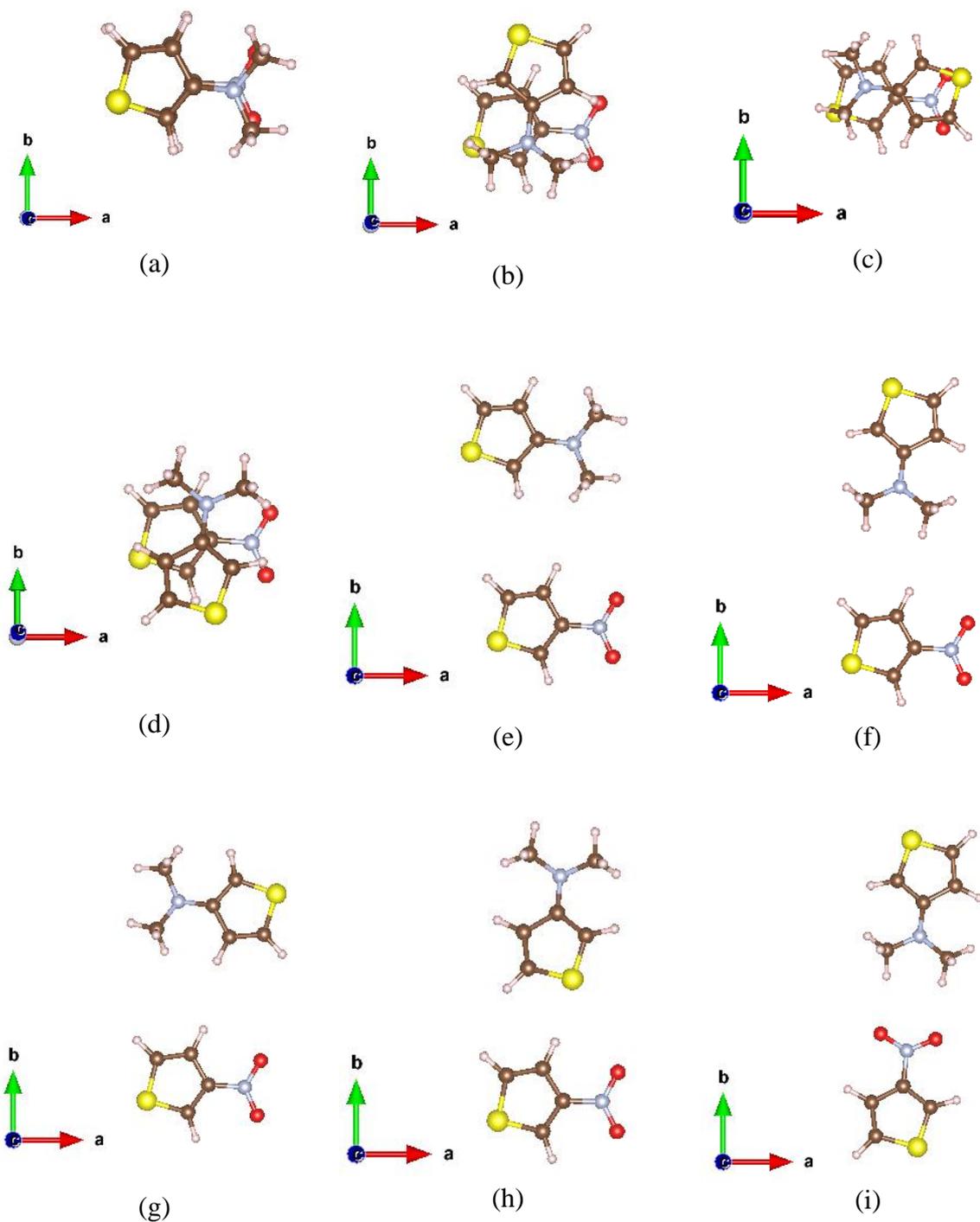


Figura 15 Casos avaliados. (a) Caso 1, (b) Caso 2, (c) Caso 3, (d) Caso 4, (e) Caso 5, (f) Caso 6, (g) Caso 7, (h) Caso 8 e (i) Caso 9.

A partir dos valores obtidos para a energia total dos sistemas, foram calculadas, através da Equação 65, as energias de interação correspondentes para cada caso analisado.

$$E_{interação} = E_{complexo} - (E_{molécula1} + E_{molécula2}) \quad (65)$$

Sendo: $E_{interação}$ = Energia de interação do sistema

$E_{complexo}$ = Energia total do sistema

$E_{molécula1}$ = Energia total para a molécula isolada 1

$E_{molécula2}$ = Energia total para a molécula isolada 2

A Tabela 2 apresenta as energias de interação obtidas para os sistemas.

Tabela 2 Energias de interação.

Energia de Interação (eV)	
Caso 1	-0,426
Caso 2	-0,356
Caso 3	-0,302
Caso 4	-0,367
Caso 5	-0,060
Caso 6	-0,043
Caso 7	-0,039
Caso 8	-0,036
Caso 9	-0,107

Analisando as energias obtidas, verifica-se que o Caso 1 apresentou a menor energia dentre os avaliados, sendo o caso onde a interação é maior, ou seja, mais favorecida. Fato que pode ser explicado pelo alinhamento dos elétrons π nesse caso.

De acordo com os resultados, verifica-se que os casos em que as moléculas estão sobrepostas apresentam menores valores de energia de interação, sendo a interação nesses casos muito maior, favorecendo a diminuição da energia.

Quando a diferença de energia entre dois sistemas diferentes é menor do que a chamada precisão química (1 kcal/mol \approx 0,04 eV)[57], estes podem ser considerados equivalentes energeticamente. Logo, os Casos 5, 6, 7 e 8 são equivalentes energeticamente, assim como os Casos 2 e 4. O Caso 9 foi o que apresentou menor energia dentre os casos em que as moléculas estão interagindo lateralmente, resultado que pode ser atribuído às características opostas, em relação a cargas, dos grupos substituintes.

4.1.3 Sistemas

Para realizar os cálculos de adsorção em grafeno, dois sistemas foram considerados. No primeiro, sistema não substituído, dois tiofenos não substituídos foram dispostos sobre a superfície de grafeno, de tal modo que o anel de cada molécula ficasse alinhado com um anel do grafeno imediatamente abaixo. No segundo, sistema substituído, o tiof-N(CH₃)₂ e o tiof-NO₂ foram dispostos em posições equivalentes às usadas no sistema não substituído. A distância utilizada entre as moléculas e a monocamada de grafeno foi 3,5 Å, valor próximo ao calculado por Yu *et al.*[63]. A Figura 16 apresenta o sistema não substituído, e a Figura 17 apresenta o sistema substituído.

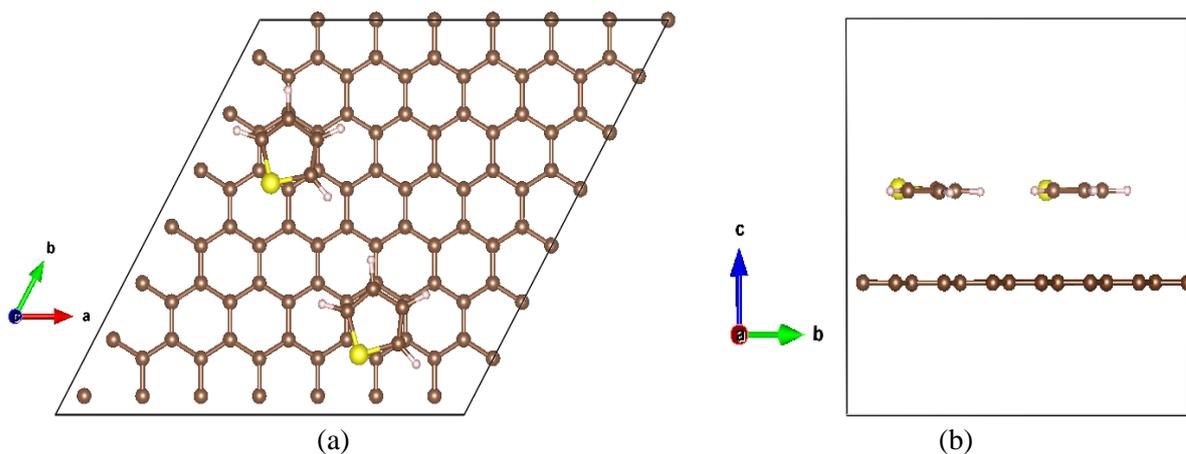


Figura 16 Sistema não substituído. (a) Vista Superior e (b) Vista lateral.

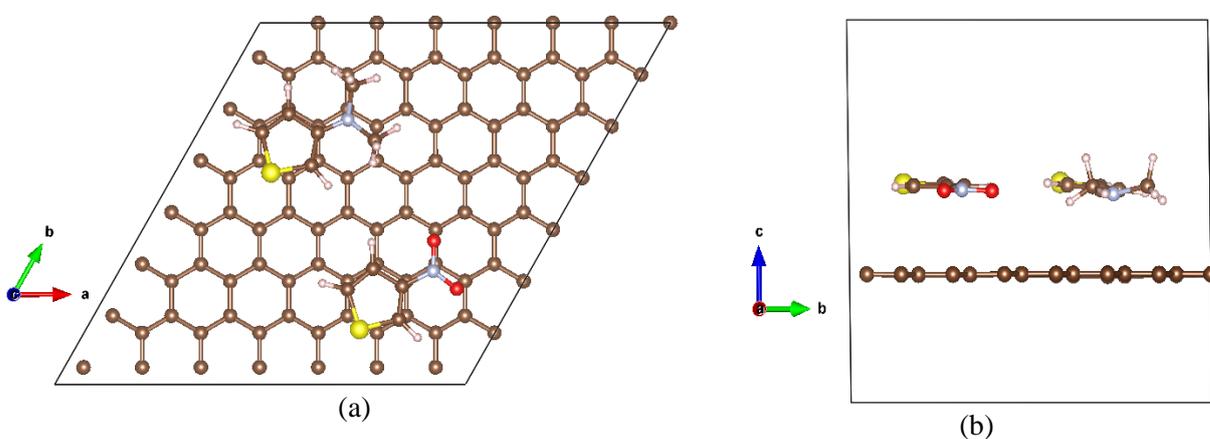


Figura 17 Sistema substituído. (a) Vista Superior e (b) Vista lateral.

4.1.4 Propriedades geométricas e energia

Os comprimentos e ângulos de ligação do tiofeno não substituído e dos derivados utilizados foram medidos. Foram consideradas as moléculas isoladas e as moléculas adsorvidas em grafeno. Seguindo a numeração dos átomos mostrada na Figura 18, a Tabela 3 apresenta os valores obtidos para o tiofeno não substituído.

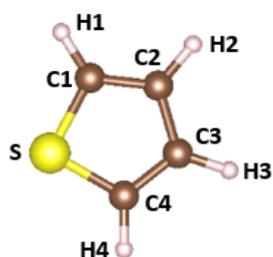


Figura 18 Tiofeno.

Tabela 3 Comprimentos e ângulos de ligação para o tiofeno.

Comprimentos (Å)	Isolada	Ads.
rC1C2	1,38	1,38
rC2C3	1,42	1,42
rC3C4	1,38	1,38
rSC1	1,72	1,72
rSC4	1,72	1,72
rC1H1	1,09	1,09
rC2H2	1,09	1,09
rC3H3	1,09	1,09
rC4H4	1,09	1,09
Âng. Diedro (°)		
Φ C1C2C3C4	0,18	0,11

Mudanças significativas não foram observadas nos comprimentos de ligação do tiofeno isolado e adsorvido em grafeno. O ângulo diedro em relação aos 4 carbonos do anel sofreu uma variação de 0,07 graus.

A Tabela 4 apresenta os comprimentos e ângulos de ligação obtidos para o tiof-N(CH₃)₂, conforme numeração dos átomos mostrada na Figura 19.

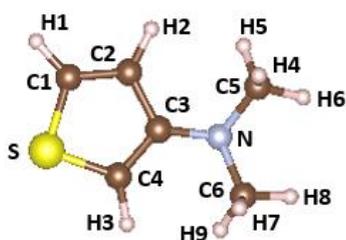


Figura 19 Tiof-N(CH₃)₂.

Tabela 4 Comprimentos e ângulos de ligação para o tiof-N(CH₃)₂.

Comprimentos (Å)	Isolada	Ads.
rC1C2	1,37	1,37
rC2C3	1,44	1,44
rC3C4	1,39	1,39
rSC1	1,71	1,71
rSC4	1,72	1,72
rC1H1	1,09	1,09
rC2H2	1,09	1,09
rC4H3	1,09	1,09
rC3N	1,39	1,39
rNC5	1,45	1,46
Ângulos (°)		
α C3NC5	118,18	118,18
α C5NC6	115,61	115,47
Âng. Diedros (°)		
Φ C4C3NC5	158,21	158,60
Φ C2C3NC6	169,64	169,09

A Tabela 5 apresenta os comprimentos e ângulos de ligação obtidos para o tiof-NO₂, conforme numeração dos átomos mostrada na Figura 20.

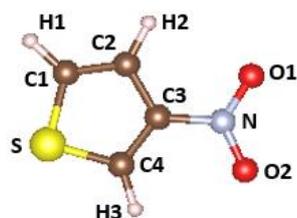


Figura 20 Tiof-NO₂.

Tabela 5 Comprimentos e ângulos de ligação para o tiof-NO₂.

Comprimentos (Å)	Isolada	Ads.
rC1C2	1,37	1,37
rC2C3	1,42	1,42
rC3C4	1,38	1,38
rSC1	1,72	1,73
rSC4	1,70	1,70
rC1H1	1,09	1,09
rC2H2	1,09	1,09
rC4H3	1,09	1,09
rC3N	1,45	1,45
rNO1	1,24	1,25
Ângulos (°)		
αC3NO1	117,22	117,58
αO1NO2	125,04	124,71
Âng. Diedros (°)		
ΦC4C3NO1	179,77	178,00
ΦC2C3NO2	179,63	178,84

Para o tiof-N(CH₃)₂ e o tiof-NO₂, os comprimentos de ligação também não se alteraram significativamente em relação à molécula isolada e adsorvida. Novamente, os ângulos diedros que apresentam uma variação ligeiramente maior. O tiof-N(CH₃)₂ apresentou uma variação de aproximadamente 0,6 graus em relação ao seu ângulo diedro formado pelos átomos C2C3NC6. O tiof-NO₂ apresentou uma variação de aproximadamente 0,8 graus em relação aos ângulos diedros avaliados. As pequenas variações observadas mostram pouca influência da superfície de grafeno na estrutura das moléculas (anel e grupo de substituição), indicando que o processo de adsorção nesses sistemas se trata de uma fisissorção, a qual não altera tão acentuadamente a estrutura da molécula quanto uma quimissorção.

A análise das propriedades geométricas foi realizada calculando-se alguns parâmetros em relação às moléculas e à superfície de grafeno. Três parâmetros lineares são definidos: a distância entre os centros dos anéis do grafeno e tiofeno (d1), a distância mínima entre os planos dos anéis de tiofeno e grafeno (d2), e o deslocamento centro-centro projetado sobre o plano do grafeno (d3). Para analisar a inclinação dos planos dos anéis de tiofeno e do grafeno, dois vetores unitários t e z, perpendiculares ao tiofeno e ao grafeno, respectivamente, foram determinados, e o ângulo β entre eles analisado. A Figura 21 indica os parâmetros.

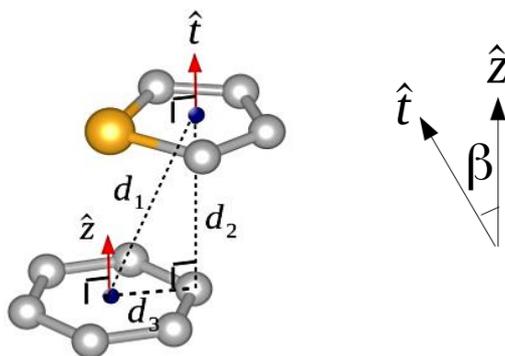


Figura 21 Parâmetros de conformação do tiofeno-grafeno.

As energias de adsorção foram calculadas para os dois sistemas considerados, através da Equação 66.

$$E_{ads} = E_{complexo} - (E_{superfície} + E_{molécula1} + E_{molécula2}) \quad (66)$$

Sendo: E_{ads} = Energia de adsorção do sistema

$E_{complexo}$ = Energia total do sistema

$E_{molécula1}$ = Energia total para a molécula isolada 1

$E_{molécula2}$ = Energia total para a molécula isolada 2

$E_{superfície}$ = Energia total para a superfície de grafeno

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos para os parâmetros em relação a cada molécula dos dois sistemas, assim como os valores da energia de adsorção para os sistemas considerados.

Tabela 6 Parâmetros de conformação e Energias de adsorção dos sistemas.

Sistema	Grupos	Distâncias (Å)			Ângulos β (°)	E_{ads} (eV)
		d1	d2	d3		
Não substituído	H(1)	3,50	3,50	0,02	2,5	-1,024
	H(2)	3,50	3,50	0,05	0,2	
Substituído	NO ₂	3,44	3,44	0,08	2,8	-1,625
	N(CH ₃) ₂	3,42	3,42	0,05	6,0	

O parâmetro d3, apresentado na tabela, indica que houve um deslocamento muito pequeno das moléculas em relação a superfície de grafeno, todos os valores são inferiores a 0,1 Å. Deslocamentos se aproximando de zero implicam em valores cada vez mais coincidentes para d1 e d2, uma vez que, quanto menor o deslocamento, mais alinhados estão o anel de tiofeno e o anel do grafeno imediatamente abaixo da molécula. Os valores obtidos para d1 e d2 foram iguais (dentro das aproximações).

Em relação aos ângulos β , no sistema substituído, para o tiof- $N(CH_3)_2$ verificou-se um ângulo de 6,0 graus, já para o tiof- NO_2 , um ângulo de 2,8 graus. A maior inclinação do tiof- $N(CH_3)_2$ em relação a superfície de grafeno pode estar associada ao grupo, mais volumoso, $N(CH_3)_2$.

O sistema substituído apresentou energia de adsorção cerca de 0,6 eV inferior a energia obtida para o sistema não substituído. Dessa forma, a interação entre as moléculas com substituintes e a superfície de grafeno é maior quando comparada com o sistema com tiofenos não substituídos.

Fazendo-se uma comparação entre a energia de adsorção obtida para o sistema substituído e as energias de interação calculadas para as moléculas derivadas do tiofeno, verifica-se que mesmo a menor energia de interação obtida (caso1, -0,426 eV) é superior à energia de adsorção do sistema substituído, igual a -1,625 eV. Logo, pode-se constatar que a interação entre as moléculas e o grafeno é preferencial à interação entre uma molécula com a outra.

4.2 Investigação da estrutura eletrônica

4.2.1 Densidade diferencial de carga

Para estimar o comportamento da densidade de carga nos sistemas, foi calculada a densidade de carga diferencial (DCD) definida pela Equação 67.

$$\Delta\rho(r) = -[\rho_{total}(\vec{r}) - (\rho_{grafeno}(\vec{r}) + \rho_{molécula1}(\vec{r}) + \rho_{molécula2}(\vec{r}))] \quad (67)$$

Sendo ρ_{total} a densidade eletrônica total para o sistema moléculas-grafeno e $\rho_{grafeno}$ e $\rho_{molécula}$ as densidades para o grafeno e as moléculas isolados, respectivamente. De acordo com a Equação 57, um valor negativo de $\Delta\rho$ refere-se a um acúmulo de densidade de elétrons em (r), enquanto um valor positivo refere-se a um decréscimo de densidade eletrônica.

As Figuras 22 e 23 mostram as isosuperfícies de densidade eletrônica obtidas para os sistemas não substituído e substituído, respectivamente. (Nível da isosuperfície = $7,6 \times 10^{-5} e/a_0^3$)

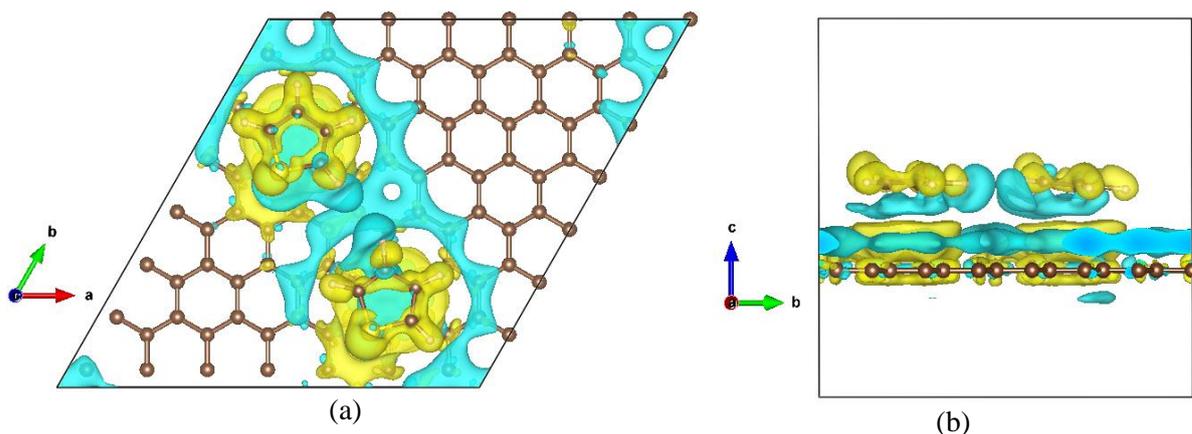


Figura 22 Isosuperfície de densidade eletrônica do sistema não substituído. A cor azul indica um acúmulo de densidade elétrons e a cor amarela indica um decréscimo.
(a) Vista Superior e (b) Vista lateral.

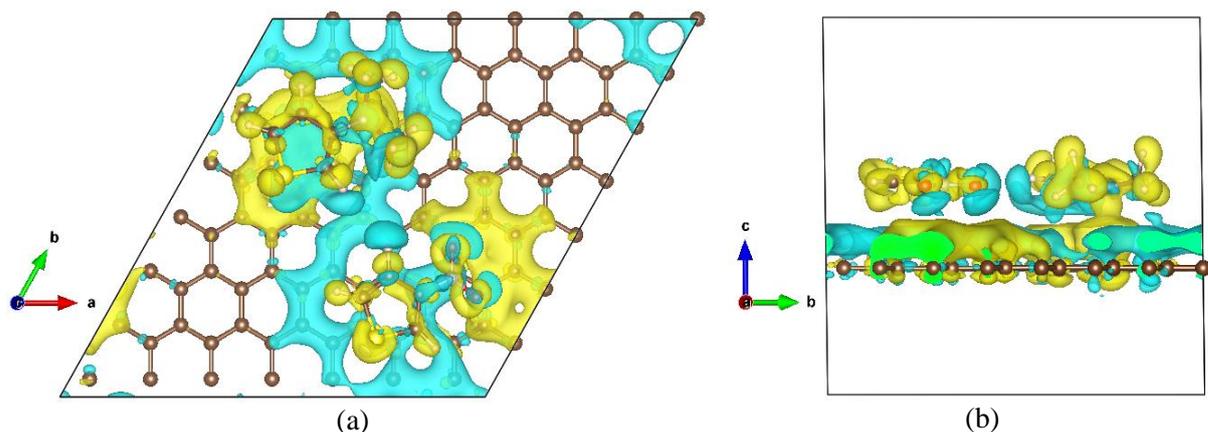


Figura 23 Isosuperfície de densidade eletrônica do sistema substituído. A cor azul indica um acúmulo de densidade elétrons e a cor amarela indica um decréscimo.
(a) Vista Superior e (b) Vista lateral.

De acordo com a Figura 22, a presença dos tiofenos sobre a superfície ocasionou um acúmulo de densidade positiva nos anéis de grafeno imediatamente abaixo das moléculas. Ao redor dessa densidade positiva se estabeleceu uma densidade negativa. É possível verificar ainda que os tiofenos apresentaram densidade positiva, e que um pouco abaixo das moléculas um acúmulo de densidade negativa foi observado.

A isosuperfície para o sistema substituído (Figura 23) mostra que o substituinte tem grande efeito sobre as densidades de carga. Para o tiof- $N(CH_3)_2$, um comportamento similar ao caso dos tiofenos pode ser observado. Comportamento oposto foi observado para o tiof- NO_2 , onde a região do grafeno abaixo do anel da molécula mostrou uma densidade negativa mais dispersa, e na região do grafeno abaixo do substituinte NO_2 se estabeleceu uma densidade positiva.

A partir dos resultados da Equação 67, a DCD ao longo da direção de adsorção (direção z) pode ser calculada pela Equação 68.

$$\Delta\rho(z) = \int_{A_{xy}} \Delta\rho(\vec{r}) dx dy \quad (68)$$

A Figura 24 apresenta a DCD média para os sistemas estudados.

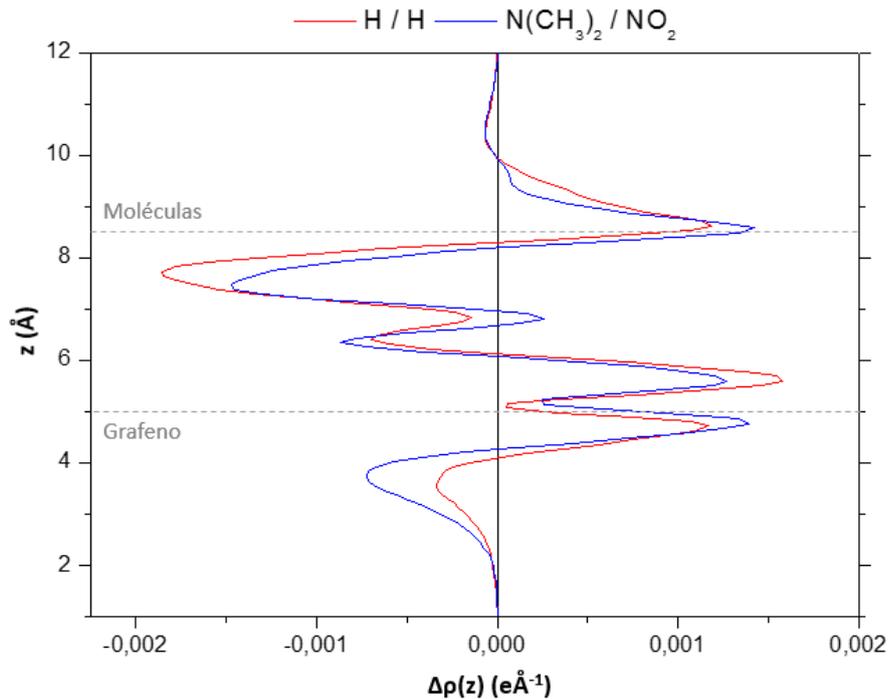


Figura 24 DCD média para o sistema não substituído e substituído.

Para os dois sistemas estudados observa-se uma polarização de carga entre as moléculas adsorventes e a superfície, predominando nessa região uma carga negativa. Observa-se um valor positivo no plano molecular que se refere a um decréscimo de densidade eletrônica nesse valor de z, indicando uma perda densidade eletrônica das moléculas. Correlacionando-se esse comportamento com o trabalho de Matković *et al.*, [64] os quais concluíram que interações entre grafeno e semicondutores moleculares eram decorrentes, principalmente, da formação de um dipolo interfacial, pode-se inferir que a presença de determinadas moléculas induza a polarização de carga e conseqüente formação de dipolos na interface do sistema. De acordo com Hu *et al.*, [7] o dipolo interfacial criado entre grafeno e moléculas tipicamente utilizadas em estudos visando transferências de carga foi o responsável pelo alinhamento do nível de Fermi com o estado molecular do sistema por eles estudado.

Integrando a DCD média, a carga total transferida pode ser calculada para um intervalo z específico, conforme descrito pela Equação 69. O valor de z é o valor do parâmetro de rede c, 15 Å.

$$Q(z) = \int_0^z \Delta\rho(z') dz' \quad (69)$$

Essa é uma forma quantitativa de investigar as transferências de carga para sistemas adsorvente-superfície a partir de cálculos DFT. A Figura 25 apresenta o gráfico da densidade de carga diferencial considerando o eixo z da célula trabalhada.

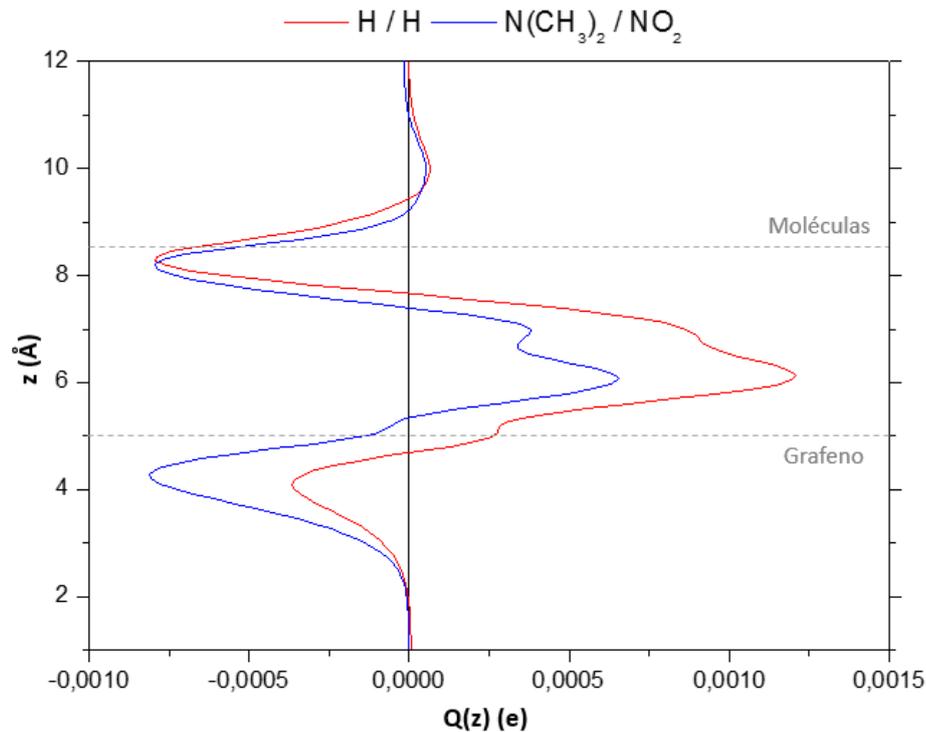


Figura 25 DCD integrada ao longo da direção z para o sistema não substituído e substituído.

A partir da DCD integrada é possível determinar a carga contida em uma faixa do eixo z de interesse, como a região onde estão as moléculas ou a região da camada de grafeno, por exemplo. Para isso, basta fazer a diferença entre os dois pontos da curva correspondentes aos valores de z escolhidos. Assim, foi possível verificar a carga confinada entre o plano molecular e a monocamada de grafeno, para os dois sistemas estudados. Os resultados são apresentados na Tabela 7 a seguir.

Tabela 7 Carga confinada entre grafeno e sistema molecular.

Carga Confinada (10^{-4} e)	
Sistema não Substituído	-9,0
Sistema Substituído	-4,0

O sistema não substituído apresentou um confinamento de elétrons maior que o sistema substituído. Como no sistema substituído as moléculas possuem características opostas em relação às cargas eletrônicas, um cancelamento de efeito eletrônico pode ser o responsável por

essa menor influência observada na carga confinada, tornando, assim, a quantidade de elétrons confinada menor quando comparada à quantidade observada no sistema com duas moléculas de tiofeno.

Pelos resultados obtidos, a carga de elétrons confinada no volume compreendido entre moléculas e grafeno é irrelevante, indicando que a adsorção física das moléculas em grafeno acontece por interações fracas.

4.2.2 Estrutura de bandas

A estrutura de bandas dos sistemas estudados foi gerada com auxílio do programa Vaspurin 2.0[65]. Para gerar as funções de onda no cálculo da estrutura de bandas, uma grade mais densa de pontos k é necessária para uma descrição adequada dessa propriedade. Um conjunto de pontos $12 \times 12 \times 1$ centrado no ponto Γ foi utilizado para esses cálculos. Os pontos de alta simetria (pontos que reproduzem a periodicidade da estrutura) na primeira zona de Brillouin estão representados nos gráficos e indicam o caminho percorrido (K, Γ , M, K) na descrição dos estados nas bandas de energia.

A Figura 26 apresenta a estrutura de bandas do sistema não substituído e a Figura 27 a estrutura de bandas do sistema substituído. A escala de cor na lateral das figuras indica o quanto os estados nas bandas de energia pertencem ao grafeno ou às moléculas do sistema. Sendo em azul os estados pertencentes apenas às moléculas e em vermelho os estados pertencentes apenas ao grafeno, as cores intermediárias indicam o compartilhamento de estados.

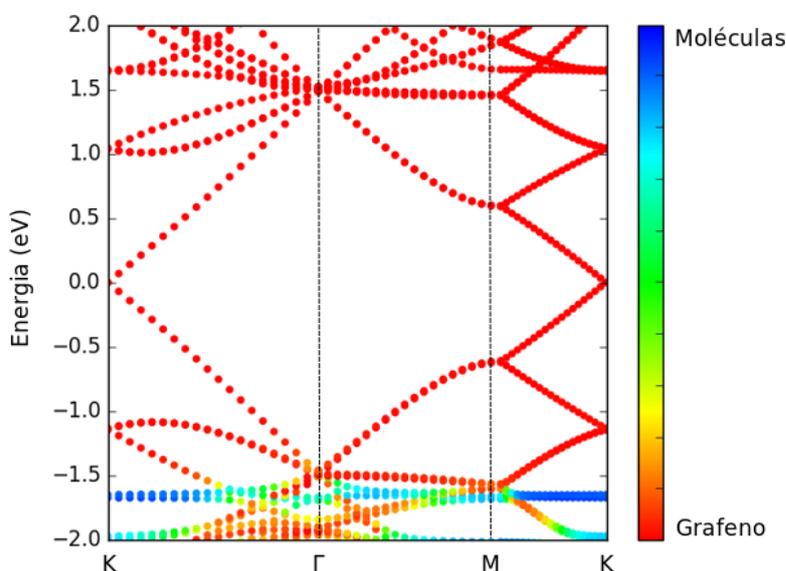


Figura 26 Estrutura de bandas do sistema não substituído.

O grafeno é um semicondutor de *gap* zero[66,67] pelo fato de suas bandas π e π^* se tocarem no nível de Fermi[67]. Não houve, tanto no sistema não substituído quanto no substituído, abertura do *gap*. Na Figura 28, bandas referentes aos tiofenos são observadas

apenas por volta de -1.7 eV, bem longe da região da energia de Fermi do sistema. Conclui-se, assim, que os tiofenos não interferem na estrutura eletrônica do grafeno.

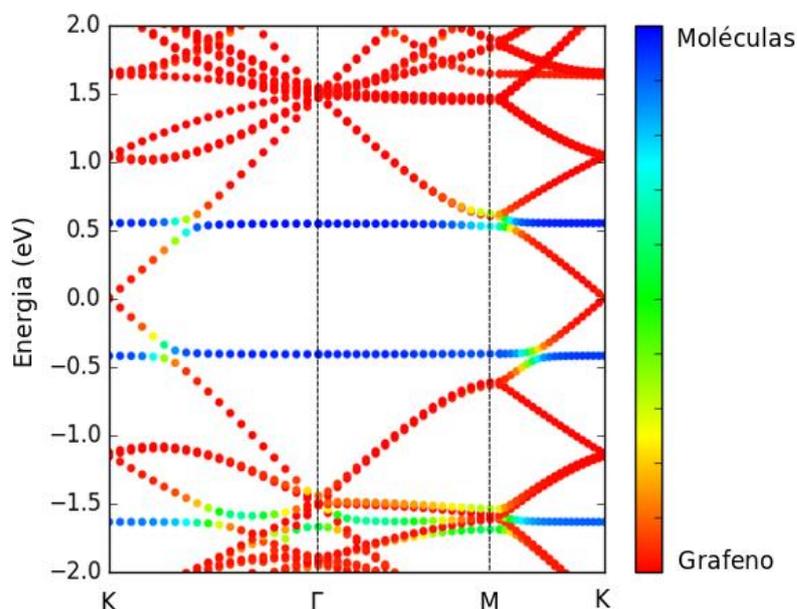


Figura 27 Estrutura de bandas do sistema substituído.

No sistema substituído, observa-se duas bandas não dispersas referentes ao tiof- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ e ao tiof- NO_2 por volta de -0.5 e 0.5 eV. Essas bandas indicam a interação fraca que ocorre no sistema, uma vez que não apresentam dependência com a estrutura de bandas do grafeno. As bandas moleculares se encontram na região das bandas de valência e condução, sem apresentar interferência nestas. Uma adsorção química das moléculas na superfície interferiria drasticamente na estrutura de bandas, e uma adsorção física de natureza mais forte, onde houvesse processo de transferência de carga, já seria suficiente para mudanças nas bandas serem observadas. Porém, como nos sistemas estudados nesse trabalho as interações naturalmente fracas, os estados das bandas são relativos exclusivamente ao grafeno ou ao sistema molecular. Assim, como para o sistema não substituído, conclui-se que a adsorção dos tiofenos com os grupos substituintes ($\text{N}(\text{CH}_3)_2/\text{NO}_2$) também não modificaram a estrutura eletrônica do grafeno.

4.2.3 Densidade de estados

Como última análise da estrutura eletrônica, a densidade de estados (DOS) foi calculada para a monocamada de grafeno e para os sistemas estudados, com a finalidade de avaliar a influência das moléculas na densidade de estados principalmente na região de fronteira (próximo ao nível de Fermi) do grafeno. Para o cálculo da densidade de estados, é necessário que uma grade mais densa do que a escolhida para as otimizações de geometria seja utilizada para que se consiga descrever corretamente essa propriedade do sistema. Dessa forma, um conjunto de pontos $12 \times 12 \times 1$ centrado no ponto Γ foi utilizado para gerar as funções de onda.

A Figura 28 apresenta em (a) a densidade de estados do grafeno e em (b) a densidade de estados do sistema não substituído. Além da densidade total (em preto), tem-se a

contribuição dos orbitais pxpy (em vermelho), a contribuição dos orbitais pz (em verde) e a contribuição dos orbitais s (em azul).

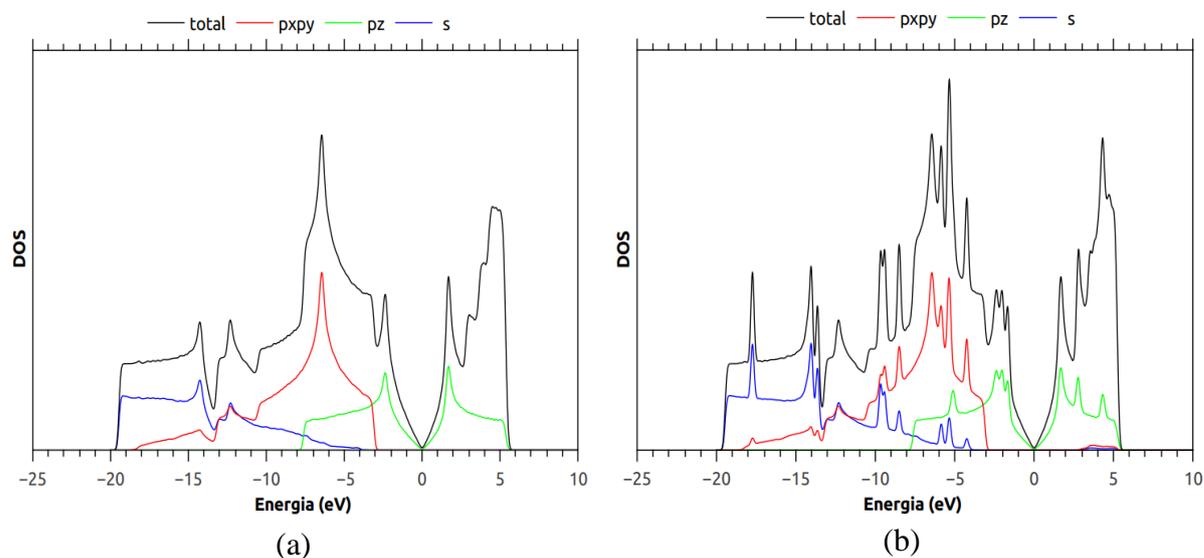


Figura 28 Densidade de estados. (a) grafeno e (b) Sistema não substituído.

Analisando a Figura 26(a), verifica-se que a densidade de estados no nível de Fermi é nula, propriedade bem estabelecida do grafeno e em concordância com a literatura [63,66]. Observa-se ainda que os orbitais pz são os que, de fato, participam dos processos de transferência eletrônica, uma vez que são os únicos presentes na região próxima à energia de Fermi. São esses os responsáveis pelos orbitais π na região de valência (abaixo do nível de Fermi) e de condução (acima do nível de Fermi) disponíveis para as interações entre moléculas e grafeno e consequentes processos de transferência eletrônica. Os orbitais s, px e py são mais internos e não apresentam influência significativa nesses processos.

Pela análise da densidade de estado do sistema não substituído, na Figura 28(b), observa-se uma localização de estados, em todos os orbitais avaliados, ocasionada pela presença dos tiofenos adsorvidos no grafeno. Maior interesse se tem nas proximidades da Energia de Fermi (0 eV), pois essa região que determina se houve transferência de carga significativa entre moléculas e grafeno. Com a adsorção, os estados nas proximidades do nível de Fermi não sofreram alteração, mostrando que as moléculas têm pouco efeito sobre a estrutura eletrônica do grafeno.

A seguir, a Figura 29 apresenta em (a) a densidade de estados do grafeno e em (b) a densidade de estados do sistema substituído, onde também tem-se em preto a densidade total, em vermelho e verde as contribuições dos orbitais pxpy e pz, respectivamente, e em azul a contribuição do orbital s.

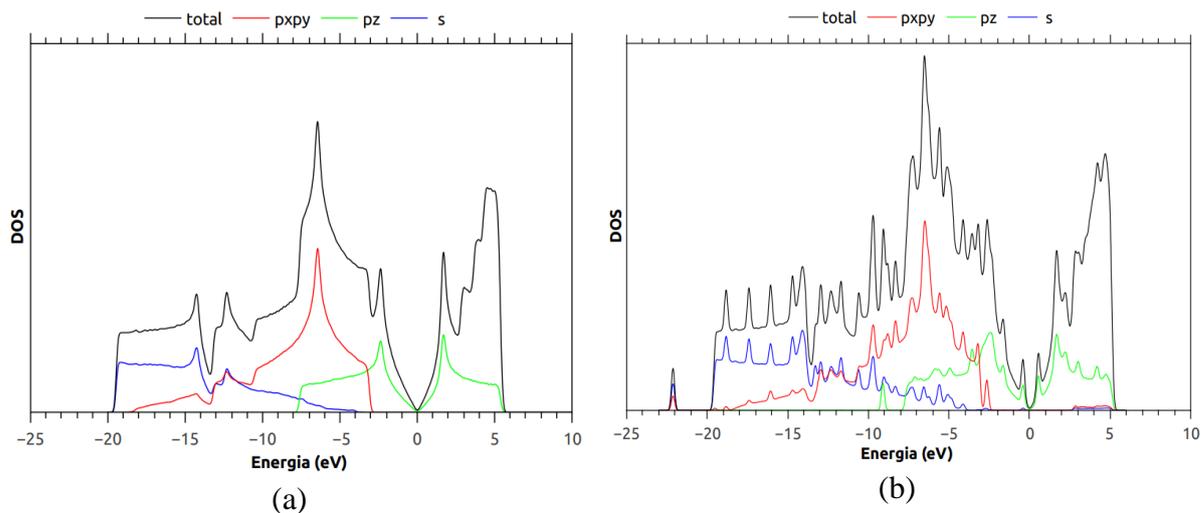


Figura 29 Densidade de estados. (a) grafeno e (b) Sistema substituído.

Para o sistema substituído (Figura 29(b)), assim como no sistema com tiofenos, observa-se localização de estados causada pela presença das moléculas, mas nesse caso de forma mais acentuada. A presença dos grupos substituintes $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ e NO_2 causa maior efeito nos estados do sistema, tanto na região interna onde predomina a contribuição dos orbitais s, px e py, quanto nas regiões da energia de Fermi, onde predominantemente tem-se orbitais pz.

Estados nas proximidades do nível de Fermi referentes aos grupos substituintes são observados na densidade de estados no sistema substituído entre -1 e 1 eV. A presença dos grupos $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ e NO_2 causa alteração na concentração de estados eletrônicos na região de valência (abaixo do nível de Fermi) e na região de condução (acima do nível de Fermi). Caso a interação entre moléculas e grafeno fosse mais efetiva, os estados pertencentes ao tiof- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ e ao tiof- NO_2 na região de fronteira poderiam participar mais efetivamente de processos de transferências de carga, interferindo na estrutura eletrônica do sistema.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi estudada a adsorção simultânea de dois monômeros derivados de tiofeno em grafeno por meio de cálculos dentro do formalismo da teoria do funcional de densidade e utilizando funcional de troca e correlação que considera as interações de van der Waals nos sistemas. A interação que ocorre nos sistemas é principalmente uma interação por dispersão, o que revela o papel fundamental desempenhado pelas forças de van der Waals e a importância dessas interações fracas em sistemas híbridos onde não ocorre formação de ligações químicas.

A partir da densidade diferencial de carga foi possível analisar como se comportam as densidades de carga no grafeno frente às moléculas adsorvidas e, principalmente, frente à influência dos grupos substituintes utilizados nas moléculas. Apesar de se tratar de uma interação fraca, observou-se que os grupos, de fato, interferem no comportamento das densidades de carga do sistema. Comportamento inverso em relação às densidades de carga foi observado para os grupos substituintes, como esperado, devido às suas características doadora/retiradora de carga opostas.

A adsorção observada nos sistemas, por resultar de uma interação não covalente de grande alcance e natureza fraca, desempenha pouco efeito sobre as estruturas eletrônicas do grafeno. Isso pôde ser verificado, principalmente, na densidade dos estados (DOS) e estrutura de bandas do grafeno e dos sistemas, onde não foram observadas mudanças significativas nas estruturas eletrônicas.

Não foi observada transferência de carga nos sistemas grafeno/moléculas em equilíbrio sem aplicação de um potencial elétrico externo. Porém, em um regime de diferença de potencial diferente de zero, essa transferência de carga poderia ocorrer entre as espécies. Sistemas de vdW são utilizados para modificação do grafeno porque, a partir de interações fracas, é possível preservar as propriedades eletrônicas das espécies do sistema. Essa é uma das principais vantagens para serem utilizados sistemas híbridos onde a interação acontece por meio de forças de vdW, pois, uma interação de natureza mais forte como, por exemplo, uma interação covalente poderia resultar na perda de algumas características eletrônicas importantes das espécies no sistema.

Estudos experimentais envolvendo processos como os estudados neste trabalho são escassos devido à dificuldade de quantificar transferência de carga por uma medida adequada. Para obter uma estimativa desses processos e uma melhor compreensão de seus efeitos, os estudos teóricos se tornam necessários. Apesar de os sistemas estudados não apresentarem transferência de carga significativa entre moléculas e grafeno, os resultados obtidos já indicam um interessante perfil de comportamento e abrem caminho para novos estudos teóricos envolvendo sistemas híbridos grafeno/orgânico.

6 REFERÊNCIAS

- [1] Jaeger, R. C.; Blalock, T. N.; *Microeletronic Circuit Design*; McGraw-Hill, 4^a Edition, 2010.
- [2] Mishra, U. K.; Singh J.; *Semiconductor Device Physics and Design*; Springer, 2018.
- [3] Miessler, G. L.; Fischer, P. J.; Tarr, D. A.; *Inorganic Chemistry*, Pearson; 5^a Edition.
- [4] Yesinowski, J. P.; *Topics in current chemistry* (2012) 306: 229–312.
- [5] Gao, N.; Fang, X.; Synthesis and Development of Graphene–Inorganic Semiconductor Nanocomposites, *Chemical Reviews* (2013).
- [6] A. M. Da Silva Jr., et al; Van der Waals Bonding Between Thiophene Derivatives and Graphene. (em preparação)
- [7] Hu, T.; Gerber, I. C.; Theoretical Study of the Interaction of Electron Donor and Acceptor Molecules with Graphene, *The Journal of Physical Chemistry C* (2013).
- [8] Geim, A. K., Novoselov, K. S.; The rise of graphene; *Nature materials*, Vol. 6 (2007).
- [9] Shirota, Y.; Kageyama, H.; Small molecular weight materials for (opto)electronic applications: overview; *Handbook of organic materials for optical devices* (2013).
- [10] Kaloni, T. P., et al; Structural and Electronic Properties of Pristine and Doped Polythiophene: Periodic versus Molecular Calculations; *J. Phys. Chem.* (2015).
- [11] Rittmeyer, S. P., Groß, A.; Structural and electronic properties of oligo- and polythiophenes modified by substituents; *Beilstein J. Nanotechnol* (2012).
- [12] Kim, C. H. and Kyymissis, I.; Graphene–organic hybrid electronics; *Journal of Materials Chemistry C* (2017).
- [13] Schlierf, A.; Samori, P. and Palermo, V.; Graphene–organic composites for electronics: optical and electronic interactions in vacuum, liquids and thin solid films; *Journal of Materials Chemistry C* (2014).
- [14] Zhao, G.; Li, X.; Huang, M.; Zhen, Z.; Zhong, Y.; Chen, Q.; Zhao, X.; He, Y. *et al.*; The physics and chemistry of graphene-on-surfaces; *Chemical Society Reviews* (2017).
- [15] Xiao, K.; Deng, W.; Keum, J. K.; Yoon, M.; Vlassiuk, I. V.; Clark, K. W. *et al.*; Surface-Induced Orientation Control of CuPc Molecules for the Epitaxial Growth of Highly Ordered Organic Crystals on Graphene; *Journal of the American Chemical Society* (2013).
- [16] He, D.; Zhang, Y.; Wu, Q.; Xu, R.; Nan, H.; Liu, J.; Yao, J. *et al.*; Two-dimensional quasi freestanding molecular crystals for high-performance organic field-effect transistors; *Nature Communications* (2014).
- [17] Colinge, J. P.; Colinge, C. A.; *Physics of Semiconductor Devices*, Kluwer Academic Publishers.
- [18] Neamen, D. A.; *Semiconductor Physics and Devices*; McGraw-Hill, Fourth Edition, 2012.

- [19] Kagan, C. R.; Mitzi, D. B.; Dimitrakopoulos, C. D.; *Science* (1999) Vol. 286.
- [20] Huisman, E. H.; Shulga, A. G.; Zomer, P. J.; Tombros, N.; Bartsaghi, D.; Bisri, S. Z.; Loi, M. A.; Koster, L. J. A.; van Wees, B. J.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2015) 7(21), 11083–11088.
- [21] Yu, H.; Dong, Z.; Guo, J.; Kim, D.; So, F.; *ACS Applied Materials & Interfaces* (2016), 8(16), 10430–10435.
- [22] Lim, J. Y.; Kim, M.; Jeong, Y.; Ko, K. R.; Yu, S.; Shin, H. G.; Moon, J. Y.; Choi, Y. J.; Kim, T.; Im, S.; *Npj 2D Materials and Applications* (2018), 2(1).
- [23] Huang, J.; Hines, D. R.; Jung, B. J.; Bronsgeest, M. S.; Tunnell, A.; Ballarotto, V.; Katz, H. E.; Fuhrer, M. S.; Williams, E. D.; Cumings, J.; *Organic Electronics* 12 (2011)1471–1476.
- [24] Kumar, M. J.; Molecular Diodes and Applications; *Recent Patents on Nanotechnology* (2007) 1, 51-57.
- [25] Ng, M.-K.; Lee, D.-C.; Yu, L.; (2002). Molecular Diodes Based on Conjugated Diblock Co-oligomers. *Journal of the American Chemical Society* (2002) 124(40), 11862–11863.
- [26] Yu, L.; Ng, M.-K.; Synthesis of Amphiphilic Conjugated Diblock Oligomers as Molecular Diodes; *Angew. Chem. Int.* (2002),41, N^o. 19.
- [27] Elbing, M.; Ochs, R.; Koentopp, M.; Fischer, M.; von Hanisch, C.; Weigend, F.; Mayor, M.; A single-molecule diode. *Proceedings of the National Academy of Sciences* (2005) 102(25), 8815–8820.
- [28] Streetman, B. G. and Banerjee, S. K.; *Solid State Electronic Devices*; PHI Learning, Sixth edition, 2009.
- [29] Mello, H. A. e Intrator, E.; *Dispositivos Semicondutores*, Livros Técnicos e Científicos Editora, Quarta Edição, 1980.
- [30] Ong, P.-L. and Levitsky, I. A.; Organic/IV,III-V Semiconductor Hybrid Solar Cells; *Energies* (2010).
- [31] Ackermann, J.; Videlot, C.; Kassmi, A. E.; Growth of organic semiconductors for hybrid solar cell application; *Thin Solid Films* (2002).
- [32] Xu, T. and Qiao, Q.; Conjugated polymer–inorganic semiconductor hybrid solar cells; *Energy & Environmental Science* (2011).
- [33] Sessolo, M. and Bolink, H. J.; Hybrid Organic–Inorganic Light-Emitting Diodes; *Advanced Materials* (2011).
- [34] Athanasiou, M.; Smith, R. M.; Ghataora, S.; Wang, T.; Polarized white light from hybrid organic/III-nitrides grating structures; *Scientific Reports* (2017).
- [35] Ghataora, S.; Smith, R. M.; Athanasiou, M. and Wang, T.; Electrically Injected Hybrid Organic/Inorganic III-Nitride White Light Emitting Diodes with Nonradiative Förster Resonance Energy Transfer; *ACS Photonics* (2017).

- [36] Koutselas, I.; Bampoulis, P.; Maratou, E.; Evagelinou, T.; Pagona, G. and Papavassiliou, G. C.; Some Unconventional Organic-Inorganic Hybrid Low-Dimensional Semiconductors and Related Light-Emitting Devices; *The Journal of Physical Chemistry C* (2011).
- [37] Guha, S.; Haight, R. A.; Bojarczuk, N. A. and Kisker, D. W.; Hybrid organic–inorganic semiconductor-based light-emitting diodes; *Journal of Applied Physics* (1997).
- [38] Levine, I. N.; *Physical Chemistry*, McGraw-Hill; 6^a Edition; New York, 2009.
- [39] Jensen, F.; *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, 2007.
- [40] Szaboo, A.; Ostlund, N. S.; *Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, Dove Publications; New York, 1996.
- [41] Morgon, N. H.; Coutinho, K.; *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; Livraria da Física; São Paulo, 2007.
- [42] Sant’Anna, Carlos M. R.; Métodos de Modelagem Molecular para Estudo e Planejamento de Compostos Bioativos: Uma Introdução; *Rev. Virtual Quim.* (2009).
- [43] Morgon, N. H.; Estudo teórico das transições eletrônicas usando métodos simples e sofisticados; *Quim. Nova*, Vol. 36, N° 4, 593-599 (2013).
- [44] Kittel, C.; *Introdução a Física do Estado Sólido*, Guanabara Dois; Rio de Janeiro, 1978.
- [45] Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias T. A.; Joannopoulos, J. D.; Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients; *Reviews of Modern Physics* (1992).
- [46] Ashcroft, N. M.; Mermin, N. D.; *Solid State Physics*, Holt Saunders; Philadelphia, 1976.
- [47] Simon, S. H.; *The Oxford Solid States Basics*; Oxford University Press, 2013.
- [48] Young, D. C.; *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*; John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [49] Bylaska, E. J.; Plane-Wave DFT Methods for Chemistry (Quantum Chemistry-Periodic Simulations); *Annual Reports in Computational Chemistry* (2017).
- [50] Hamann, D.; Schlüter, M.; Chiang, C.; Norm-Conserving Pseudopotentials; *Physical Review Letters* (1979).
- [51] Vanderbilt, D.; Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism; *Physical Review B* (1990).
- [52] Blöchl, P. E.; Projector augmented-wave method; *Physical Review B* (1994).
- [53] Shriver, D.; Atkins, P.; *Química Inorgânica*, Bookman; São Paulo, 2003.
- [54] Atkins, P.; *Físico-Química*, Volume 1; LTC, São Paulo, 1999.
- [55] Langbein, D.; Theory of van der waals attraction. In *Springer Tracts in Modern Physics Vol. 72*; Springer, Berlin, 1974.

- [56] Berland, K.; Cooper, V. R.; Lee, K.; Schröder, E.; Thonhauser, T.; Hyldgaard, P.; Lundqvist, B. I.; van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method. *Reports on Progress in Physics* (2015).
- [57] Klimes, J.; Bowler, D. R.; Michaelides, A.; Chemical accuracy for the van der Waals density functional; *Journal of Physics: Condensed Matter* (2010).
- [58] Larsen, A. H.; Kuisma, M.; Lofgren, J.; Pouillon, Y.; Erhart, P.; Hyldgaard, P.; Libvdwxc: a library for exchange–correlation functionals in the vdW-DF family; *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* (2017).
- [59] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D.; Special points for Brillouin-zone integrations; *Physical Review B* (1976).
- [60] Kresse, G.; Joubert, J; *Phys. Rev. B* 59, 1758 (1999).
- [61] Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W.; A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters; *Chemical Reviews* (1991).
- [62] Kim, D. H.; Lee, H. S.; Shin, H. J.; Bae, Y. S.; Lee, K. H.; Kim, S. W.; Choi, D.; Choi J.-Y.; Graphene surface induced specific self-assembly of poly(3-hexylthiophene) for nanohybrid optoelectronics: from first-principles calculation to experimental characterizations; *Soft Matter* (2013).
- [63] Yu, L.; Gao, H.; Zhao, J.; Qiu, J. and Yu, C.; *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* (2011).
- [64] Matković, A.; Kratzer, M.; Kaufmann, B.; Vujin, J.; Gajić, R.; Teichert, C.; Probing charge transfer between molecular semiconductors and graphene. *Scientific Reports* (2017) 7(1).
- [65] <https://github.com/gmsn-ita/vaspirin.git>
- [66] Neto, A. H. C.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S. e Geim, A. K.; The electronic properties of graphene; *Reviews of Modern Physics* (2009).
- [67] Nisar, J.; Jiang, X.; Pathak, B.; Zhao, J.; Kang, T. W.; Ahuja, R.; (2012). Semiconducting allotrope of graphene. *Nanotechnology* (2012) 23(38), 385704.