

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA, INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**LORRAN TESCH DA SILVA**

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MECÂNICAS DE  
CRISTAIS DE SILÍCIO DOPADOS COM CARBONOS VIA SIMULAÇÕES  
ATOMÍSTICAS**

Juiz de Fora

2023

LORRAN TESCH DA SILVA

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS E MECÂNICAS DE  
CRISTAIS DE SILÍCIO DOPADOS COM CARBONOS VIA SIMULAÇÕES  
ATOMÍSTICAS**

Trabalho de Conclusão de curso apresentado  
Programa de Graduação em Física da Univer-  
sidade Federal de Juiz de Fora como requisito  
parcial à obtenção do título de Bacharel em  
Física.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Sato

Juiz de Fora

2023

Ficha catalográfica elaborada através do Modelo Latex do CDC da UFJF  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Lorrان Tesch da.

ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MECÂNICAS DE  
CRISTAIS DE SILÍCIO DOPADOS COM CARBONOS VIA SIMULA-  
ÇÕES ATOMÍSTICAS / LORRAN TESCH DA SILVA. – 2023.

103 f. : il.

Orientador: Fernando Sato

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Juiz de  
Fora, Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas. Programa de  
Graduação em Física, 2023.

1. Ânodos de silício. 2. *Bulk Modulus*. 3. Módulo de Young . . I. Sato,  
Fernando, Prof. Dr.

LORRAN TESCH DA SILVA

ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MECÂNICAS DE  
CRISTAIS DE SILÍCIO DOPADOS COM CARBONOS VIA SIMULAÇÕES  
ATOMÍSTICAS

Trabalho de Conclusão de curso apresentado  
Programa de Graduação em Física da Univer-  
sidade Federal de Juiz de Fora como requisito  
parcial à obtenção do título de Bacharel em  
Física.

Aprovada em (dia) de (mês) de (ano)

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Fernando Sato - Orientador  
Universidade Federal de Juiz de Fora

---

Prof. Dr. Bruno Ferreira Rizzuti  
Universidade Federal de Juiz de Fora

---

Prof. Dr. Valdemir Eneas Ludwig  
Universidade Federal de Juiz de Fora



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
REITORIA - ICE - Departamento de Física

**ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

A Coordenação do Curso de Bacharelado e Licenciatura em Física Diurno declara que, no dia 18/12/2023, o aluno Lorrان Tesch da Silva, matrícula 201965661E, apresentou seu trabalho de conclusão de curso, intitulado “Estudo de propriedades estruturais e mecânicas de cristais de silício puro e dopados com carbonos via simulações atomísticas”, tendo sido aprovada pela banca examinadora com nota **100**.

Juiz de Fora, 18 de dezembro de 2023

Banca examinadora:

Prof. Dr. Bruno Ferreira Rizzuti

Departamento de Física - ICE - UFJF

Prof. Dr. Valdemir Enéias Ludwig

Departamento de Física - ICE - UFJF

Prof. Dr. Fernando Sato - Orientador

Departamento de Física - ICE - UFJF



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Sato, Professor(a)**, em 18/12/2023, às 15:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Valdemir Eneias Ludwig, Professor(a)**, em 18/12/2023, às 16:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Bruno Ferreira Rizzuti, Professor(a)**, em 18/12/2023, às 17:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf ([www2.ufjf.br/SEI](http://www2.ufjf.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1632937** e o código CRC **3D0228F5**.

---

Dedico este trabalho aos meus pais, Sandra e Eduardo,  
que sempre me apoiaram imensamente ao longo de todos  
esses anos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, que sempre me guiaram pelo caminho certo, confiaram em mim e nas minhas escolhas ao longo da vida, sempre me apoiando imensamente em todas elas, o que me possibilitou chegar a esse momento. Em especial, agradeço a minha mãe Sandra, por sempre me confortar nos momentos de angústia e ansiedade, além de toda compreensão ao longo desses últimos anos. Também agradeço em especial ao meu pai, Eduardo, que sempre se esforçou para poder me dar a chance de prosseguir com os estudos. A ambos, agradeço pelas valiosas lições ao longo da vida, que moldaram meu caráter, me fazendo a pessoa que sou hoje. Agradeço a minha irmã Aylla, pelo apoio incondicional, pelas perguntas sobre "coisas legais da física", que me fizeram pensar em como explicar um conceito denso e complexo de forma simples e divertida, sempre me trazendo felicidade ao ficar animada descobrindo algo novo. A eles peço imensas desculpas pela minha ausência ao longo desses anos de faculdade, pelos momentos perdidos, mas que foram necessários para chegar onde estou hoje.

Agradeço a Letícia, minha namorada, que se revelou a pessoa mais especial e importante que conheci nos últimos anos. É uma verdadeira honra tê-la como minha companheira nesta jornada. Em especial, ao longo desse último ano, sendo uma peça fundamental na minha vida, sempre me proporcionando momentos de felicidade, conseguindo levar a minha mente para lugares distantes do caos, me confortando em momentos de tristeza e angústia, sempre estando disposta a me ajudar nos momentos de necessidade. A ela também peço imensas desculpas pela minha ausência nesse último ano, em especial durante a fase final desse trabalho, onde não fui capaz de dedicar toda atenção e carinho que ela merece.

Agradeço ao Prof. Dr. Fernando Sato pela orientação desde o primeiro ano de faculdade, sendo peça fundamental da formulação desse trabalho e também da minha formação como futuro pesquisador. Agradeço às incontáveis horas de conversa dedicadas aos meus projetos e à minha trajetória acadêmica. Agradeço também a compreensão em meus diversos momentos de ansiedade ao longo da graduação, sempre buscando de alguma forma me mostrar um ponto de vista calmo e otimista.

Agradeço ainda a meus amigos de faculdade, que estiveram presentes ao longo dessa jornada, compartilhando momentos de alegria e desespero gerados pela física. Em especial agradeço ao meu amigo e companheiro de pesquisa Arthur, pelas inúmeras conversas sobre este e outros trabalhos, sempre estando disposto a me ajudar de alguma forma a observar detalhes que ainda eram obscuros para mim.

Por fim, agradeço à Universidade Federal de Juiz de Fora e o departamento de física por todas as disciplinas e aprendizados ao longo dessa graduação. Também agradeço ao Laboratório de Simulação Computacional por toda infraestrutura, ao órgãos

de fomento e desenvolvimento CAPES, FAPEMIG, FINEP e CNPq, por todo financiamento e infraestrutura que tornaram possível a minha pesquisa e o desenvolvimento desse trabalho.

## RESUMO

Ao longo dos últimos anos, o silício tem sido cotado como possível substituto para o grafite presente nos ânodos de baterias de íon-lítio, demonstrando uma excelente capacidade e eficiência energética. Porém, sua implementação se torna uma tarefa difícil devido expansão no volume do cristal ocasionada pela litiação no processo de carga e descarga da bateria. Esse processo gera um alto estresse mecânico na estrutura, impedindo sua reutilização, sendo algo insustentável para uma bateria. Em um estudo recente, foi proposta a dopagem em cristais de silício com átomos de alumínio, boro, carbono, fosforo e nitrogênio de forma substitucional a fim de aumentar a resistência mecânica do cristal de silício. Para isso, foi estudado o comportamento da energia de coesão e *bulk modulus* através de simulações com o método DFT. Dentro desse estudo, a dopagem com átomos de carbono e nitrogênio foram as responsáveis pelos melhores resultados. Em outro estudo, foi observado que a direção [110] do cristal de silício era responsável pela rápida difusão dos íons de lítio na estrutura, levando a sua expansão volumétrica. Logo, além do estudo da resistência a variação do volume, se mostra necessário uma observação cautelosa perante a expansão linear dos cristais com dopantes substitucionais. Nosso trabalho visa ampliar o estudo sobre cristais de silício com dopantes substitucionais de carbono, utilizando uma metodologia que nos permita a inclusão de um número maior de partículas, sem gerar um custo computacional elevado. Para isso, validamos o uso do método DFTB por meio de comparações com resultados DFT e experimentais presentes na literatura para a célula unitária cúbica do silício com e sem dopantes substitucionais de carbono. A comparação foi feita em relação a propriedades estruturais e mecânicas como energia de coesão e *bulk modulus*. Com o aumento no número de partículas, desenvolvemos e caracterizamos novas células unitárias retangulares para o estudo da resistência mecânica do cristal de silício em direções não triviais. Mostramos a validade do seu uso mediante comparações das suas propriedades mecânicas com os resultados obtidos para a célula unitária cúbica do silício. Por fim, utilizando as novas células unitárias, calculamos o módulo de Young para diversas direções do cristal de silício puro e com carbonos dopantes.

Palavras-chave: Ânodos de silício. *Bulk Modulus*. Módulo de Young.

## ABSTRACT

Over the last few years, silicon has been considered as a possible replacement for the graphite present in the anodes of lithium-ion batteries, demonstrating excellent capacity and energy efficiency. However, its implementation becomes a difficult task due to the expansion in the crystal volume caused by lithiation in the battery charging and discharging process. This process generates high mechanical stress on the structure, preventing its reuse, making it unsustainable for a battery. In a recent study, it was proposed to dope silicon crystals with aluminum, boron, carbon, phosphorus and nitrogen atoms in a substitutional way in order to increase the mechanical resistance of the silicon crystal. To this end, the behavior of cohesion energy and *bulk modulus* was studied through simulations with the DFT method. Within this study, doping with carbon and nitrogen atoms were responsible for the best results. In another study, it was observed that the [110] direction of the silicon crystal was responsible for the rapid diffusion of lithium ions into the structure, leading to its volumetric expansion. Therefore, in addition to studying the resistance to volume variation, careful observation is necessary regarding the linear expansion of crystals with substitutional dopants. Our work aims to expand the study of silicon crystals with substitutional carbon dopants, using a methodology that allows us to include a greater number of particles, without generating a high computational cost. To this end, we validate the use of the DFTB method through comparisons with DFT and experimental results present in the literature for the silicon cubic unit cell with and without carbon substitutional dopants. The comparison was made in relation to structural and mechanical properties such as cohesion energy and *bulk modulus*. With the increase in particle number, we developed and characterized new rectangular unit cells to study the mechanical strength of silicon crystal in non-trivial directions. We show the validity of its use by comparing its mechanical properties with the results obtained for the silicon cubic unit cell. Finally, using the new unit cells, we calculated the Young's modulus for different directions of the pure silicon crystal and with doping carbons.

Keywords: Silicon anodes. Bulk Modulus. Young's Modulus

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Ilustração do processo de quebra estrutural do ânodo de silício durante o processo de carga e descarga. O azul mais intenso na figura central indica a presença de íons de lítio no interior do cristal de silício. . . . .	15
Figura 2	– Célula unitária cúbica da rede de diamante com os sítios substitucionais propostos em (2). . . . .	16
Figura 3	– Em (a), ilustração da expansão anisotrópica de nanopilares de Si e em (b) simetria do cristal de silício na direção [110]. . . . .	17
Figura 4	– Pontos de um rede de Bravais bidimensional e alguns possíveis conjuntos de vetores primitivos para gerar a rede. Apenas para fins de clareza, eles são desenhados a partir de origens diferentes do sistema. . . . .	19
Figura 5	– Representação da rede cúbica simples. . . . .	19
Figura 6	– Representação da rede cúbica de corpo centrado. . . . .	20
Figura 7	– Representação da rede cúbica de face centrada. . . . .	20
Figura 8	– Representação da célula primitiva da rede FCC sombreada. Os vetores primitivos são os mesmos descritos pela equação (2.5). . . . .	21
Figura 9	– Exemplo da construção de uma célula de Wigner-Seitz para uma rede de Bravais bidimensional. . . . .	22
Figura 10	– Célula unitária da rede de diamante composta por átomos de silício. . . . .	23
Figura 11	– Duas possíveis células unitárias da rede de diamante. Em (a) célula unitária da rede de diamante com vetores primitivos da rede FCC e base contendo dois átomos de silício, em (b) célula unitária da rede de diamante utilizando os vetores primitivos da rede SC e base contendo oito átomos de silício. . . . .	24
Figura 12	– Exemplificação das constantes de rede $a$ , $b$ e $c$ juntamente com os ângulos $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ entre elas, tais grandezas descrevem completamente o sistema cristalino em que o sólido é encontrado. . . . .	24
Figura 13	– Em (a) Sistema Triclínico, (b) Monoclínico, (c) Ortorrômbico, (d) Tetragonal, (e) Romboédrico, (f) Hexagonal, (g) Cúbico. . . . .	25
Figura 14	– O plano passa pelos eixos $a_1$ , $a_2$ e $a_3$ em $n_1 = 3$ , $n_2 = 2$ e $n_3 = 2$ . Utilizando o procedimento descrito acima, os índices de Miller para esse plano são (644). . . . .	26
Figura 15	– Alguns exemplos de planos cristalinos e seus índices de Miller associados. . . . .	27
Figura 16	– Primeira zona de Brillouin da rede FCC. . . . .	29
Figura 17	– Exemplo do comportamento de um potencial periódico unidimensional. . . . .	30
Figura 18	– Primeiros vizinhos em um cristal de sódio com rede BCC, separados por uma distancia de $3,7 \text{ \AA}$ . Junto a eles, suas funções de onda atômicas associadas. . . . .	32
Figura 19	– Comportamento da função $\Delta U(\mathbf{r})$ perante a um autoestado da Hamiltoniana de um átomo isolado. . . . .	33

Figura 20	– Fluxograma do processo realizado por um cálculo de otimização utilizando DFT. . . . .	42
Figura 21	– Ilustração dos volumes arbitrários $V_i$ , juntamente com uma representação esquemática dos orbitais $\mu$ e $\nu$ associados aos átomos $i$ e $j$ respectivamente. . . . .	48
Figura 22	– Fluxograma do processo realizado por um cálculo de otimização utilizando SCC-DFTB. . . . .	51
Figura 23	– Escalas de dimensão e tempo dos métodos utilizados para simulações computacionais. . . . .	53
Figura 24	– Compressão uniforme de um material qualquer. . . . .	55
Figura 25	– Compressão linear de um material qualquer. . . . .	56
Figura 26	– Gráficos de energia total em função do número de pontos k. Em (a) célula unitária cúbica, (b) uc-110x e (c) uc-111x. O ponto vermelho indica o valor para o qual as variações na energia passam a ser desprezíveis. . . . .	60
Figura 27	– Vista de perspectiva das estruturas de silício com carbonos dopantes otimizadas em <i>bulk</i> com célula unitária cúbica. Em (a) silício, (b) carbonos no sítio a, (c) carbonos nos sítios a e b, (d) carbonos nos sítios a e c. . . . .	61
Figura 28	– Representação do processo de criação da uc-110x para a estrutura com carbonos dopantes no sítio a. O processo para as demais estruturas e planos é realizado de forma análoga ao apresentado aqui. . . . .	67
Figura 29	– Em (a) célula unitária cúbica (ou uc-100x) com os sítios substitucionais propostos em (2), (b) uc-110x e (c) uc-111x, ambas com as posições equivalentes dos sítios substitucionais a, b e c. . . . .	68
Figura 30	– Vista de perspectiva das estruturas de silício carbonos dopantes otimizadas em <i>bulk</i> com uc-110x. Em (a) silício, (b) carbonos no sítio a, (c) carbonos nos sítios a e b, (d) carbonos nos sítios a e c. . . . .	68
Figura 31	– Vista de perspectiva das estruturas de silício com carbonos dopantes otimizadas em <i>bulk</i> com uc-111x. Em (a) silício, (b) carbonos no sítio a, (c) carbonos nos sítios a e b, (d) carbonos nos sítios a e c. . . . .	70
Figura 32	– Ilustração dos diferentes comprimentos de ligação observados nas duas novas células unitárias na estrutura com carbonos dopantes nos sítios a e b. Em (a) uc-100x replicada duas vezes em cada direção, (b) uc-110x e (c) uc-111x. . . . .	71
Figura 33	– Dependência do módulo de Young com a variação da temperatura para o cristal de silício. . . . .	73
Figura 34	– Vista frontal de alguns planos do cristal de silício. Em (a) (111), (b) (110), (c) ( $\bar{1}2\bar{1}$ ) e (d) (100). . . . .	74
Figura 35	– Relação entre escala de tempo do efeito simulado e dimensão do sistema alvo para diferentes níveis de teoria. . . . .	84
Figura 36	– Curvas de energia total em função do volume. Em (a) $Si_8$ , (b) $C_1Si_7 - a$ , (c) $C_2Si_6 - ab$ e (d) $C_2Si_6 - ac$ . . . . .	87

Figura 37 – Curvas de energia total em função do volume para as estruturas com uc100x. . . . .	89
Figura 38 – Curvas de energia total em função do volume para as estruturas com uc110x. . . . .	90
Figura 39 – Curvas de energia total em função do volume para as estruturas com uc111x. . . . .	91
Figura 40 – Curvas de energia total em função da variação relativa do parâmetro de rede na direção [100] para as estruturas com uc100x. . . . .	92
Figura 41 – Curvas de energia total em função da variação relativa do parâmetro de rede na direção [010] para as estruturas com uc100x. . . . .	93
Figura 42 – Curvas de energia total em função da variação relativa do parâmetro de rede na direção [001] para as estruturas com uc100x. . . . .	94
Figura 43 – Curvas de energia total em função da variação relativa do parâmetro de rede na direção [110] para as estruturas com uc110x. . . . .	95
Figura 44 – Curvas de energia total em função da variação relativa do parâmetro de rede na direção [1-10] para as estruturas com uc110x. . . . .	96
Figura 45 – Curvas de energia total em função da variação relativa do parâmetro de rede na direção [001] para as estruturas com uc110x. . . . .	97
Figura 46 – Curvas de energia total em função da variação relativa do parâmetro de rede na direção [111] para as estruturas com uc111x. . . . .	98
Figura 47 – Curvas de energia total em função da variação relativa do parâmetro de rede na direção [-12-1] para as estruturas com uc111x. . . . .	99
Figura 48 – Curvas de energia total em função da variação relativa do parâmetro de rede na direção [10-1] para as estruturas com uc111x. . . . .	100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Energia total em função ao número de pontos $k$ . À esquerda, dados relacionados à célula unitária cúbica, no centro uc-110x, a direita uc-111x. . . . .	60
Tabela 2	– Propriedades estruturais e mecânicas relacionadas às estruturas de silício com carbonos dopantes utilizando a com célula unitária cúbica otimizadas através do método non-SCC-DFTB. . . . .	62
Tabela 3	– Propriedades estruturais e mecânicas relacionadas às estruturas de silício com carbonos dopantes utilizando a com célula unitária cúbica otimizadas através do método SCC-DFTB. . . . .	62
Tabela 4	– Propriedades estruturais e mecânicas relacionadas às estruturas de silício com carbonos dopantes utilizando a célula unitária cúbica otimizadas através do método DFT com o programa QUANTUM ESPRESSO (DFT-QE). . . . .	63
Tabela 5	– Variação da energia de coesão entre estruturas otimizadas em diferentes métodos. Aqui, a variação é dada da seguinte forma: $\Delta E_{coeij} = E_{coe}^{Coluna-j} - E_{coe}^{Linha-i}$ , ou seja, a energia de coesão da estrutura indicada na coluna menos a energia de coesão da estrutura indicada na linha. . . . .	64
Tabela 6	– Variação do <i>bulk modulus</i> entre estruturas otimizadas em diferentes métodos. Aqui, a variação é dada da seguinte forma: $\Delta BM_{ij} =  BM^{Coluna-j} - BM^{Linha-i} $ , ou seja, o <i>bulk modulus</i> da estrutura indicada na coluna menos o <i>bulk modulus</i> da estrutura indicada na linha. . . . .	65
Tabela 7	– Propriedades estruturais relacionadas as estruturas de silício com carbonos dopantes otimizadas em <i>bulk</i> com uc-110x. . . . .	69
Tabela 8	– Propriedades estruturais relacionadas as estruturas de silício com carbonos dopantes otimizadas em <i>bulk</i> com uc-111x. . . . .	70
Tabela 9	– Módulo de Young para as direções paralelas aos eixos cartesianos associadas a uc-100x, em que $[100] \parallel x$ , $[010] \parallel y$ , $[001] \parallel z$ . . . . .	72
Tabela 10	– Módulo de Young para as direções paralelas aos eixos cartesianos associadas a uc-110x, em que $[110] \parallel x$ , $[1\bar{1}0] \parallel y$ , $[001] \parallel z$ . . . . .	72
Tabela 11	– Módulo de Young para as direções paralelas aos eixos cartesianos associadas a uc-111x, em que $[111] \parallel x$ , $[\bar{1}2\bar{1}] \parallel y$ , $[10\bar{1}] \parallel z$ . . . . .	72
Tabela 12	– Valores para o módulo de Young presentes na literatura para as direções $[100]$ , $[110]$ e $[111]$ . Entre parenteses, razão $Y_{[hkl]}/Y_{[100]}$ . . . . .	73
Tabela 13	– Propriedades mecânicas e estruturais referentes as estruturas de silício puro e dopadas com carbono otimizadas em <i>bulk</i> com uc-100x. Cálculos realizados com a parametrização fornecida por (42). . . . .	86
Tabela 14	– Valores para B e B' obtidos através do ajuste da função de Birch-Murnaghan aos dados de energia total em função do volume para uc100x. . . . .	89

Tabela 15 – Valores para B e B' obtidos através do ajuste da função de Birch-Murnaghan aos dados de energia total em função do volume para uc110x. . . . .	90
Tabela 16 – Valores para B e B' obtidos através do ajuste da função de Birch-Murnaghan aos dados de energia total em função do volume para uc111x. . . . .	91
Tabela 17 – Valores para Y obtidos através do ajuste da função $E(\Delta l)$ aos dados de energia total em função da variação relativa do parâmetro rede na direção [100] da uc100x. . . . .	92
Tabela 18 – Valores para Y obtidos através do ajuste da função $E(\Delta l)$ aos dados de energia total em função da variação relativa do parâmetro rede na direção [010] da uc100x. . . . .	93
Tabela 19 – Valores para Y obtidos através do ajuste da função $E(\Delta l)$ aos dados de energia total em função da variação relativa do parâmetro rede na direção [001] da uc100x. . . . .	94
Tabela 20 – Valores para Y obtidos através do ajuste da função $E(\Delta l)$ aos dados de energia total em função da variação relativa do parâmetro rede na direção [110] da uc110x. . . . .	95
Tabela 21 – Valores para Y obtidos através do ajuste da função $E(\Delta l)$ aos dados de energia total em função da variação relativa do parâmetro rede na direção [1-10] da uc110x. . . . .	96
Tabela 22 – Valores para Y obtidos através do ajuste da função $E(\Delta l)$ aos dados de energia total em função da variação relativa do parâmetro rede na direção [001] da uc110x. . . . .	97
Tabela 23 – Valores para Y obtidos através do ajuste da função $E(\Delta l)$ aos dados de energia total em função da variação relativa do parâmetro rede na direção [111] da uc111x. . . . .	98
Tabela 24 – Valores para Y obtidos através do ajuste da função $E(\Delta l)$ aos dados de energia total em função da variação relativa do parâmetro rede na direção [-12-1] da uc111x. . . . .	99
Tabela 25 – Valores para Y obtidos através do ajuste da função $E(\Delta l)$ aos dados de energia total em função da variação relativa do parâmetro rede na direção [10-1] da uc111x. . . . .	100
Tabela 26 – Energia total das estruturas em <i>bulk</i> no método non-SCC DFTB. . . .	101
Tabela 27 – Energia total das estruturas em <i>bulk</i> no método SCC DFTB. . . . .	101

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	15
1.1	OBJETIVOS . . . . .	17
2	METODOLOGIA . . . . .	18
2.1	ESTRUTURA CRISTALINA . . . . .	18
2.1.1	REDE DE BRAVAIS . . . . .	18
2.1.2	CÉLULA PRIMITIVA . . . . .	20
2.1.2.1	CÉLULA PRIMITIVA DE WIGNER-SEITZ . . . . .	21
2.1.3	CÉLULA UNITÁRIA OU CÉLULA CONVENCIONAL . . . . .	22
2.1.4	CÉLULA UNITÁRIA COM UMA BASE DE ÁTOMOS . . . . .	22
2.1.5	REDE DE DIAMANTE . . . . .	23
2.1.6	SISTEMAS CRISTALINOS . . . . .	24
2.1.7	PLANOS CRISTALINOS . . . . .	26
2.2	REDE RECÍPROCA . . . . .	27
2.2.1	DEFINIÇÃO DA REDE RECÍPROCA . . . . .	27
2.2.2	A PRIMEIRA ZONA DE BRILLOUIN . . . . .	28
2.3	<i>TIGHT BINDING</i> . . . . .	29
2.3.1	POTENCIAL PERIÓDICO E O TEOREMA DE BLOCH . . . . .	29
2.3.2	A APROXIMAÇÃO DE <i>TIGHT BINDING</i> . . . . .	31
2.3.3	DESENVOLVIMENTO DA APROXIMAÇÃO . . . . .	32
2.4	O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS . . . . .	37
2.4.1	A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER . . . . .	38
2.5	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE - DFT . . . . .	39
2.5.1	OS TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN . . . . .	39
2.5.2	EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM . . . . .	40
2.6	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE BASEADA EM <i>TIGHT BINDING</i> - DFTB . . . . .	43
2.6.1	EXPANSÃO DA ENERGIA TOTAL . . . . .	43
2.6.2	ENERGIA REPULSIVA . . . . .	44
2.6.3	FLUTUAÇÕES DE CARGA . . . . .	45
2.6.4	ENERGIA DE BANDAS E DFTB . . . . .	47
2.6.5	PARAMETRIZAÇÃO . . . . .	52
2.6.6	O PROGRAMA DFTB+ . . . . .	53
2.7	PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CRISTAIS . . . . .	53
2.7.1	ENERGIA DE COESÃO . . . . .	54
2.7.2	<i>BULK MODULUS</i> . . . . .	54
2.7.3	MÓDULO DE YOUNG . . . . .	55

2.7.3.1	DEDUÇÃO DA EXPRESSÃO PARA ENERGIA EM FUNÇÃO DO DESLOCAMENTO RELATIVO . . . . .	56
2.8	PARÂMETROS DE CÁLCULO E MÉTODO ADOTADO PARA A OBTENÇÃO DE DADOS . . . . .	57
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .</b>	<b>59</b>
3.1	ESTUDO DA AMOSTRAGEM DE PONTOS $k$ . . . . .	59
3.2	CÉLULA UNITÁRIA CÚBICA DA REDE DE DIAMANTE . . . . .	61
3.3	NOVAS CÉLULAS UNITÁRIAS . . . . .	66
3.3.1	CRIANDO AS NOVAS CÉLULAS UNITÁRIAS . . . . .	66
3.3.2	VALIDAÇÃO DAS NOVAS CÉLULAS UNITÁRIAS . . . . .	68
3.4	RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO E ESTIRAMENTO UNIDIMENSIONAL DOS CRISTAIS (MÓDULO DE YOUNG) . . . . .	71
4	<b>CONCLUSÃO . . . . .</b>	<b>76</b>
5	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS . . . . .</b>	<b>78</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>79</b>
	<b>APÊNDICE A – LAMMPS/REAXFF . . . . .</b>	<b>83</b>
A.1	O CAMPO DE FORÇAS REATIVO, REAXFF . . . . .	83
A.1.1	ORDEM DE LIGAÇÃO . . . . .	84
A.1.2	DESCRIÇÃO DOS TERMOS DE ENERGIA . . . . .	84
A.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .	85
	<b>APÊNDICE B – GRÁFICOS GERADOS DURANTE O PROCESSO DE AJUSTE . . . . .</b>	<b>89</b>
B.1	<i>BULK MODULUS</i> . . . . .	89
B.2	MÓDULO DE YOUNG . . . . .	92
	<b>APÊNDICE C – ENERGIA TOTAL DAS ESTRUTURAS EM BULK . . . . .</b>	<b>101</b>
	<b>APÊNDICE D – UTILIZANDO O PROGRAMA DFTB+ . . . . .</b>	<b>102</b>
D.1	INPUT UTILIZADO PARA O O PROGRAMA DFTB+ . . . . .	102

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos 20 anos, o silício tem sido cotado como um potencial substituto para o grafite nos ânodos de baterias de íon lítio, demonstrando uma excelente capacidade e eficiência energética. Porém, durante o processo de carga e descarga, o ânodo de silício sofre expansão de cerca de 360% em relação ao seu volume inicial. A figura 1 ilustra a expansão do ânodo de silício com a introdução de íons de lítio. Essa expansão gera um alto estresse mecânico em sua estrutura cristalina, impedindo a sua reutilização, sendo algo insustentável para um dispositivo (1).

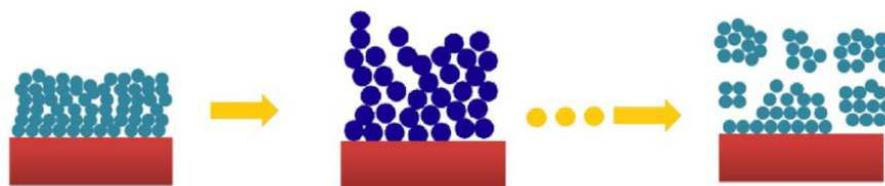


Figura 1 – Ilustração do processo de quebra estrutural do ânodo de silício durante o processo de carga e descarga. O azul mais intenso na figura central indica a presença de íons de lítio no interior do cristal de silício.

Fonte: Imagem adaptada de (1).

Recentemente, em um estudo realizado por Rodrigues (2), foi proposta a dopagem em cristais de silício com átomos de alumínio, boro, carbono, fosforo e nitrogênio de forma substitucional nos sítios presentes na figura 2. O trabalho visou aprimorar a resistência mecânica dos cristais de silício e verificar o comportamento dessas novas estruturas aprimoradas durante um processo estático de litiação<sup>1</sup> substitucional no cristal. Para isso, foi estudado o comportamento da energia de coesão e *bulk modulus* através de simulações com o método baseado na teoria do funcional da densidade, DFT (sigla do inglês, *Density Functional Theory*). No estudo, foi observado que sem a presença de átomos de lítio, a resistência mecânica do cristal de silício apresentou melhoras significativas com a adição de átomos de nitrogênio e carbono a sua estrutura, sendo a dopagem com átomos de carbono a responsável pelos melhores resultados de *bulk modulus* e energia de coesão. Já com a adição de íons de lítio, as estruturas dopadas com átomos de boro, carbono e nitrogênio apresentaram resultados promissores através do comportamento do *bulk modulus* e da energia de coesão em relação à adição de lítio.

<sup>1</sup>Adição de íons de lítio  $\text{Li}^+$  na estrutura alvo.

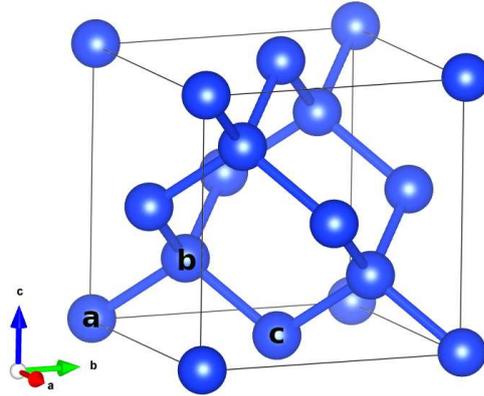


Figura 2 – Célula unitária cúbica da rede de diamante com os sítios substitucionais propostos em (2).

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Porém, como apresentado no trabalho realizado por Lee et al. (3), a difusão de íons de lítio e, portanto, a forma que se dá a variação estrutural do cristal de silício é diretamente relacionada com suas direções de clivagem e litiação. Nesse estudo, foram utilizados nanopilares de silício com três formas de clivagem diferentes, mostrando com isso que a família de direções simétricas a  $[110]$  proporcionam uma difusão mais rápida do lítio ao longo do nanopilar. Na figura 3, podemos observar que essa direção é a que sofre a maior expansão volumétrica com a litiação. Por isso, surge a necessidade da compreensão não apenas da resistência à expansão volumétrica do cristal, mas também da resistência ao estiramento ao longo de direções específicas dele, a fim de encontrar formas de contornar a expansão do silício e possibilitar sua aplicação a baterias.

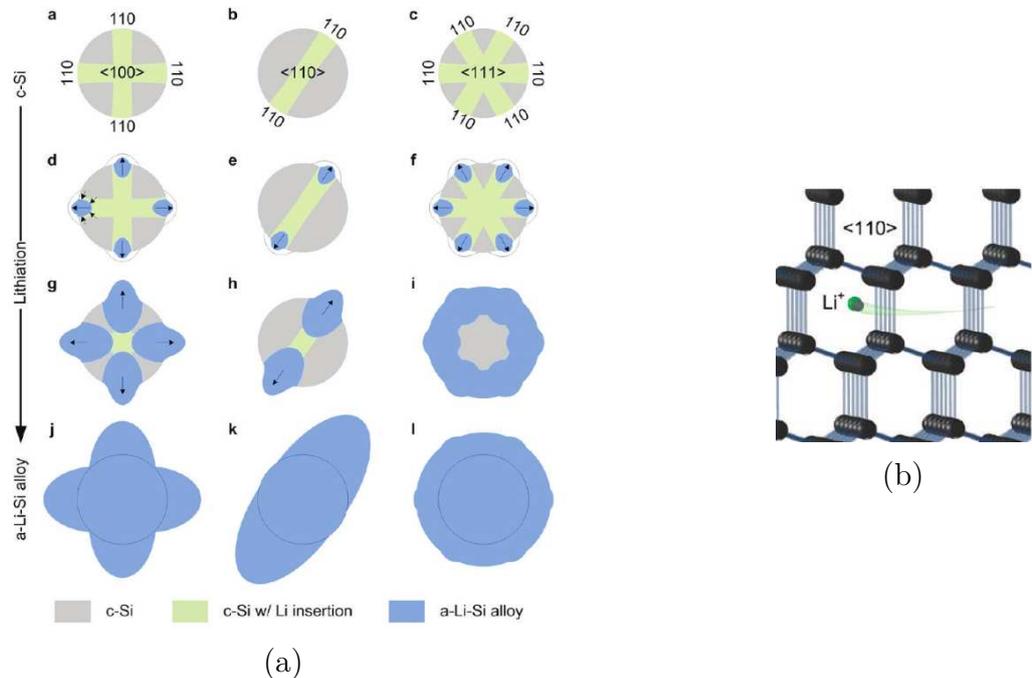


Figura 3 – Em (a), ilustração da expansão anisotrópica de nanopilares de Si e em (b) simetria do cristal de silício na direção  $[110]$ .

Fonte: Imagem adaptada de (3).

## 1.1 OBJETIVOS

Esse trabalho visa ampliar o estudo sobre os cristais de silício com dopantes substitucionais de carbono, utilizando uma metodologia que nos permita a inclusão de um número maior de partículas, com um custo computacional menor do que os demais métodos de primeiros princípios. O aumento no número de partículas nos possibilitará o desenvolvimento de novas células unitárias retangulares com planos cristalinos não triviais em suas faces. Adicionalmente, com as novas células unitárias estabelecidas teremos condições de investigar, no futuro, efeitos de superfície em função das dopagens dos cristais de silício. Para isso, nosso objetivo é validar o uso do método DFTB (sigla do inglês, *Density Functional based Tight Binding*) através da comparação com resultados DFT presentes na literatura e em seguida apresentar os novos resultados das novas células unitárias desenvolvidas neste trabalho, mostrando a validade do seu uso. A comparação será baseada nas propriedades estruturais, e propriedades mecânicas como *bulk modulus* e energia de coesão. Apresentaremos os novos resultados para os cálculos do módulo de Young em diversas direções dos cristais de silício puro e dopados com carbonos.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 ESTRUTURA CRISTALINA

Como primeiro passo para a compreensão do estudo apresentado neste trabalho, introduziremos os conceitos básicos associados à estrutura periódica dos sólidos, visto que conceitos mais avançados como o teorema de Bloch e partes da construção da aproximação *tight binding* são construídos sobre a ideia de um arranjo periódico e infinito<sup>1</sup> de átomos. Começamos então pelo mais fundamental dos conceitos, a rede de Bravais.

#### 2.1.1 REDE DE BRAVAIS

A rede de Bravais é um dos conceitos mais fundamentais para a compreensão da estrutura de um sólido cristalino. Ela especifica por meio de um vetor os locais onde as unidades repetidas do cristal se encontram, sendo essas unidades átomos solitários, grupos de átomos, moléculas, etc., porém a rede de Bravais descreve apenas a geometria da estrutura periódica, sendo independente da unidade. Uma rede de Bravais possui a seguinte definição (4):

Uma rede de Bravais tridimensional é formada por todos os pontos onde os vetores de posição associados são da forma

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (2.1)$$

em que  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  são quaisquer três vetores não coplanares<sup>2</sup> e  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são números inteiros. Em muitos dos casos, o conjunto de vetores  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  não é único, portanto, uma mesma rede de Bravais pode ser gerada a partir de conjuntos diferentes de vetores primitivos.

Uma rede de Bravais também pode ser definida de maneira menos formal como um conjunto infinito de pontos com certo arranjo e orientação que aparenta ser o mesmo, observado o conjunto de qualquer ponto contido nele. Mesmo tomando um caráter menos formal, essa definição consegue passar com clareza o conceito de uma rede de Bravais. Pois, avançando na direção de um vetor de translação  $\mathbf{R}$  qualquer da rede, seria como não realizar nenhuma translação, visto que os arredores do novo ponto serão exatamente idênticos ao do ponto de partida.

Como exemplo para o caso bidimensional, podemos observar na figura 4 que todos os oito vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são vetores de translação da rede, porém,  $\mathbf{a}_1''''$  e  $\mathbf{a}_2''''$  não formam

---

<sup>1</sup>Em comparação com as dimensões do mundo macroscópico e distante de superfícies, podemos considerar um arranjo infinito de átomos, visto que a distância de um ponto no centro do cristal até uma dada borda do mesmo é extremamente grande quando comparada as dimensões das constantes de rede do cristal.

<sup>2</sup>Na literatura, são comumente referidos como vetores primitivos ( $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ ).

um conjunto de vetores primitivos, visto que o vetor de translação  $\mathbf{R}$  não pode ser gerado por uma combinação linear como na equação (2.1) com  $n_1$  e  $n_2$  inteiros.

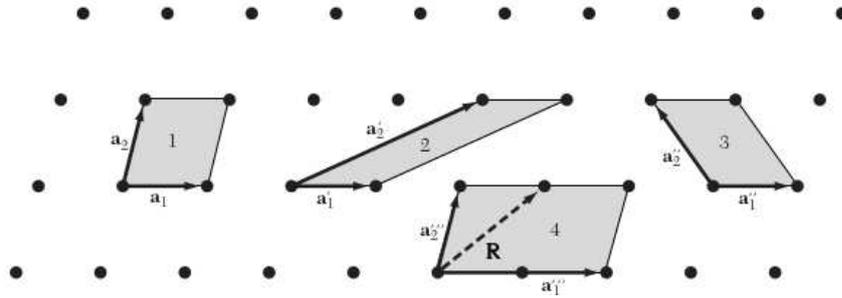


Figura 4 – Pontos de um rede de Bravais bidimensional e alguns possíveis conjuntos de vetores primitivos para gerar a rede. Apenas para fins de clareza, eles são desenhados a partir de origens diferentes do sistema.

Fonte: Imagem adaptada de (5).

Como exemplos de algumas redes de Bravais tridimensionais, temos:

(i) Cúbica Simples (*Simple Cubic - SC*)

A rede cúbica simples é a rede de Bravais tridimensional mais simples, consiste em uma conformação onde os átomos se encontram nos vértices de um cubo de lado  $a$ . Seus vetores primitivos são

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x}; \mathbf{a}_2 = a\hat{y}; \mathbf{a}_3 = a\hat{z}; \quad (2.2)$$

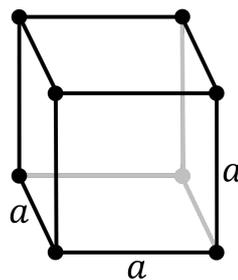


Figura 5 – Representação da rede cúbica simples.

Fonte: Imagem adaptada de (6).

(ii) Cúbica de Corpo Centrado (*Body Centred Cubic - BCC*)

Como seu próprio nome diz, a rede cúbica de corpo centrado consiste em uma rede cúbica de lado  $a$  com um átomo em seu centro, ou seja, em  $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$ . Seus vetores primitivos são

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x}; \mathbf{a}_2 = a\hat{y}; \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}); \quad (2.3)$$

ou

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}); \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}); \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}); \quad (2.4)$$

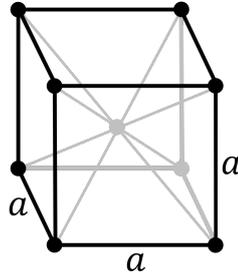


Figura 6 – Representação da rede cúbica de corpo centrado.

Fonte: Imagem adaptada de (6).

(iii) Cúbica de Face Centrada (*Faced Centred Cubic - FCC*)

A rede cúbica de face centrada novamente é constituída por um cubo de lado  $a$ , porém agora com um átomo no centro de cada uma de suas faces. Seus vetores primitivos são

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}); \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}); \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}). \quad (2.5)$$

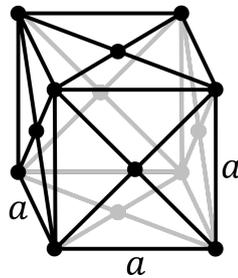


Figura 7 – Representação da rede cúbica de face centrada.

Fonte: Imagem adaptada de (6).

### 2.1.2 CÉLULA PRIMITIVA

Célula primitiva é o nome dado para um certo volume no espaço que quando transladado via todos os vetores de uma rede de Bravais preenche todo o espaço sem sobrepor a si próprio ou mesmo deixar espaços vazios.

A célula primitiva de uma dada rede não é única, porém sempre deve conter apenas um ponto da mesma em seu interior, esse podendo ser um único ponto completo da rede (figura 9) ou uma soma de frações de pontos da rede, como, por exemplo, a célula primitiva da rede FCC, que possui  $1/8$  em cada aresta, totalizando um ponto da rede.

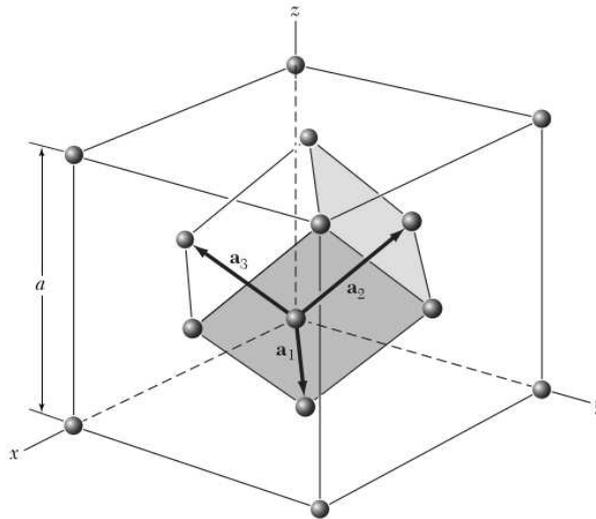


Figura 8 – Representação da célula primitiva da rede FCC sombreada. Os vetores primitivos são os mesmos descritos pela equação (2.5).

Fonte: Imagem adaptada de (5).

#### 2.1.2.1 CÉLULA PRIMITIVA DE WIGNER-SEITZ

A célula de Wigner-Seitz em torno de um dado ponto da rede é a região do espaço mais próxima desse ponto do que qualquer outro ponto da rede. Essa região deve ser construída de tal forma que preserve a periodicidade da rede de Bravais. Como ela possui apenas um ponto da rede em seu interior, podemos concluir que a célula de Wigner-Seitz é uma célula primitiva (4). Ela pode ser construída da seguinte forma (5):

- (i) Primeiro, devemos desenhar linhas tais que passem pelo ponto da rede escolhido e conectem a pontos vizinhos desse;
- (ii) Em seguida, no ponto médio da linha entre o ponto central escolhido e um de seus vizinhos, traçamos uma linha perpendicular à primeira que conecta os dois pontos (para o caso tridimensional, substituímos a linha perpendicular por um plano);
- (iii) A menor área (ou volume, no caso tridimensional) englobado através desse processo recebe o nome de célula de Wigner-Seitz.

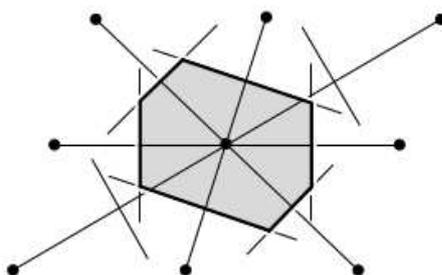


Figura 9 – Exemplo da construção de uma célula de Wigner-Seitz para uma rede de Bravais bidimensional.

Fonte: Imagem adaptada de (5).

Um exemplo simples para o caso tridimensional seria a célula de Wigner-Seitz para a rede cúbica simples. Seguindo o processo descrito acima, podemos concluir que a célula de Wigner-Seitz da rede SC é um cubo.

Vale a pena ressaltar que, a célula de Wigner-Seitz é a primitiva que contém o menor volume dentre todas as células primitivas da rede (4).

### 2.1.3 CÉLULA UNITÁRIA OU CÉLULA CONVENCIONAL

Ao observar as células primitivas presentes nas figuras 8 e 9, notamos que elas não conseguem expressar de forma simples a simetria da rede, por isso, são geralmente utilizadas células unitárias que nada mais são do que certas regiões da rede que, caso replicadas sobre um dado subconjunto de pontos da rede de Bravais também preenchem o espaço sem qualquer superposição. Geralmente, a célula unitária possui um volume maior que a célula primitiva. Alguns exemplos são as células unitárias para as redes SC, BCC e FCC presentes nas figuras 5, 6 e 7 respectivamente. Os valores que especificam as dimensões da célula unitária (como, por exemplo, o valor associado à constante  $a$ , presente nas figuras citas) recebe o nome de constante de rede (4).

### 2.1.4 CÉLULA UNITÁRIA COM UMA BASE DE ÁTOMOS

A descrição de um cristal através dos vetores primitivos de sua rede e apenas um átomo muitas vezes se torna uma tarefa complicada e para determinadas estruturas cristalinas como, por exemplo, a estrutura de diamante ou de NaCl, impossível. Com isso, usualmente, cristais são descritos utilizando os vetores primitivos de uma dada rede de Bravais, juntamente com uma base formada por um conjunto de átomos, moléculas, íons, etc. Um sistema desse tipo recebe o nome de estrutura cristalina, ou seja, consiste de cópias idênticas da mesma unidade física, chamada de base, localizada em todos os pontos da rede de Bravais utilizada (4).

Como exemplo, podemos descrever as redes BCC e FCC utilizando os vetores primitivos da rede cúbica simples de lado  $a$  descritos na equação (2.2) e uma base de dois átomos e quatro átomos respectivamente. As bases são dadas por:

(i) Para a rede BCC:

$$\mathbf{0}, \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}); \quad (2.6)$$

(ii) Para a rede FCC:

$$\mathbf{0}, \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}), \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}}). \quad (2.7)$$

### 2.1.5 REDE DE DIAMANTE

A estrutura de diamante ou rede de diamante é a estrutura cristalina que representa semicondutores como Silício (Si) e Germânio (Ge) além do próprio mineral no qual seu nome é baseado, o diamante, sendo esse formado por átomos de carbono (C). Podemos visualizar a rede de diamante como duas redes FCC sobrepostas, uma com a origem sobre o ponto (0,0,0) e outra com origem deslocada de 1/4 da primeira, ou seja, sobre o ponto  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ .

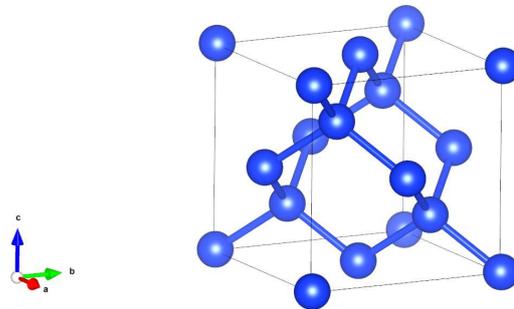


Figura 10 – Célula unitária da rede de diamante composta por átomos de silício.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

A rede de diamante é impossível de ser gerada por uma célula unitária com uma base contendo menos que dois átomos. Com isso, existem duas maneiras possíveis de gerar a rede de diamante:

- (i) A primeira, com uma base de dois átomos, um posicionado sobre a origem (0,0,0) e o segundo deslocado de 1/4 da mesma, sobre o ponto  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  e o conjunto de vetores primitivos da rede FCC descritos na equação (2.5) (Figura 11 - a);
- (ii) A segunda, utilizando a célula unitária cúbica da rede FCC, posicionando o átomo da origem da base de átomos descrita acima sobre cada uma das 4 posições atômicas

descritas na equação (2.7), levando assim a oito átomos em sua base. Os vetores primitivos utilizados são os da rede SC como descritos na equação (2.2) (Figura 11 - b).

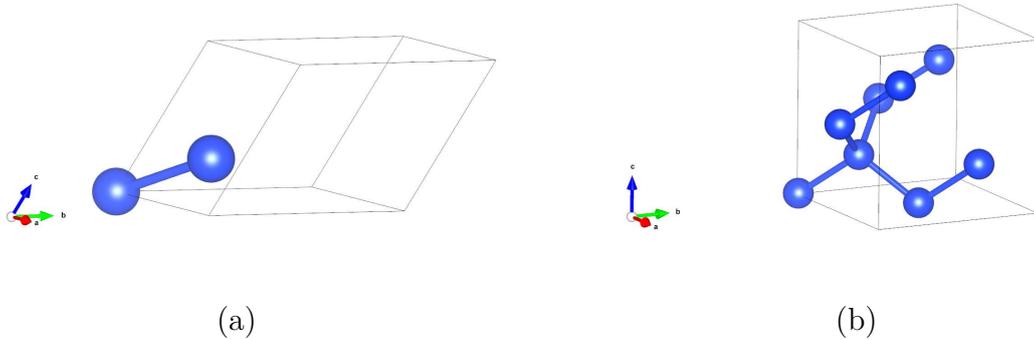


Figura 11 – Duas possíveis células unitárias da rede de diamante. Em (a) célula unitária da rede de diamante com vetores primitivos da rede FCC e base contendo dois átomos de silício, em (b) célula unitária da rede de diamante utilizando os vetores primitivos da rede SC e base contendo oito átomos de silício.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

### 2.1.6 SISTEMAS CRISTALINOS

Para uma melhor classificação dos cristais, podemos dividir as redes cristalinas tridimensionais em sete sistemas cristalinos diferentes que classificam a forma adotada pelos cristais com base nas constantes de rede e ângulos associadas a sua estrutura cristalina (5, 7).

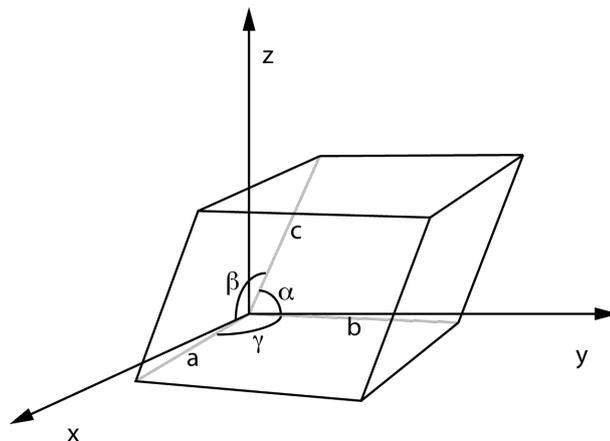


Figura 12 – Exemplificação das constantes de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  juntamente com os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  entre elas, tais grandezas descrevem completamente o sistema cristalino em que o sólido é encontrado.

Fonte: Imagem adaptada de (7).

Segue uma lista contendo os sete sistemas cristalinos juntamente com uma descrição sobre os mesmos:

- (i) Triclínico:  $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$ ;
- (ii) Monoclínico:  $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ$ ;
- (iii) Ortorrômbico:  $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;
- (iv) Tetragonal:  $a = b, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;
- (v) Romboédrico:  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$ ;
- (vi) Hexagonal:  $a = b, \alpha = \beta$  e  $\gamma = 120^\circ$ ;
- (vii) Cúbico:  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

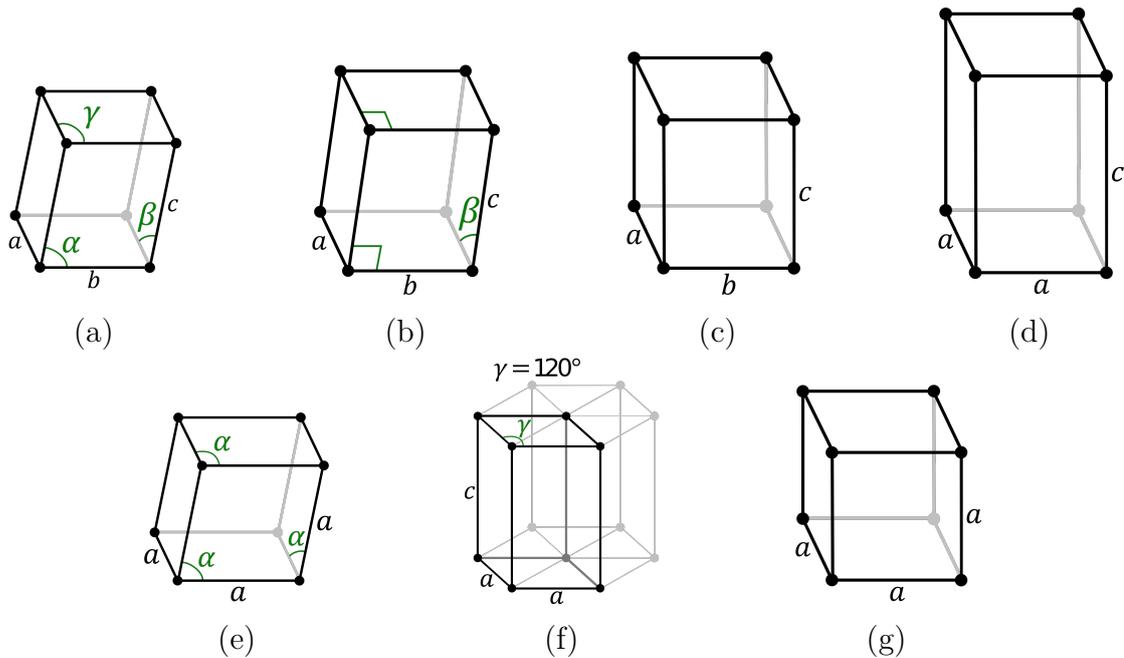


Figura 13 – Em (a) Sistema Triclínico, (b) Monoclínico, (c) Ortorrômbico, (d) Tetragonal, (e) Romboédrico, (f) Hexagonal, (g) Cúbico.

Fonte: Imagens adaptadas de (7).

Como exemplo, estruturas como as redes SC, BCC e FCC pertencem ao sistema cristalino cúbico.

### 2.1.7 PLANOS CRISTALINOS

Para uma dada rede de Bravais tridimensional<sup>3</sup>, um plano cristalino<sup>4</sup> é qualquer plano que contenha pelo menos três pontos da rede de Bravais, visto que qualquer plano de um cristal em *bulk*<sup>5</sup> deve conter uma infinidade de pontos da rede.

A notação utilizada para especificar um dado plano é fornecida pelos índices de Miller, usualmente representados por 3 valores inteiros entre parenteses ( $hkl$ ). Caso algum dos valores seja negativo, a convenção é escrever o valor negativo com um barra sobre ele, ou seja, escreve-se  $\bar{h}$  no lugar de  $-h$ . Definindo o plano alvo do estudo, podemos obter os índices de Miller a partir do seguinte procedimento (5):

- (i) Primeiro, devemos determinar a interseção do plano com os eixos definidos a partir dos vetores primitivos da rede cristalina, sendo esses não necessariamente associados à rede de Bravais;
- (ii) Em seguida, tomamos o recíproco desses valores e reduzimos os mesmos a números inteiros a partir da multiplicação pelo mínimo divisor comum entre eles. O resultado obtido são os índices de Miller. Um exemplo da aplicação desse processo está presente na figura 14.

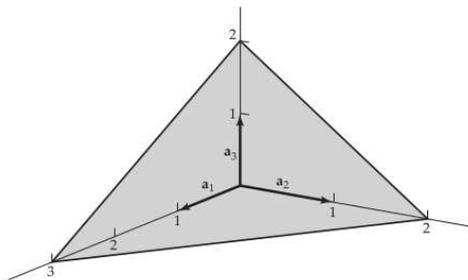


Figura 14 – O plano passa pelos eixos  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$  em  $n_1 = 3$ ,  $n_2 = 2$  e  $n_3 = 2$ . Utilizando o procedimento descrito acima, os índices de Miller para esse plano são (644).

Fonte: Imagem adaptada de (5).

Para o caso de um plano que não intercepta todos os três eixos, por exemplo, um plano com intercessão apenas com o eixo definido por  $\mathbf{a}_1$ , sua interseção com os demais eixos é definida no infinito, portanto, para tal plano, os índices de Miller são (100). Esse e mais alguns exemplos estão presentes na figura 15.

<sup>3</sup>Note que o uso do termo "rede de Bravais" não impede que essa definição seja válida para cristais construídos com células unitárias que possuem uma base de átomos.

<sup>4</sup>Na literatura, também pode ser encontrado como plano de rede (4).

<sup>5</sup>Com o termo *bulk*, queremos nos referir ao caso em que estamos analisando uma região tão interna do cristal, que é infinitamente distante de qualquer superfície.

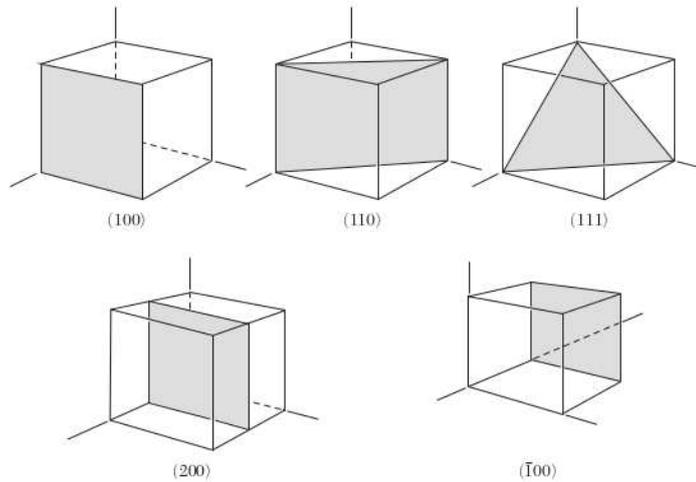


Figura 15 – Alguns exemplos de planos cristalinos e seus índices de Miller associados.

Fonte: Imagem adaptada de (5).

Uma última convenção útil para cristais cúbicos é denotar a direção perpendicular ao plano no espaço real com os índices entre colchetes  $[hkl]$ .

## 2.2 REDE RECÍPROCA

A rede recíproca é fundamental para a realização de qualquer simulação envolvendo cristais periódicos, visto que todos os cálculos associados a estrutura eletrônica são feitos sobre o espaço recíproco, devido à maior simplicidade para a realização dos cálculos quando comparado ao espaço real. Essa seção visa definir as bases da rede recíproca e apresentar alguns exemplos.

### 2.2.1 DEFINIÇÃO DA REDE RECÍPROCA

Seja um conjunto de pontos com vetores de posição  $\mathbf{R}$  pertencentes a uma rede de Bravais e uma onda plana da forma  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ . Para um vetor de onda  $\mathbf{k}$  qualquer, a onda plana não deve seguir a periodicidade da rede de Bravais, porém, para alguns vetores de onda ela deve seguir. Logo, o conjunto de todos os vetores de onda  $\mathbf{K}$  associados a ondas planas que seguem a periodicidade de uma rede de Bravais pertencem à sua rede recíproca. De forma analítica (4):

Um vetor de onda  $\mathbf{K}$  pertence à rede recíproca de uma rede de Bravais formada pelo conjunto de pontos com vetores de posição  $\mathbf{R}$  se

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.8)$$

ou seja, a rede recíproca é formada pelo conjunto de vetores de onda  $\mathbf{K}$  que satisfazem

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1 \quad (2.9)$$

para todos os pontos com vetores de posição  $\mathbf{R}$  pertencentes à rede de Bravais.

Devemos notar que a rede recíproca é definida sobre uma rede de Bravais, sendo assim dependente da mesma. Na literatura, é comum usar o termo rede direta para referenciar a rede de Bravais associada.

A rede recíproca possui duas características importantes:

- (i) A rede recíproca por si só representa uma rede de Bravais, visto que  $\mathbf{K}$  é da forma

$$\mathbf{K} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.10)$$

em que os vetores  $\mathbf{b}_i$  são os vetores primitivos da rede recíproca, dados por

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)} \quad (2.11)$$

com  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  representando os vetores primitivos da rede de Bravais<sup>6</sup>.

- (ii) A recíproca de uma rede recíproca é a própria rede direta associada a ela<sup>7</sup>.

Como exemplo, sejam os vetores primitivos da rede cúbica simples de lado  $a$  dados pela equação (2.2), podemos mostrar que sua rede recíproca associada é também uma rede cúbica com vetores primitivos dados por

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{z}}. \quad (2.12)$$

Para uma rede FCC de lado  $a$ , com vetores primitivos dados pela equação (2.5), sua recíproca será uma rede BCC com vetores primitivos

$$\mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{2a} (-\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{2a} (\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{4\pi}{2a} (-\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}}). \quad (2.13)$$

### 2.2.2 A PRIMEIRA ZONA DE BRILLOUIN

A definição geométrica da primeira Zona de Brillouin (ZB) é análoga à célula primitiva de Wigner-Seitz, ou seja, a primeira ZB não é nada além do que a célula de Wigner-Seitz construída sobre a rede recíproca associada a uma dada rede de Bravais. Porém, essa definição não carrega qualquer informação que seja útil em cálculos ou interpretações físicas não geométricas. Portanto, uma definição formal da primeira zona de Brillouin é (4):

A primeira zona de Brillouin é o conjunto de pontos  $k$  no espaço recíproco que podem ser alcançados a partir da origem sem ultrapassar nenhum plano de Bragg<sup>8</sup>.

<sup>6</sup>Aqui não realizaremos uma demonstração formal das expressões para os vetores  $\mathbf{b}_i$ , porém, o processo seria aplicar a transformada Fourier sobre os vetores da rede direta.

<sup>7</sup>Isso pode ser demonstrado de forma direta através dos vetores definidos na equação (2.11).

<sup>8</sup>Planos de Bragg são definidos como aqueles que passam perpendicularmente sobre a bissetriz de uma linha que liga a origem do espaço recíproco (ou espaço  $k$ ) a um ponto na rede recíproca associado ao vetor  $\mathbf{K}$  da rede recíproca.

Existem zonas de Brillouin de ordem superior, porém, neste trabalho apenas a primeira será utilizada. Para fins de completude, a definição geral para as zonas de Brillouin de ordem superior é "*a enésima zona de Brillouin é dada pelo conjunto de pontos  $k$  que podem ser alcançados a partir da origem ultrapassando apenas  $n - 1$  planos de Bragg*".

Como exemplo, a primeira zona de Brillouin associada a uma rede FCC é octaedro (figura 16), visto que essa é a célula de Wigner-Seitz associada à rede BCC, sua recíproca (equação (2.13)).

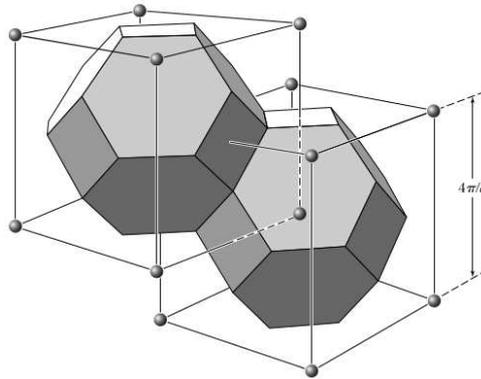


Figura 16 – Primeira zona de Brillouin da rede FCC.

Fonte: Imagem adaptada de (5).

## 2.3 TIGHT BINDING

O método de *tight binding*<sup>9</sup> é um dos vários métodos utilizados para o cálculo de propriedades eletrônicas associadas a sólidos periódicos. Também é possível utilizar o método em sistemas finitos, como por exemplo, moléculas. Porém, quando utilizado em sistemas desse tipo pode ser conhecido também pelo nome de método de Hückel. Nessa seção, apresentaremos a fundamentação básica para o método de *tight binding* juntamente com a sua construção.

### 2.3.1 POTENCIAL PERIÓDICO E O TEOREMA DE BLOCH

Para o caso de um cristal perfeito descrito por uma rede de Bravais, onde todos os íons estão posicionados de tal forma que a periodicidade é preservada, o potencial presenciado por um elétron também deve ser periódico, ou seja (4)

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

para todo o vetor de posição  $\mathbf{R}$  associado a uma rede de Bravais. O exemplo mais simples de um potencial periódico é o próprio potencial nulo (elétron livre).

<sup>9</sup>Seu nome em português não é muito utilizado na literatura, porém, seria algo como método das ligações fortes.

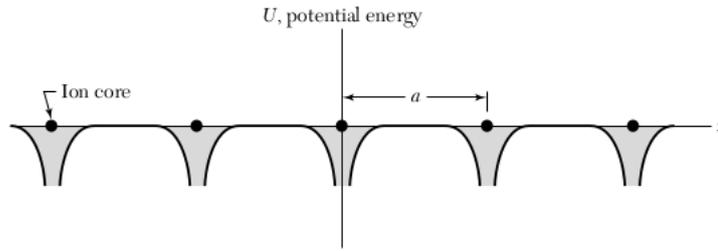


Figura 17 – Exemplo do comportamento de um potencial periódico unidimensional.

Fonte: Imagem adaptada de (5).

Aqui, a aproximação de elétron independente é válida, ou seja, interações entre elétrons não são consideradas, tornando assim cada elétron independente dos demais. Portanto, independentemente da sua forma, o potencial efetivo  $U(\mathbf{r})$  considera apenas a influência dos diversos núcleos sobre o elétron.

Com essa aproximação, estamos interessados nas soluções da equação de Schrödinger independente do tempo para um único elétron

$$H\psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

em que cada elétron independente no cristal que obedece à equação (2.15) com um dado potencial periódico é conhecido como elétron de Bloch. Os autoestados associados a esses elétrons obedecem à forma definida pelo teorema de Bloch (4):

Os autoestados  $\psi$  da equação de Schrödinger para um único elétron independente, cujo potencial  $U(\mathbf{r})$  obedeça à equação (2.14), podem ser descritos pelo produto de uma onda plana e uma função que obedece à periodicidade da rede de Bravais, ou seja

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

em que  $n$  é denominado número de banda e

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

para todo o vetor de posição  $\mathbf{R}$  associado a uma rede de Bravais. Isso implica que, utilizando as equações (2.16) e (2.17)

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.18)$$

Uma descrição alternativa para o teorema de Bloch é a seguinte: Os autoestados do operador  $H$  podem ser escolhidos de tal forma que a cada um deles esteja associado um vetor de onda  $\mathbf{k}$ , tal que

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

para todo o vetor de posição  $\mathbf{R}$  associado a uma rede de Bravais.

Portanto, podemos concluir que a ideia principal do teorema de Bloch é mostrar que autoestados de elétrons no potencial formado pelo arranjo periódico dos íons no cristal é dado por ondas planas da forma  $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}$ , com uma dada amplitude periódica regida pela função  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , de tal forma que as propriedades físicas sejam preservadas em todos os pontos da rede de Bravais, dado que uma translação entre pontos da rede preserva o autoestado.

Note que o teorema de Bloch apenas garante o comportamento periódico das funções de onda no cristal, sem descrever uma forma exata de encontrar as soluções para a equação de Schrödinger do cristal. Obter uma solução analítica para a equação (2.15) é uma tarefa extremamente complicada ou até impossível, visto que o potencial  $U(\mathbf{r})$  não possui um comportamento simples, devido à grande quantidade de interações que devem ser contabilizadas no cristal. Portanto, devemos recorrer a aproximações para encontrar as funções de onda do cristal e conseqüentemente uma descrição dos seus níveis de energia. Uma delas é a aproximação de *tight binding*.

### 2.3.2 A APROXIMAÇÃO DE *TIGHT BINDING*

Para introduzir a ideia principal da aproximação de *tight binding*, podemos imaginar um caso fictício em que as constantes de rede de um cristal qualquer fossem da ordem de centímetros ao invés de Angstroms. Nesse cenário, todos os elétrons desse cristal devem estar em níveis atômicos localizados espacialmente, sem qualquer semelhança com os níveis observados em um cristal real. Reduzindo as constantes de rede para tamanhos comparáveis ao real, as funções de onda começariam a apresentar superposições, necessitando assim de uma correção.

Para um exemplo real, sejam as funções de onda para os orbitais  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$  e  $3s$  para dois átomos de sódio (Na) em uma rede BCC como mostra a figura 18 (4)

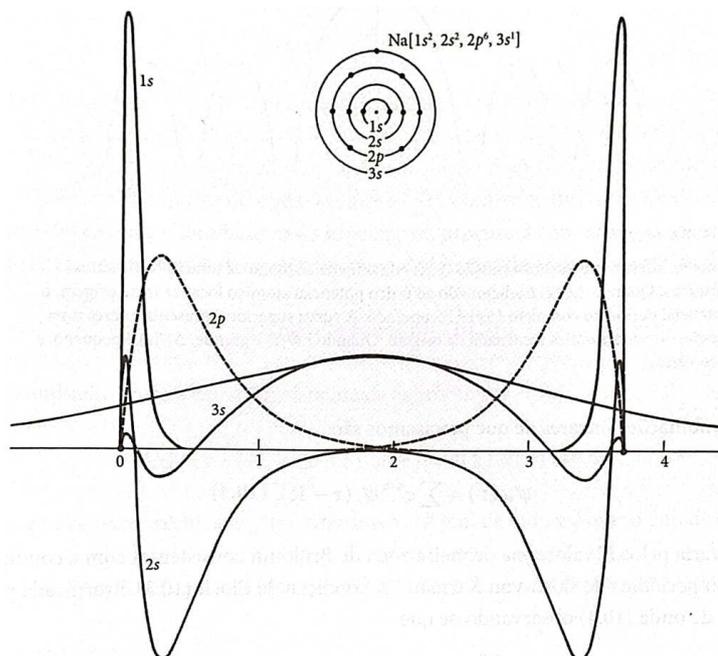


Figura 18 – Primeiros vizinhos em um cristal de sódio com rede BCC, separados por uma distancia de 3,7 Å. Junto a eles, suas funções de onda atômicas associadas.

Fonte: Imagem adaptada de (4).

Analisando a figura 18, podemos notar que sobreposição das funções de onda dos orbitais 1s associado a cada um dos átomos sobre os sítios é completamente desprezível, portanto, podemos esperar que esses níveis atômicos devam permanecer inalterados no cristal. Para as funções de onda associadas aos orbitais 2s e 2p, podemos notar uma superposição mínima em torno de 1,8 Å, portanto, podemos esperar encontrar níveis eletrônicos praticamente idênticos a esse no cristal. Por fim, as funções de onda associadas aos orbitais 3s possuem uma superposição considerável, tornando assim impossível de se encontrar funções de onda semelhantes a essa no cristal<sup>10</sup>.

A ideia da aproximação de *tight binding* é realizar uma correção sobre as funções de onda atômicas quando houver a necessidade, porém, sem desprezar completamente o seu comportamento original. Ou seja, consideramos que os elétrons mais internos se comportem de forma muito semelhante ao esperado para o átomo isolado, realizando as correções apenas nos elétrons de valência, responsáveis por ligações químicas.

### 2.3.3 DESENVOLVIMENTO DA APROXIMAÇÃO

Para desenvolver a aproximação, nossa primeira consideração é admitir que na vizinhança de qualquer ponto da rede, a Hamiltoniana associada ao cristal periódico

<sup>10</sup>Mesmo que a análise tenha sido feita para o caso de um cristal periódico, tal descrição se enquadra também para outros sistemas, como, por exemplo, uma molécula, sendo nesse caso comumente denominada LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Comentários sobre esse cenário podem ser encontrados em (8, 9).

completo  $H$  pode ser aproximada pela Hamiltoniana de um átomo isolado  $H_{at}$ . Outra consideração é admitir que os níveis de energia associados aos orbitais mais internos do átomo são bem localizados, ou seja, para um átomo na origem, se a função de onda  $\psi_n$  está associada ao nível interno da Hamiltoniana  $H_{at}$

$$H_{at}\psi_n(\mathbf{r}) = E_n\psi_n(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

isso é equivalente a exigir que  $\psi_n(\mathbf{r})$  tenda a zero quando o módulo do vetor de posição se aproximar de um dado valor da ordem da constante de rede. Por simplicidade, vamos nos referir a esse valor como sendo a faixa de  $\psi_n(\mathbf{r})$ . Nessa região, essa função de onda será uma ótima aproximação a uma função de onda da Hamiltoniana do cristal periódico completo, com autovalor  $E_n$ . Partindo disso, as funções  $\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  também devem ser uma ótima aproximação<sup>11</sup>, para todo  $\mathbf{R}$  associado à rede de Bravais, visto que a Hamiltoniana cristalina deve seguir a periodicidade da rede.

Para realizar os cálculos para as correções necessárias sobre as funções de onda, definimos a Hamiltoniana cristalina da seguinte forma

$$H = H_{at} + \Delta U(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

em que  $\Delta U(\mathbf{r})$  carrega todas as correções necessárias para reproduzir o potencial periódico completo do cristal. Como  $\psi_n(\mathbf{r})$  satisfaz a equação (2.20), a mesma função de onda também deverá satisfazer a equação (2.21), desde que  $\Delta U(\mathbf{r})$  tenda a zero em qualquer ponto que  $\psi_n(\mathbf{r})$  seja apreciável.

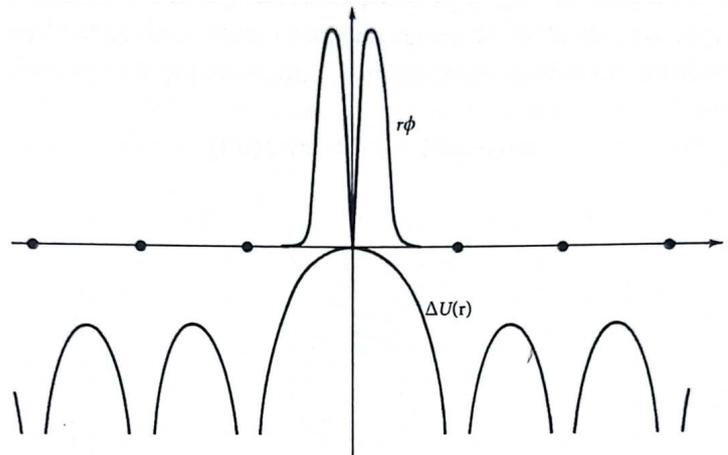


Figura 19 – Comportamento da função  $\Delta U(\mathbf{r})$  perante a um autoestado da Hamiltoniana de um átomo isolado.

Fonte: Imagem adaptada de (4).

Tomando a afirmação acima como verdade, em um cristal com  $N$  sítios, devemos esperar que cada função de onda associada a um determinado nível atômico  $n$  produza

<sup>11</sup>Isso é análogo a dizer que esse comportamento se repete em todos os sítios da rede de Bravais.

um número de estados da forma  $\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  igual ao número de sítios  $\mathbf{R}$  na rede. Para encontrar autoestados que descrevam o cristal completo, devemos propor uma combinação linear desses  $N$  autoestados de átomos isolados que satisfaça o teorema de Bloch (equação (2.19)), ou seja

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.22)$$

com  $\mathbf{k}$  percorrendo todos os  $N$  valores presentes na primeira zona de Brillouin. Assim, cada nível do cristal é formado pela combinação linear das funções de onda associadas a esse dado nível atômico em cada átomo posicionado em um sítio da rede. Como exemplo, o nível  $s$  no cristal pode ser descrito como uma combinação linear do nível atômico  $s$  de cada átomo presente em um sítio da rede. Podemos mostrar que a equação (2.22) satisfaz a condição de periodicidade da rede imposta pelo teorema de Bloch

$$\begin{aligned} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} \psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}' - \mathbf{R})} \psi_n(\mathbf{r} - (\mathbf{R}' - \mathbf{R})) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{T}) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.23)$$

Com isso, temos funções onda que satisfazem a condição sobre a dependência de  $\mathbf{k}$  imposta pelo teorema de Bloch. Porém, devemos observar que tais funções de onda não possuem qualquer informação sobre os níveis do cristal<sup>12</sup>, visto que assumimos a correção da hamiltoniana como sendo nula. Para uma solução que se aproxime do comportamento real do sólido, devemos considerar a contribuição de  $\Delta U(\mathbf{r})$ , mesmo que essa seja pequena. Para preservar o teorema de Bloch e portando a forma da equação (2.22), podemos propor soluções do tipo

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.24)$$

em que  $\phi(\mathbf{r})$  é uma função a ser calculada. Com isso,  $\Psi(\mathbf{r})$  satisfaz a equação (2.21) mesmo que  $\Delta U(\mathbf{r})$  não seja nulo. Mesmo que não seja nulo, se o produto  $\Delta U(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r})$  for suficientemente pequeno, de tal forma que seja plausível esperar que a função  $\phi(\mathbf{r})$  se comporte aproximadamente como a função de onda atômica  $\psi_n(\mathbf{r})$ . Com isso, buscamos funções  $\phi(\mathbf{r})$  que possam ser expandidas em algumas poucas funções de onda atômicas, ou seja

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_n b_n(\mathbf{k}) \psi_n(\mathbf{r}). \quad (2.25)$$

Aplicando a Hamiltoniana do cristal completo sobre  $\Psi(\mathbf{r})$ , obtemos a equação de Schrödinger para o cristal

$$H\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = (H_{at} + \Delta U(\mathbf{r}))\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}). \quad (2.26)$$

---

<sup>12</sup>Dessa forma, estamos descrevendo apenas um arranjo periódico de átomos independentes, sem qualquer interação entre si.

Multiplicando a equação (2.26) pelo complexo conjugado da função de onda atômica  $\psi_n$  e integrando sobre todo o espaço

$$\int \psi_m^*(\mathbf{r})H\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})d^3r = \int \psi_m^*(\mathbf{r})(H_{at} + \Delta U(\mathbf{r}))\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})d^3r = \int \psi_m^*(\mathbf{r})\varepsilon(\mathbf{k})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})d^3r. \quad (2.27)$$

Utilizando a equação de autovalor do átomo isolado (equação (2.20))

$$\int \psi_m^*(\mathbf{r})H_{at}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})d^3r = \int (H_{at}\psi_m(\mathbf{r}))^*\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})d^3r = E_m \int \psi_m^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})d^3r. \quad (2.28)$$

Substituindo esse resultado na equação (2.27) e organizando os termos, encontramos que

$$\int \psi_m^*(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})d^3r = (\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m) \int \psi_m^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})d^3r. \quad (2.29)$$

Utilizando as expressões para  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  e  $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  na equação (2.29) temos (10)

$$\begin{aligned} (\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m) \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{R}} \sum_n b_n(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3r = \\ \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{R}} \sum_n b_n(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3r \end{aligned} \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} (\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m) \sum_n \left[ \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) d^3r + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d^3r \right] b_n(\mathbf{k}) = \\ \sum_n \left[ \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) d^3r + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d^3r \right] b_n(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (2.31)$$

Dada a ortogonalidade das funções de onda atômicas

$$\int \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) d^3r = \delta_{mn} \quad (2.32)$$

obtemos uma equação de autovalor que pode determinar os coeficientes  $b_n(\mathbf{k})$  e as energias  $\varepsilon(\mathbf{k})$  associadas aos autoestados do cristal

$$\begin{aligned} (\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m) b_m(\mathbf{k}) = (E_m - \varepsilon(\mathbf{k})) \sum_n \left( \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3r \right) b_n(\mathbf{k}) \\ + \sum_n \left( \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3r \right) b_n(\mathbf{k}) \\ + \sum_n \left( \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) d^3r \right) b_n(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (2.33)$$

Definindo os seguintes elementos de matriz (11)

$$\beta_{mn} := \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.34)$$

$$\gamma_{mn}(\mathbf{R}) := \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3r \quad (2.35)$$

$$\alpha_{mn}(\mathbf{R}) := \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3r \quad (2.36)$$

em que  $\beta_{mn}$  representa a variação na energia atômica devido a átomos vizinhos no cristal,  $\gamma_{mn}(\mathbf{R})$  representa a energia de ligação entre átomos vizinhos e  $\alpha_{mn}(\mathbf{R})$  representa a superposição entre dois orbitais. Com isso, podemos reescrever a equação (2.33) como

$$\begin{aligned} (\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m) \left[ b_m(\mathbf{k}) + \sum_n \left( \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \alpha_{mn}(\mathbf{R}) \right) b_n(\mathbf{k}) \right] \\ - \sum_n \left[ \left( \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \gamma_{mn}(\mathbf{R}) \right) + \beta_{mn} \right] b_n(\mathbf{k}) = 0. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Assumindo que as funções de onda atômicas são bem localizadas, devemos esperar que duas primeiras integrais à direita na equação (2.33) sejam muito pequenas, visto que contêm o produto de funções de onda atômicas localizadas em diferentes sítios da rede. Também é válido admitir que o último termo à direita seja pequeno, uma vez que partimos da suposição que o produto  $\Delta U(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r})$  fosse pequeno<sup>13</sup>. Com isso, podemos assumir que o produto  $(\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m)b_m$  será sempre pequeno, logo, o coeficiente  $b_m(\mathbf{k})$  deve ser pequeno sempre que a diferença entre a energia do nível do cristal e a do nível atômico for grande (e vice-versa). Ou seja, a energia  $\varepsilon(\mathbf{k})$  de um dado nível do cristal atômico deve estar próxima da energia de um nível atômico  $\mu$ <sup>14</sup>, e todos os coeficientes  $b_m(\mathbf{k})$  devem ser pequenos, exceto aqueles que são associados ao nível com essa energia, ou níveis no caso degenerado, ou seja:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \approx E_\mu, \quad b_m(\mathbf{k}) \approx 0 \text{ exceto quando } E_m \approx E_\mu \quad (2.38)$$

Utilizando esse resultado, podemos estimar o comportamento dos termos à direita da equação (2.33) ou (2.37), visto que, apenas níveis atômicos degenerados ou com energias muito próximos a  $E_\mu$  possuem um coeficiente  $b_m(\mathbf{k})$  apreciável. Por exemplo, se  $\mu = s$ , teremos um caso não degenerado, com  $m, n = s$ , logo, partindo da equação (2.37), temos

$$\left[ (\varepsilon(\mathbf{k}) - E_s) \left( 1 + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \alpha_{ss}(\mathbf{R}) \right) - \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \gamma_{ss}(\mathbf{R}) - \beta_{ss} \right] b_s(\mathbf{k}) = 0 \quad (2.39)$$

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = E_s + \frac{\beta_{ss} + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \gamma_{ss}(\mathbf{R})}{1 + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \alpha_{ss}(\mathbf{R})}. \quad (2.40)$$

Caso  $\mu = p$ , a expressão presente em (2.37) resultaria em um conjunto de três equações, dado o fato que nível atômico  $p$  é triplamente degenerado, ou seja,  $m, n =$

<sup>13</sup>Ou seja, a partir do momento que a correção  $\Delta U(\mathbf{r})$  se torna apreciável, a função de onda atômica  $\psi_n(\mathbf{r})$  passa a ser pequena, visto que a mesma é apreciável apenas em regiões próximas ao sítio

<sup>14</sup>Por exemplo,  $\mu = s, p, d$ , etc.

$\{p_x, p_y, p_z\}$ . Logo, partindo da equação (2.37), temos

$$\begin{aligned} (\varepsilon(\mathbf{k}) - E_p) \left[ b_{p_x}(\mathbf{k}) + \sum_{n=p_x, p_y, p_z} \bar{\alpha}_{p_x n}(\mathbf{R}) b_n(\mathbf{k}) \right] - \sum_{n=p_x, p_y, p_z} \eta_{p_x n}(\mathbf{R}) b_n(\mathbf{k}) &= 0, \\ (\varepsilon(\mathbf{k}) - E_p) \left[ b_{p_y}(\mathbf{k}) + \sum_{n=p_x, p_y, p_z} \bar{\alpha}_{p_y n}(\mathbf{R}) b_n(\mathbf{k}) \right] - \sum_{n=p_x, p_y, p_z} \eta_{p_y n}(\mathbf{R}) b_n(\mathbf{k}) &= 0, \\ (\varepsilon(\mathbf{k}) - E_p) \left[ b_{p_z}(\mathbf{k}) + \sum_{n=p_x, p_y, p_z} \bar{\alpha}_{p_z n}(\mathbf{R}) b_n(\mathbf{k}) \right] - \sum_{n=p_x, p_y, p_z} \eta_{p_z n}(\mathbf{R}) b_n(\mathbf{k}) &= 0. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Os autovalores  $\varepsilon(\mathbf{k})$ , são obtidos através da solução de um problema secular 3 x 3 da forma

$$\begin{vmatrix} (\varepsilon - E_p)(1 + \bar{\alpha}_{p_x p_x}) - \eta_{p_x p_x} & (\varepsilon - E_p)\bar{\alpha}_{p_x p_y} - \eta_{p_x p_y} & (\varepsilon - E_p)\bar{\alpha}_{p_x p_z} - \eta_{p_x p_z} \\ (\varepsilon - E_p)\bar{\alpha}_{p_y p_x} - \eta_{p_y p_x} & (\varepsilon - E_p)(1 + \bar{\alpha}_{p_y p_y}) - \eta_{p_y p_y} & (\varepsilon - E_p)\bar{\alpha}_{p_y p_z} - \eta_{p_y p_z} \\ (\varepsilon - E_p)\bar{\alpha}_{p_z p_x} - \eta_{p_z p_x} & (\varepsilon - E_p)\bar{\alpha}_{p_z p_y} - \eta_{p_z p_y} & (\varepsilon - E_p)(1 + \bar{\alpha}_{p_z p_z}) - \eta_{p_z p_z} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.42)$$

em que

$$\bar{\alpha}_{mn}(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \alpha_{mn}(\mathbf{R}) \quad \text{e} \quad \eta_{mn}(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \gamma_{mn}(\mathbf{R}) - \beta_{mn}. \quad (2.43)$$

Ainda podemos encontrar configurações mais diversas, como níveis de valência híbridos como, por exemplo,  $sp$ , que levariam a um problema secular 4 x 4, pois temos a degenerescência tripla do nível atômico  $p$  somada a contribuição do nível  $s$ .

De forma geral, as funções de onda atômicas possuem uma faixa de extensão espacial muito pequena, fazendo com que apenas os termos associados aos primeiros vizinhos sejam considerados nos somatórios sobre sítios da rede. Por exemplo, para uma rede cúbica, os primeiros vizinhos ao sítio posicionado na origem seriam

$$\mathbf{R} = a(\pm 1, 0, 0), a(0, \pm 1, 0), a(0, 0, \pm 1). \quad (2.44)$$

## 2.4 O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS

Para o caso mais simples, o átomo de hidrogênio, conseguimos encontrar de forma analítica as soluções para a equação de Schrödinger, sem a necessidade de qualquer aproximação. Porém, em sistemas complexos, como átomos multieletrônicos ou sistemas compostos por diversos núcleos, encontrar a função de onda que descreve esse tipo de sistema se torna uma tarefa impossível de ser realizada analiticamente.

Para um sistema com muitos elétrons e núcleos, a função de onda passa a ser denominada função de onda de muitos corpos, que depende da posição de cada elétron e núcleo que compõe o sistema. Para  $N$  elétrons com coordenadas  $\mathbf{r}_i$  e  $M$  núcleos com coordenadas  $\mathbf{R}_j$ , a função de onda de muitos corpos é dada por

$$\Psi_{MB} = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (2.45)$$

Nesse sistema, a Hamiltoniana completa deve conter todas as interações e contribuições possíveis, tanto para os núcleos quanto para os elétrons. Portanto, devemos esperar que ela seja da forma

$$H_{MB} = [T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}] \quad (2.46)$$

em que  $T_e$  e  $T_n$  descrevem a energia cinética dos elétrons e núcleos respectivamente,  $V_{ee}$  a interação entre elétrons,  $V_{nn}$  a interação entre núcleos e  $V_{en}$  a interação entre elétrons e núcleos. Logo, a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de muitos corpos é dada por

$$H_{MB}\Psi_{MB} = [T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}]\Psi_{MB} = E_{total}\Psi_{MB}. \quad (2.47)$$

A equação (2.47) possui todas as contribuições e interações necessárias para descrever a maioria dos sistemas em estado de equilíbrio. Porém, mesmo através de cálculos numéricos, a tarefa de obter as soluções dessa equação é extremamente difícil e custosa, sendo até impossível em muitos casos. Com isso, fez-se necessária a busca por aproximações capazes de simplificar os cálculos para de sistemas como esse.

#### 2.4.1 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Uma primeira observação a ser feita perante o sistema é a relação de massas e a escala de tempo associada à dinâmica de elétrons e núcleos. A razão entre a massa do elétron e do núcleo é de cerca de 1:1837, portanto, é válido propor que a velocidade de movimento do núcleo será muito menor que a velocidade do elétron. Logo, caso ocorra um movimento<sup>15</sup> suave do núcleo, devemos esperar que a nuvem eletrônica seja capaz de se reorganizar em torno do núcleo quase que instantaneamente, sendo quase que impossível estimar a influência do movimento do núcleo sobre a nuvem eletrônica. Baseando-se nessa ideia, em 1927, M. Born e R. Oppenheimer (12) demonstraram que, a partir dessas considerações, seria possível desacoplar a parcela nuclear da eletrônica na função de onda de muitos corpos, ou seja

$$\Psi_{MB} \approx \phi(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{R}) \quad (2.48)$$

em que  $\phi(\mathbf{r})$  é a função de onda associada à dinâmica dos elétrons e  $\Phi(\mathbf{R})$  é a função de onda associada à dinâmica dos núcleos. Com essa aproximação, podemos separar a equação (2.47) em duas partes, uma para os elétrons e outra para os núcleos, ou seja

$$[T_e + V_{ee} + V_{en}]\phi(\mathbf{r}) = E_e\phi(\mathbf{r}) \quad (2.49)$$

$$[T_n + V_{nn}]\Phi(\mathbf{R}) = E_n\Phi(\mathbf{R}) \quad (2.50)$$

de tal forma que

$$E_{total} = E_e + E_n. \quad (2.51)$$

---

<sup>15</sup>Aqui, estamos considerando apenas casos não relativísticos.

Mesmo que o problema tenha assumido uma forma simplificada, ainda existem grandes problemas para solucionar a equação eletrônica, visto que, as interações entre vários elétrons é extremamente difícil de ser descrita. Para contornar esse problema, foram desenvolvidas diversas abordagens para encontrar soluções da parcela eletrônica do problema de muitos corpos, sendo uma delas a teoria do funcional da densidade, que será abordada a seguir.

## 2.5 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE - DFT

A teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory - DFT*) é uma das mais utilizadas em simulações de sistemas em seu estado fundamental. Uma de suas grandes vantagens é de descrever as propriedades do sistema como funcionais da densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$ , que depende apenas de três coordenadas espaciais, independente do número de elétrons presentes no sistema estudado, diferente de teorias baseadas na função de onda do sistema, que por sua vez, para descrever as propriedades eletrônicas necessita de três coordenadas espaciais mais uma coordenada de spin para cada um dos  $N$  elétrons presentes no sistema. O início de sua idealização se deu por meio de trabalhos realizados por L. Thomas e E. Fermi em 1928, porém, apenas cerca de 35 anos depois adquiriu a forma que conhecemos atualmente, após a publicação dos trabalhos de P. Hohenberg e W. Kohn em 1964 e W. Kohn e Lu J. Sham em 1965 (13, 14).

Nessa seção, buscamos apresentar de forma simples e direta os principais conceitos que formam a base da teoria do funcional da densidade, para assim ser possível a introdução do método utilizado neste trabalho, o DFTB.

### 2.5.1 OS TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

A teoria do funcional da densidade teve sua grande difusão no meio científico após a publicação de dois teoremas que garantiam a validade do uso de um funcional direto da densidade eletrônica do sistema em seu estado fundamental para o cálculo da energia desse estado. Isso possibilitou a quebra na dependência direta da função de onda completa do sistema para a obtenção da energia do sistema. Tais teoremas foram publicados por Pierre Hohenberg e Walter Kohn em 1964 (13). Sua formulação é baseada em um sistema qualquer constituído por elétrons se movendo sobre a influência de um certo potencial externo. Os teoremas são<sup>16</sup>:

- (i) O potencial externo presenciado pelos elétrons, e, portanto, a energia total associada ao sistema são funcionais únicos da densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$ ;

---

<sup>16</sup>Aqui, apenas enunciaremos os teoremas juntamente com alguns comentários. Demonstrações podem ser encontradas em (13, 15, 2).

- (ii) O funcional que descreve a energia total do sistema fornece o verdadeiro mínimo de energia se e somente se a densidade eletrônica utilizada for a mesma que descreve o sistema em seu estado fundamental de menor energia.

O primeiro teorema garante que a densidade eletrônica carrega consigo toda a informação necessária para descrever o sistema e suas propriedades de interesse, porém, nada garante sobre essa ser de fato a densidade associada ao estado fundamental do sistema. Isso é corrigido pelo segundo teorema, em que o mínimo global de energia do sistema é garantia de que a densidade eletrônica de fato representa o estado fundamental do mesmo.

### 2.5.2 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Os teoremas de Hohenberg-Kohn pavimentaram o caminho para o surgimento de uma teoria baseada na densidade eletrônica do sistema de estudo. Porém, ainda era necessário desenvolver uma maneira de escrever os operadores em função da densidade eletrônica. Esse problema foi resolvido no ano seguinte a publicação dos teoremas, por W. Kohn e Lu J. Sham (14), no qual foi proposto sistema de elétrons não interagentes cuja densidade eletrônica coincide com a do sistema de elétrons interagentes<sup>17</sup>. Para o cálculo da densidade eletrônica, foi proposto um esquema autoconsistente que utiliza um sistema de elétrons não interagentes capaz de reproduzir a mesma densidade eletrônica do sistema original, ou seja

$$n'(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.52)$$

em que  $n'(\mathbf{r})$  é a densidade eletrônica do sistema com elétrons não interagentes e  $n(\mathbf{r})$  representa a densidade eletrônica do sistema original com todas as interações presentes.

Pelo primeiro teorema, a energia total do sistema<sup>18</sup> pode ser escrita como um funcional da densidade, ou seja

$$E[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] + E_{ext}[n(\mathbf{r})] + E_{ee}[n(\mathbf{r})] \quad (2.53)$$

em que  $T_e$  é a energia cinética,  $E_{ee}$  a energia de interação entre elétrons e  $E_{ext}$  a energia de interação entre elétron-núcleo. Podemos supor que a energia cinética e a energia de interação entre elétrons possam ser divididas em duas partes, da seguinte forma

$$\begin{aligned} T_e[n(\mathbf{r})] &= T_s[n(\mathbf{r})] + U_c[n(\mathbf{r})] \\ E_{ee}[n(\mathbf{r})] &= E_H[n(\mathbf{r})] + U_x[n(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.54)$$

<sup>17</sup>Aqui, apresentaremos apenas alguns passos, sem uma dedução completa de equação. O objetivo principal é discutir as principais ideias de método. Uma dedução completa da equação pode ser encontrada em (14, 15, 2).

<sup>18</sup>Para uma descrição de um sistema contendo mais de um núcleo, a energia de repulsão nuclear deve ser incluída, porém é direto concluir que a mesma não deve ser um funcional da densidade eletrônica.

em que  $T_s$  representa a energia cinética associada a partículas não interagentes,  $E_H$  a energia associada à interação coulombiana entre elétrons (denominada energia de Hartree),  $U_c$  e  $U_x$  que representam os termos de energia de troca e energia de correlação entre elétrons, respectivamente. Definindo a energia de troca e correlação como

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = U_x[n(\mathbf{r})] + U_c[n(\mathbf{r})] \quad (2.55)$$

podemos expressar a energia total do sistema como

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_{ext}[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.56)$$

Com a utilização dos multiplicadores de Lagrange  $\varepsilon_i$ , é possível obter as equações de Kohn-Sham que descrevem os elétrons não interagentes

$$H\phi_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\mathbf{r}) + v_{eff}^{KS}\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.57)$$

em que  $\phi_i$  e  $\varepsilon_i$  são respectivamente as autofunções e autovalores de Kohn-Sham e  $v_{eff}(\mathbf{r})$  é o potencial efetivo presenciado pelo elétron, dado por

$$v_{eff}^{KS} = v_{ext}[n(\mathbf{r})] + v_H[n(\mathbf{r})] + v_{xc}[n(\mathbf{r})] = v_{ext}[n(\mathbf{r})] + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.58)$$

com  $v_{ext}$  representando o potencial responsável pela interação elétron-núcleo,  $v_H$  a repulsão Coulombiana entre elétrons e  $v_{xc}$  os efeitos quânticos de troca e correlação entre elétrons.

As equações de Kohn-Sham tornam possível o cálculo da densidade eletrônica que descreve o estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes a partir da densidade eletrônica de um sistema de elétrons independentes sobre a ação de um potencial efetivo  $v_{eff}(\mathbf{r})$ . Porém, o funcional de troca e correlação, que carrega consigo todos os efeitos de interação entre elétrons, não possui uma forma analítica exata, logo, o cálculo da energia total requer algum tipo de aproximação para esse termo. Algumas aproximações utilizadas atualmente são: aproximação da densidade local (*Local Density Approximation - LDA*); aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation - GGA*); Funcionais híbridos<sup>19</sup> como B3LYP, PBE0, etc.

Por fim, para a solução da equação (2.57) devemos propor inicialmente formas aproximadas das autofunções de Kohn-Sham  $\phi_i(\mathbf{r})$ , visto que o potencial efetivo  $v_{eff}^{KS}(\mathbf{r})$  depende da densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  que por sua vez depende das autofunções  $\phi_i(\mathbf{r})$ . Logo, as equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas mediante um processo autoconsistente como mostra o fluxograma presente na figura 20.

---

<sup>19</sup>São compostos por aproximação para a energia de troca e correlação que utilizam uma porção exata da energia de correlação que pode ser obtida através da teoria de Hartree-Fock, e as demais porções de cálculos *ab initio* ou dados empíricos.

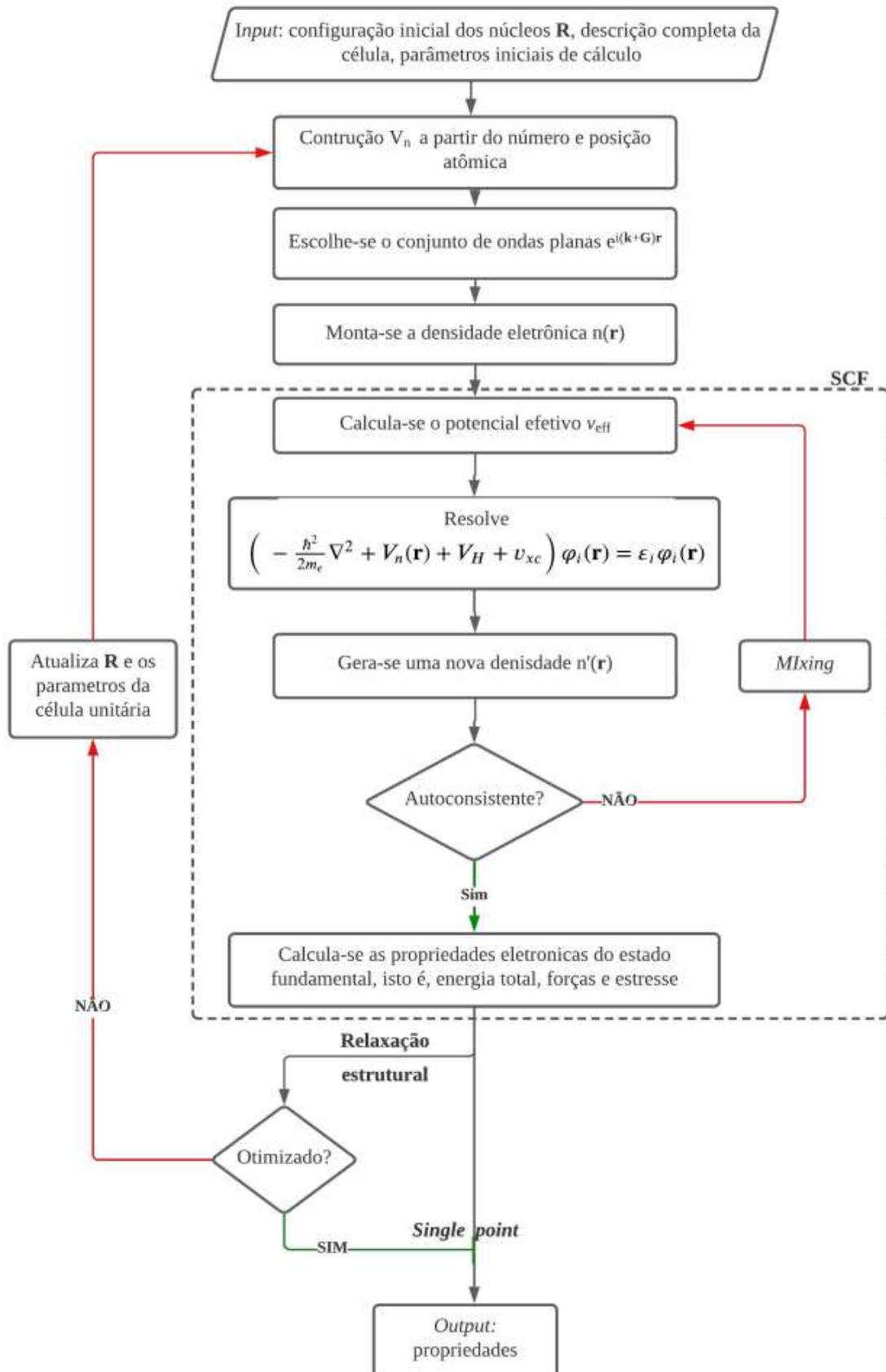


Figura 20 – Fluxograma do processo realizado por um cálculo de otimização utilizando DFT.

Fonte: Imagem adaptada de (2).

## 2.6 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE BASEADA EM *TIGHT BINDING* - DFTB

O método DFTB é uma aproximação da teoria do funcional da densidade que utiliza da aproximação de *tight binding* para descrever o sistema de estudo. A aproximação original (16) limita as interações consideradas pelo sistema a apenas um conjunto de interações de dois centros, sem qualquer implementação de um autoconsistente. Durante a década de 90 (17), a expansão de segunda ordem da energia do método DFT permitiu a introdução de um tratamento autoconsistente para as populações de Mulliken (18, 10, 8) dos átomos do sistema, aumentando assim a precisão do método.

Nessa seção, buscamos apresentar uma construção simples do método DFTB com o equilíbrio autoconsistente de cargas, que por sua vez foi o método utilizado<sup>20</sup> para a realização do estudo apresentado neste trabalho.

Seguindo a notação utilizada em (10), as equações são formuladas com as constantes fundamentais  $\hbar^2/m_e = 4\pi\varepsilon_0 = e = 1$ . Com isso, qualquer medida de comprimento é um múltiplo do raio de Bohr e a energia é dada em Hartree<sup>21</sup>.  $\phi_a$  representam estados eletrônicos do sistema e  $\phi_\mu$  representam estados eletrônicos associados à base de funções de onda atômicas da aproximação de *tight binding*. Letras gregas como  $\mu, \nu$  representam orbitais atômicos e índices convencionais como  $i, j$  representam átomos. Logo, ao escrever  $\mu \in i$  queremos nos referir ao nível  $\mu$  que pertence ao átomo  $i$ .

### 2.6.1 EXPANSÃO DA ENERGIA TOTAL

A energia total associada a um sistema de vários núcleos e elétrons interagentes é dada por

$$E = T + E_{ext} + E_{ee} + E_{nn} \quad (2.59)$$

em que  $T$  representa a energia cinética do sistema;  $E_{ext}$  a energia resultante de interações externas com os elétrons, incluindo a interação elétron-núcleo;  $E_{ee}$  a energia associada a interação entre elétrons e  $E_{nn}$  a energia de interação entre os núcleos. No DFT, a energia é um funcional da densidade eletrônica do sistema, logo, substituindo as equações (2.56) e (2.57) em (2.59), temos

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_a f_a \int \psi_a^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \right) \psi_a(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.60)$$

$$+ E_{xc}[n(\mathbf{r})] + E_{nn}$$

em que  $f_a \in [0, 2]$  é a ocupação do estado  $\psi_a$  com energia  $\varepsilon_a$ . Até esse ponto, a expressão é exata, sem qualquer tipo de aproximação. Agora, seja um sistema idealizado, composto

<sup>20</sup>Inicialmente, nosso objetivo seria utilizar o potencial reativo REAXFF (19) para realizar o estudo. Porém, como apresentado no apêndice **A.2**, complicações relacionadas a parametrização utilizada pelo método levaram a substituição do mesmo pelo DFTB.

<sup>21</sup>Raio de Bohr ( $a_b$ ) = 0,5292 Å; Hartree (Ha) = 27,2114 eV.

por átomos livres e neutros, de tal forma que sua densidade eletrônica  $n_0(\mathbf{r})$  seja constante, ou seja, sem troca de cargas. Essa não é a densidade eletrônica do estado fundamental, portanto, conforme o segundo teorema de Hohenberg-Kohn, ela não minimiza o funcional  $E[n_0(\mathbf{r})]$ . Porém, ela é próxima de uma densidade que de fato representa o estado fundamental do sistema, ou seja

$$n_{min}(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}) \quad (2.61)$$

sendo necessário que a flutuação  $\delta n(\mathbf{r})$  seja pequena. Expandindo a equação (2.60) até termos de segunda ordem em  $\delta n(\mathbf{r})$ , temos (10)

$$\begin{aligned} E[n_0(\mathbf{r}), \delta n(\mathbf{r})] &\approx \sum_a f_a \int \psi_a^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}[n_0(\mathbf{r})] + v_H[n_0(\mathbf{r})] + v_{xc}[n_0(\mathbf{r})] \right) \psi_a(\mathbf{r}) d^3r \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \right) \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') d^3r' d^3r \\ &- \frac{1}{2} \int v_H[n_0(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d^3r - \int v_{xc}[n_0(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d^3r + E_{xc}[n_0(\mathbf{r})] + E_{nn}. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Definindo as seguintes energias

$$\begin{aligned} E_{bs}[n_0(\mathbf{r})] &= \sum_a f_a \int \psi_a^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}[n_0(\mathbf{r})] + v_H[n_0(\mathbf{r})] + v_{xc}[n_0(\mathbf{r})] \right) \psi_a(\mathbf{r}) d^3r \\ &= \sum_a f_a \int \psi_a^*(\mathbf{r}) H[n_0(\mathbf{r})] \psi_a(\mathbf{r}) d^3r = \sum_a f_a \int \psi_a^*(\mathbf{r}) H^0 \psi_a(\mathbf{r}) d^3r \end{aligned} \quad (2.63)$$

$$\begin{aligned} E_{rep}[n_0(\mathbf{r})] &= -\frac{1}{2} \int v_H[n_0(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d^3r - \int v_{xc}[n_0(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d^3r \\ &+ E_{xc}[n_0(\mathbf{r})] + E_{nn} \end{aligned} \quad (2.64)$$

$$E_{Coulomb}[\delta n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \right) \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') d^3r' d^3r \quad (2.65)$$

temos

$$E[n_0(\mathbf{r}), \delta n(\mathbf{r})] \approx E_{bs}[n_0(\mathbf{r})] + E_{rep}[n_0(\mathbf{r})] + E_{Coulomb}[\delta n(\mathbf{r})] \quad (2.66)$$

em que  $E_{bs}[n_0(\mathbf{r})]$  representa a energia associada à estrutura de bandas ou níveis eletrônicos do sistema,  $E_{rep}[n_0(\mathbf{r})]$  é denominada energia repulsiva pelo fato de conter o termo de repulsão entre núcleos e  $E_{Coulomb}[\delta n(\mathbf{r})]$  representa a energia devido às flutuações de cargas no sistema geradas por interações coulombianas e também contribuições da energia de troca e correlação.

Para formular a expressão de energia para o DFTB, devemos analisar separadamente as aproximações necessárias para cada um dos termos de energia.

## 2.6.2 ENERGIA REPULSIVA

O termo de energia repulsiva definido na equação (2.64) também contém a energia de troca e correlação, que não possui uma forma analítica exata, como vimos anteriormente.

Com isso, é válido propor que energia de repulsão seja tratada de forma equivalente à energia de troca e correlação no DFT, ou seja, devemos buscar aproximações simples para representá-la.

Para introduzir a aproximação a ser utilizada, podemos analisar o termo associado à energia de Hartree

$$\frac{1}{2} \int v_H[n_0(\mathbf{r})]n_0(\mathbf{r})d^3r = \frac{1}{2} \int \int \frac{n_0(\mathbf{r}')n_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' d^3r \quad (2.67)$$

considerando que o espaço sobre o qual as integrações estão sendo realizadas seja dividido em volumes que se aproximam dos ocupados por cada átomo, sendo assim possível substituir a integral por uma soma sobre todos os pares de átomos, com os termos sendo dependentes apenas do número atômico e da distância entre cada átomo. Seguindo o mesmo raciocínio para os demais termos presentes na energia repulsiva, podemos propor que

$$E_{rep} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} v_{rep}^{ij}(r_{ij}). \quad (2.68)$$

Ou seja, cada par de átomos tem um potencial de repulsão  $v_{rep}^{ij}(r_{ij})$  associado, que depende apenas dos números atômicos e da distância entre os átomos<sup>22</sup>. Devemos notar que há também contribuições associadas a cada átomo individual, como, por exemplo,  $E_{xc}[n_0(\mathbf{r})]$ , que dependem apenas da densidade eletrônica  $n_0(\mathbf{r})$ , portando, apenas deslocam a energia total por uma constante.

Por fim, caso o sistema de estudo seja um cristal periódico, a energia de repulsão pode ser escrita como

$$E_{rep} = \frac{1}{2} \sum_i^{uc} \sum_{j \neq i}^{uc} \sum_{\mathbf{R}} v_{rep}^{ij}(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}) \quad (2.69)$$

em que o cálculo é realizado por célula unitária, visto que o teorema de Bloch garante que a periodicidade da rede seja conservada.

### 2.6.3 FLUTUAÇÕES DE CARGA

Primeiramente, de forma geral, a energia de um dado átomo pode ser expandida em função das cargas extras ( $\Delta q$ ) presentes no mesmo, ou seja (10)

$$E(\Delta q) \approx E_0 + \left( \frac{\partial E}{\partial \Delta q} \right) \Delta q + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \Delta q^2} \right) \Delta q^2 = E_0 - \chi \Delta q + \frac{1}{2} U \Delta q^2 \quad (2.70)$$

em que as constantes  $\chi$  e  $U$  são dados por<sup>23</sup>

$$\chi \approx \frac{(IE + EA)}{2}, \quad U \approx IE - EA \quad (2.71)$$

<sup>22</sup>Os potenciais  $v_{rep}^{ij}(r_{ij})$  são obtidos através do ajuste a cálculos teóricos robustos como o DFT.

<sup>23</sup>Na literatura,  $U$  é conhecido como parâmetro de Hubbard, comumente utilizado para estipular a dureza do átomo.

com  $IE$  representando a energia de ionização e  $EA$  a afinidade eletrônica.

De forma semelhante à energia repulsiva, podemos considerar que o espaço sobre o qual as integrações estão sendo realizadas seja dividido em volumes  $V_i$ , aproximadamente iguais ao volume ocupado por um dado átomo  $i$ , de tal forma que

$$\sum_i V_i = V \quad \text{e} \quad \int_V d^3r = \sum_i \int_{V_i} d^3r. \quad (2.72)$$

Com isso, podemos estimar que a população eletrônica extra em um dado átomo  $i$  pode ser descrita da seguinte forma

$$\Delta q_i \approx \int_{V_i} \delta n(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.73)$$

e com o uso dessas populações, podemos decompor a flutuação  $\delta n(\mathbf{r})$  na densidade eletrônica em termos de suas contribuições atômicas

$$\delta n(\mathbf{r}) = \sum_i \Delta q_i \delta n_i(\mathbf{r}) \quad (2.74)$$

substituindo (2.72) e (2.74) na equação (2.65), temos

$$E_{Coulomb} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \Delta q_i \Delta q_j \int_{V_i} \int_{V_j} \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \right) \delta n_i(\mathbf{r}) \delta n_j(\mathbf{r}') d^3r' d^3r. \quad (2.75)$$

Com essa equação, temos dois cenários possíveis,  $i = j$  (interações apenas da nuvem eletrônica de um dado átomo) ou  $i \neq j$  (interações entre átomos). Para o primeiro caso, temos a seguinte expressão

$$\frac{1}{2} \Delta q_i^2 \int_{V_i} \int_{V_i} \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \right) \delta n_i(\mathbf{r}) \delta n_i(\mathbf{r}') d^3r' d^3r \quad (2.76)$$

comparando com a equação (2.70), podemos concluir que, para  $i = j$

$$\int_{V_i} \int_{V_i} \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \right) \delta n_i(\mathbf{r}) \delta n_i(\mathbf{r}') d^3r' d^3r = U_i. \quad (2.77)$$

Para  $i \neq j$ , a contribuição da energia de troca e correlação é extremamente pequena, visto que esse termo está associado apenas às flutuações de carga e as interações que contribuem para o termo ocorrem de forma intensa apenas na nuvem eletrônica do átomo, sendo muito fracas a distâncias comparáveis aos comprimentos de ligação, logo a interação é puramente eletrostática entre as populações eletrônicas extras, ou seja

$$\frac{1}{2} \Delta q_i \Delta q_j \int_{V_i} \int_{V_j} \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta n_i(\mathbf{r}) \delta n_j(\mathbf{r}') d^3r' d^3r. \quad (2.78)$$

A função  $\delta n_i(\mathbf{r})$  não possui uma forma analítica exata, porém, assumindo que a mesma obedeça uma simetria esférica, podemos propor um comportamento semelhante a uma função gaussiana (10), de tal forma que

$$\int_{V_i} \int_{V_j} \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta n_i(\mathbf{r}) \delta n_j(\mathbf{r}') d^3r' d^3r = \frac{\text{erf}(C_{ij} r_{ij})}{r_{ij}} \quad (2.79)$$

em que

$$C_{ij} = \sqrt{\frac{4 \ln 2}{1,766} \left( \frac{U_j^2 + U_i^2}{U_i^2 U_j^2} \right)}. \quad (2.80)$$

Portanto, com os resultados obtidos nas equações (2.77) e (2.79), podemos concluir que a equação (2.75) pode ser escrita como (10)

$$E_{Coulomb} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \Delta q_i \Delta q_j \gamma_{ij}(r_{ij}) \quad (2.81)$$

em que

$$\gamma_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} U_i & , \text{ para } i = j \\ \frac{\text{erf}(C_{ij} r_{ij})}{r_{ij}} & , \text{ para } i \neq j \end{cases} \quad (2.82)$$

Por fim, caso o sistema de estudo seja um cristal periódico,  $E_{Coulomb}$  por célula unitária pode ser escrita como

$$E_{Coulomb} = \frac{1}{2} \sum_i^{uc} \sum_j^{uc} \sum_{\mathbf{R}} \Delta q_i \Delta q_j \gamma_{ij}(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}). \quad (2.83)$$

#### 2.6.4 ENERGIA DE BANDAS E DFTB

Até o momento, todos os conceitos apresentados e discutidos foram feitos independentes de qualquer referência à aproximação de *tight binding*, visto que suas construções são de certa forma independentes da descrição de níveis eletrônicos dos átomos presentes no sistema. Porém, para a completa descrição das populações eletrônicas  $\Delta q_i$  e do comportamento da energia de bandas, devemos introduzir a aproximação em nossa descrição.

Primeiramente, como descrito na seção **2.3.2**, ao utilizar a aproximação de *tight binding* estamos considerando apenas os elétrons de valência do sistema, cujas funções de onda associadas requerem correções. Para isso, expandimos os autoestados do sistema em um conjunto mínimo de autoestados atômicos, ou seja,<sup>24</sup>

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.84)$$

de tal forma que os estados eletrônicos do sistema possam ser escritos como

$$\psi_a(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\mu} b_{\mu}^a(\mathbf{k}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mu} b_{\mu}^a(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (2.85)$$

---

<sup>24</sup>Aqui, apresentaremos a construção do método para um sistema periódico infinito. A construção para sistemas finitos e não periódicos é análoga, sendo necessário apenas omitir as condições de periodicidade e a dependência explícita com os pontos  $k$  da rede. Uma descrição completa para esse cenário pode ser encontrada em (10, 8, 9)

Com isso, podemos escrever a energia associada à estrutura de bandas (equação (2.63)) da seguinte forma

$$\begin{aligned} E_{bs} &= \sum_a f_a(\mathbf{k}) \sum_{\mu} \sum_{\nu} \int b_{\mu}^{a*}(\mathbf{k}) \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}, \mathbf{k}) H^0 \phi_{\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) b_{\nu}^a(\mathbf{k}) d^3r \\ &= \sum_a f_a(\mathbf{k}) \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\mathbf{R}''} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}'' - \mathbf{R}')} b_{\mu}^{a*}(\mathbf{k}) b_{\nu}^a(\mathbf{k}) \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}') H^0 \phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}'') d^3r. \end{aligned} \quad (2.86)$$

Realizando algumas mudanças de variáveis e organizando a expressão, temos

$$\begin{aligned} E_{bs} &= \sum_a f_a(\mathbf{k}) \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} b_{\mu}^{a*}(\mathbf{k}) b_{\nu}^a(\mathbf{k}) \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) H^0 \phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3r \\ &= \sum_a f_a(\mathbf{k}) \sum_{\mu} \sum_{\nu} b_{\mu}^{a*}(\mathbf{k}) b_{\nu}^a(\mathbf{k}) H_{\mu\nu}^0(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (2.87)$$

em que

$$H_{\mu\nu}^0(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) H^0 \phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3r. \quad (2.88)$$

O último passo para introduzir a expressão para a energia total do sistema é definir o que de fato são as populações eletrônicas descritas anteriormente ao utilizar a aproximação de *tight binding*. Para isso, podemos imaginar que a carga associada a um átomo seja proporcional à densidade eletrônica na região em que o átomo está localizado, logo, utilizando as equações (2.72) e (2.52)

$$q_i = \sum_a \sum_{\mathbf{k}} f_a(\mathbf{k}) \int_{V_i} |\psi_a(\mathbf{r}, \mathbf{k})|^2 d^3r. \quad (2.89)$$

Utilizando as equações (2.85) e (2.84) temos

$$q_i = \sum_a \sum_{\mathbf{k}} f_a(\mathbf{k}) \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\mathbf{R}''} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}'' - \mathbf{R}')} b_{\mu}^{a*}(\mathbf{k}) b_{\nu}^a(\mathbf{k}) \int_{V_i} \phi_{\mu}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}'') d^3r. \quad (2.90)$$

Realizando algumas mudanças de variáveis e organizando a expressão, temos

$$q_i = \sum_a \sum_{\mathbf{k}} f_a(\mathbf{k}) \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} b_{\mu}^{a*}(\mathbf{k}) b_{\nu}^a(\mathbf{k}) \int_{V_i} \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3r. \quad (2.91)$$

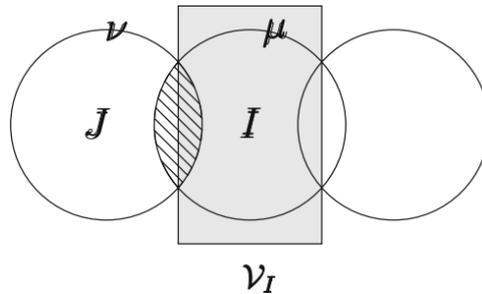


Figura 21 – Ilustração dos volumes arbitrários  $V_i$ , juntamente com uma representação esquemática dos orbitais  $\mu$  e  $\nu$  associados aos átomos  $i$  e  $j$  respectivamente.

Fonte: Imagem adaptada de (10).

Para o caso em que ambos os orbitais  $\mu$  e  $\nu$  não pertencem ao átomo  $i$ , o resultado da integral deve ser muito próximo de zero, visto que ambos os orbitais vão estar fora do volume estipulado. Para o caso em que ambos os orbitais pertençam ao átomo  $i$ , a integral deve ser muito próxima de  $\delta_{\mu\nu}$ . Por fim, para o caso em que  $\mu$  pertence ao átomo  $i$  e  $\nu$  pertença a outro átomo  $j$ , devemos esperar que a ao realizar à integração sobre o volume  $V_i$ , será contabilizado apenas cerca de 50% da superposição dos orbitais  $\mu$  e  $\nu$ , como representado no esboço presente na figura 21. portanto

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int_{V_i} \phi_{\mu}^*(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{R})d^3r \approx \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int_V \phi_{\mu}^*(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{R})d^3r = \frac{1}{2}S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) \quad (2.92)$$

em que

$$S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int_V \phi_{\mu}^*(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{R})d^3r. \quad (2.93)$$

De tal forma que contemple os três cenários possíveis, a equação (2.91) pode ser escrita como

$$q_i = \frac{1}{2} \sum_a \sum_{\mathbf{k}} f_a(\mathbf{k}) \sum_{\mu \in i} \sum_{\nu} \left( b_{\mu}^{a*}(\mathbf{k})b_{\nu}^a(\mathbf{k})S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) + b_{\mu}^a(\mathbf{k})b_{\nu}^{a*}(\mathbf{k})S_{\mu\nu}^*(\mathbf{k}) \right). \quad (2.94)$$

Com isso, a variação na população eletrônica em um dado átomo  $i$  é definida como

$$\Delta q_i = q_i - q_i^0 \quad (2.95)$$

em que  $q_i^0$  é o número de elétrons de valência para um átomo neutro e isolado. Essa formulação é conhecida na literatura como análise da população de Mulliken (18, 10, 8).

Agora, com todos os termos de energia bem definidos, podemos construir a expressão para a da energia total no DFTB (10)

$$E_{DFTB} = \sum_a f_a(\mathbf{k}) \sum_{\mu,\nu} b_{\mu}^{a*}(\mathbf{k})b_{\nu}^a(\mathbf{k})H_{\mu\nu}^0(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{uc} \bar{v}_{rep}^{ij}(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{uc} \Delta q_i \Delta q_j \bar{\gamma}_{ij}(\mathbf{r}_{ij}). \quad (2.96)$$

em que

$$\begin{aligned} \bar{v}_{rep}^{ij}(\mathbf{r}_{ij}) &= \sum_{\mathbf{R}} v_{rep}^{ij}(\mathbf{r}_{ij}-\mathbf{R}) \\ \bar{\gamma}_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) &= \sum_{\mathbf{R}} \gamma_{ij}(\mathbf{r}_{ij}-\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.97)$$

Por fim, utilizando os multiplicadores de Lagrange  $\varepsilon_a$ , obtemos o equivalente das equações de Khon-Sham para o DFTB (10)

$$\sum_{\nu} b_{\nu}^a(\mathbf{k}) [H_{\mu\nu}(\mathbf{k}) - \varepsilon_a(\mathbf{k})S_{\mu\nu}(\mathbf{k})] = 0, \quad \forall a, \mu \quad (2.98)$$

onde

$$H_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = H_{\mu\nu}^0(\mathbf{k}) + \frac{1}{2}S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) \sum_c [\bar{\gamma}_{ic} + \bar{\gamma}_{jc}] \Delta q_c, \quad \mu \in i \text{ e } \nu \in j \quad (2.99)$$

para cada ponto  $k$  em um determinado conjunto de pontos distribuídos na primeira zona de Brillouin. Podemos observar que o potencial eletrostático atuando sobre o átomo  $i$  devido a flutuações de carga é dado por

$$\epsilon = \sum_c \bar{\gamma}_{ic} \Delta q_c \quad (2.100)$$

com isso, temos que

$$h_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\epsilon_i + \epsilon_j), \quad \mu \in i \text{ e } \nu \in j \quad (2.101)$$

logo, podemos escrever a equação (2.99) como

$$H_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = H_{\mu\nu}^0(\mathbf{k}) + h_{\mu\nu}S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) \quad (2.102)$$

ou seja, as flutuações de carga geram uma variação no elemento de matriz da hamiltoniana do sistema proporcional ao potencial eletrostático médio nas redondezas dos orbitais  $\mu$  e  $\nu$ .

De forma semelhante às equações de Khon-Sham no DFT, a equação (2.99) deve ser resolvida de forma autoconsistente, visto que devemos conhecer previamente a flutuação de carga  $\Delta q_i$  para obter os valores de  $h_{\mu\nu}$ ,  $H_{\mu\nu}(\mathbf{k})$  e  $b_\nu^a(\mathbf{k})$  para enfim calcular uma nova flutuação  $\Delta q_i$ , até o momento em que a flutuação  $\Delta q_i$  obtida seja, em um certo limite de precisão, a mesma utilizada como entrada. Na sequência, são calculadas as respectivas forças que atuam em cada átomo para variar sua posição e repetir o processo de autoconsistência de carga, que por sua vez, recebe o nome de SSC (*Self Consistent Charge*)<sup>25 26</sup>. A figura 22 mostra de forma resumida o processo autoconsistente comentado anteriormente.

---

<sup>25</sup>Para obter as expressões relacionadas ao método sem equilíbrio de cargas (non-SCC DFTB), bastaria levar a expansão realizada na equação (2.62) apenas até a primeira ordem na flutuação  $\delta n(\mathbf{r})$  e seguir o processo descrito de forma análoga.

<sup>26</sup>Devemos esperar que seja necessário um número menor de passos para a convergência quando comparado com o DFT. Parte dessa redução está associada à parametrização utilizada para os cálculos que será brevemente comentada na próxima seção.

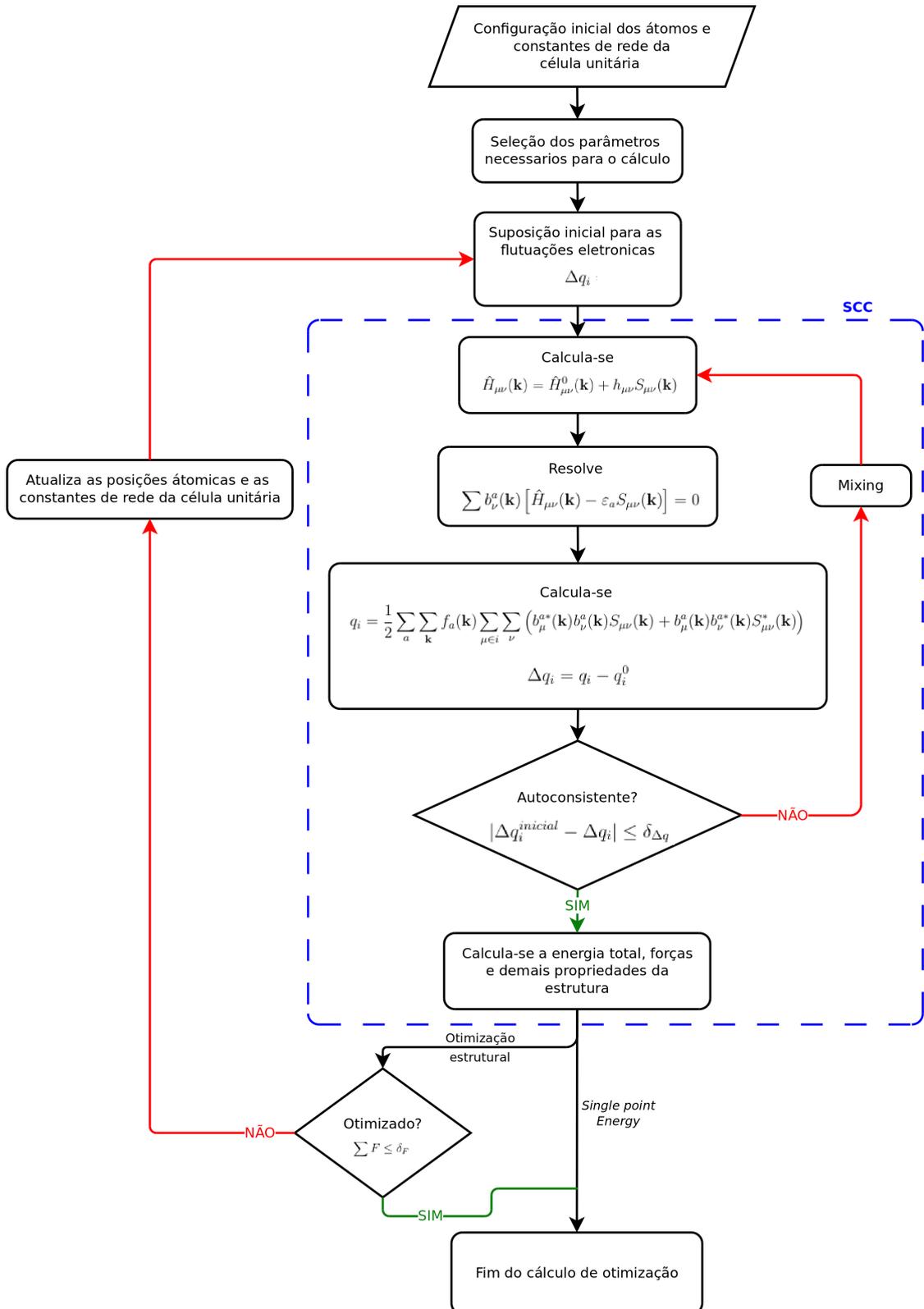


Figura 22 – Fluxograma do processo realizado por um cálculo de otimização utilizando SCC-DFTB.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

### 2.6.5 PARAMETRIZAÇÃO

Diferentemente do DFT, o método DFTB, além de suas aproximações descritas, utiliza um conjunto de parâmetros para a realização dos seus cálculos. Os parâmetros utilizados consistem em duas partes, a primeira contendo as informações necessárias para a descrição da estrutura eletrônica do modelo e a segunda, conta com parâmetros responsáveis por descrever a contribuição referente à energia repulsiva entre dois corpos do sistema, como descrito anteriormente.

Os parâmetros para a descrição da estrutura eletrônica contêm contribuições atômicas e diatômicas para o sistema de estudo, sendo ambas obtidas via cálculos DFT, utilizando as aproximações LDA e GGA para o funcional de troca e correlação. Entre os parâmetros, estão as energias associadas aos autoestados atômicos  $s$ ,  $p$ , etc., obtidas através das equações de Khon-Sham, sendo utilizados para a representação das contribuições atômicas da Hamiltoniana  $H^0$  juntamente com os parâmetros de Hubbard necessários para cálculos com o uso de SCC. Para os termos diatômicos, presentes na Hamiltoniana e também na matriz de superposição  $S$ , a aproximação de dois centros é utilizada, ou seja, são relevantes para os cálculos apenas os primeiros vizinhos do átomo central, além disso, são dependentes da distância entre os átomos. Portanto, são parametrizados apenas para algumas distâncias específicas, de tal forma que, para obter o resultado para distâncias intermediárias, basta realizar um processo de interpolação com os valores presentes nos parâmetros para obter o valor desejado. Note que, com o uso desses parâmetros, não será necessário realizar qualquer integração durante a aplicação do método.

Para a energia repulsiva, os parâmetros são obtidos através do ajuste das equações descritas anteriormente a dados de energia em função do estiramento de certas ligações atômicas ou usando dados associados ao estudo de propriedades de sólidos, obtidos via cálculos DFT. Uma melhor descrição do processo de construção desses parâmetros pode ser encontrada em (10).

Esses parâmetros são disponibilizados em arquivos conhecidos como arquivos de Slater-Koster. Eles são separados em interações entre átomos iguais (X-X, Y-Y)<sup>27</sup> e interações entre átomos diferentes (X-Y, Y-X), sempre organizados aos pares. Por exemplo, supondo um arquivo com parâmetros para os átomos de carbono (C), silício (Si) e hidrogênio (H), teríamos os seguintes arquivos de Slater-Koster: C-C, Si-Si, H-H, H-Si, H-C, Si-H, C-H, C-Si e Si-C. Parametrizações presentes na literatura podem ser encontradas em (20).

---

<sup>27</sup>Esses arquivos possuem parâmetros associados a termos de interações internos da nuvem eletrônica de cada átomo individual.

### 2.6.6 O PROGRAMA DFTB+

Para realizar o estudo, utilizamos o programa DFTB+ (21), que implementa a teoria do funcional da densidade baseada em *tight binding* em ambas as suas formulações non-SCC e SSC DFTB<sup>28</sup>. Além de otimizar as estrutura de sólidos e moléculas via uma grande gama de métodos de minimização, o programa também é capaz de realizar simulações de dinâmica molecular, estados excitados, dentre outros tipos de simulações.

Como comentado anteriormente, o método DFTB não necessita realizar qualquer integração durante a simulação, o que leva a um cálculo com cerca de uma ou duas ordens de magnitude mais rápido que códigos *ab-initio* ou DFT puros.

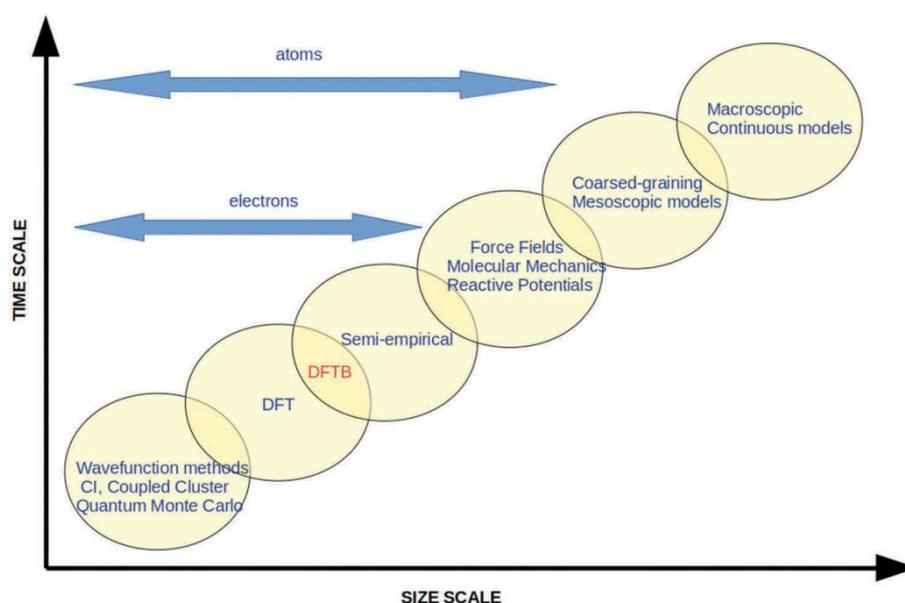


Figura 23 – Escalas de dimensão e tempo dos métodos utilizados para simulações computacionais.

Fonte: Imagem adaptada de (9).

## 2.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CRISTAIS

Com os resultados obtidos utilizando o programa DFTB+ podemos extrair diversas informações sobre propriedades mecânicas associadas as nossas estruturas. Nesse estudo exploramos energia de coesão, energia de superfície, *bulk modulus* e módulo de Young para obter informações sobre a estabilidade e rigidez das estruturas em *bulk* e também de suas respectivas superfícies.

<sup>28</sup>Também implementa formulações como DFTB3, que em resumo leva a expansão realizada na equação (2.62) até a terceira ordem, acarretando correções extras para o método.

### 2.7.1 ENERGIA DE COESÃO

A energia de coesão pode ser utilizada para estimar a estabilidade de uma estrutura, essa por sua vez um fator determinante para a existência da mesma. Para um cristal, a energia de coesão é definida através da diferença entre a energia total do cristal no zero absoluto e a soma das energias dos seus átomos constituintes livres também no zero absoluto. De forma mais direta, a energia de coesão nos fornece a informação do quão é mais favorável a existência desses átomos unidos em um sólido em relação aos mesmos livres em um gás disperso. A energia de coesão pode ser obtida através da seguinte equação (22)

$$E_{coe} = \frac{E(A_n B_m) - (n \times E(A) + m \times E(B))}{m + n} \quad (2.103)$$

em que  $A_n B_m$  representa a estrutura;  $m$  e  $n$  os números de átomos A e B respectivamente;  $E(A_n B_m)$  a energia total da estrutura em *bulk*;  $E(A)$  e  $E(B)$  as energias totais dos átomos isolados A e B, respectivamente.

Como estamos estudando um sistema ligado, podemos afirmar que quanto mais negativa for a energia de coesão, mais estável é a estrutura, ou seja, em módulo, a energia total da estrutura em seu estado sólido é maior que a soma das energias de cada átomo individual.

### 2.7.2 BULK MODULUS

O *bulk modulus* é uma grandeza que quantifica a resistência mecânica de um material em relação à variação do seu volume, ou seja, quanto maior o valor do *bulk modulus*, maior deve ser a pressão aplicada uniformemente sobre o material para gerar uma variação em seu volume. Ele é definido como a taxa de variação da pressão em relação ao volume, ou seja

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (2.104)$$

em que

$$P = -\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (2.105)$$

Essa resistência é uma propriedade intrínseca do material, sendo diretamente dependente da sua composição e distribuição atômica, podendo ser afetada devido a variações nos comprimentos de ligação. Ele é comumente utilizado como um indicador de dureza para sólidos (2).

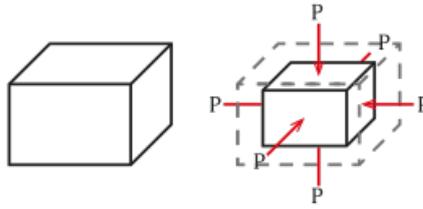


Figura 24 – Compressão uniforme de um material qualquer.

Fonte: Imagem adaptada de (23).

Podemos obter o *bulk modulus* utilizando uma equação de estado (*equation of state - EOS*), em que devemos ajustar os dados obtidos através das simulações a essa EOS. Existem algumas EOS's que são capazes de fornecer informações sobre o *bulk modulus* através de dados da energia total em função do volume do sólido de estudo, como, por exemplo, a equação proposta por Murnaghan (24, 25) e outra por Birch, baseando-se nos trabalhos anteriores de Murnaghan (26). Para este trabalho, utilizaremos a equação de Birch-Murnaghan

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B' + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (2.106)$$

em que  $E_0$  e  $V_0$  representam energia e volume da conformação mais estável da estrutura em *bulk*;  $V$  e  $E$  volume e energia da estrutura fora da sua posição de equilíbrio;  $B$  e  $B'$  *bulk modulus* e sua derivada em relação a pressão, ambos avaliados no estado de equilíbrio.

Para sólidos cristalinos descritos por contantes de redes diferentes entre si, há um conjunto de células unitárias com o mesmo volume, diferente de um sólido cristalino cúbico, que é descrito por uma única constante de rede. Portanto, ao utilizar apenas o volume da célula unitária como parâmetro, somos levados a uma pequena perda de informação, reduzindo assim a precisão do valor encontrado. Porém, esse empecilho é contornado ao realizar inicialmente um processo de otimização estrutural, para assim garantir as constantes de rede corretas para a descrição do sólido.

### 2.7.3 MÓDULO DE YOUNG

O módulo de Young é uma grandeza que quantifica a resistência mecânica de um material em relação ao seu estiramento ou compressão em uma direção específica, sendo também diretamente dependente do arranjo atômico do material. O módulo de Young é definido como a razão entre a tensão aplicada e a deformação relativa no material em uma direção específica, ou seja<sup>29</sup>

$$Y = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (2.107)$$

<sup>29</sup>Na literatura, o módulo de Young é muitas vezes referenciado pela letra  $E$ , porém, visto que a utilizamos diversas vezes para indicar energia, optamos pelo uso de  $Y$ .

em que  $\sigma$  representa a tensão aplicada sobre o material e  $\epsilon$  a deformação relativa, ou seja, a razão entre a variação do comprimento do sólido após a aplicação da tensão ( $\Delta l$ ) e o comprimento do mesmo relaxado ( $l_0$ ), ou seja:

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2.108)$$

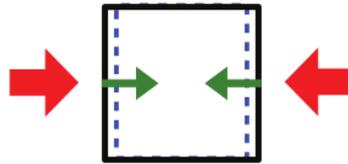


Figura 25 – Compressão linear de um material qualquer.

Fonte: Imagem adaptada de (27).

Para calcular o módulo de Young através dos dados obtidos com o programa DFTB+, é vantajoso deduzir uma expressão que relacione o deslocamento relativo e a energia total da configuração, ou seja, uma equação que se assemelhe a EOS de Birch–Murnaghan, que por sua vez, possa ser utilizada para encontrar o valor de  $Y$  através de um procedimento de ajuste aos dados obtidos durante as simulações.

### 2.7.3.1 DEDUÇÃO DA EXPRESSÃO PARA ENERGIA EM FUNÇÃO DO DESLOCAMENTO RELATIVO

Sabemos que a tensão é definida como a força exercida por unidade de área, logo, podemos reescrever a expressão para  $Y$  como:

$$Y = \frac{F/A}{\Delta l/l_0} = \frac{F l_0}{A \Delta l} \quad (2.109)$$

em que  $F$  é a força responsável pela deformação e  $A$  é a área da superfície perpendicular à direção que a força é aplicada. Resolvendo a expressão para  $F$

$$F = \left( \frac{Y A}{l_0} \right) \Delta l \quad (2.110)$$

Podemos associar a força de deformação à Lei de Hooke, obtendo assim uma relação com a constante elástica  $k$ :

$$F = k \Delta l = \left( \frac{Y A}{l_0} \right) \Delta l. \quad (2.111)$$

Obtemos assim a constante elástica  $k$  em função do módulo de Young

$$k = \frac{Y A}{l_0} \quad (2.112)$$

Sabe-se que a energia potencial elástica associada a uma deformação  $\Delta l$  é dada por

$$E_e(\Delta l) = \frac{1}{2} k \Delta l^2. \quad (2.113)$$

Com a expressão obtida para a contante  $k$  em (2.112) temos

$$E_c(\Delta l) = \frac{1}{2} \left( \frac{YA}{l_0} \right) \Delta l^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{YAl_0^2}{l_0} \right) \left( \frac{\Delta l}{l_0} \right)^2 = \frac{1}{2} (YAl_0) \left( \frac{\Delta l}{l_0} \right)^2 \quad (2.114)$$

Para o sólido cristalino, a energia associada ao estado relaxado, ou seja,  $\Delta l = 0$  é a energia de seu estado de equilíbrio. Com isso, podemos concluir que

$$E(\Delta l) = E_0 + \frac{1}{2} (YAl_0) \left( \frac{\Delta l}{l_0} \right)^2 \quad (2.115)$$

em que  $E_0$  representa a energia do sólido em seu estado de equilíbrio.

## 2.8 PARÂMETROS DE CÁLCULO E MÉTODO ADOTADO PARA A OBTENÇÃO DE DADOS

Como vimos anteriormente, o método DFTB depende de um conjunto de parâmetros para a realização dos cálculos. Para esse estudo, o conjunto de parâmetros escolhido foi o pbc (28), que possui seu foco direcionado a estudo de sistemas em seu estado sólido.

As estruturas foram consideradas otimizadas quando o módulo da força interatômica fosse menor que  $3 \times 10^{-5} \text{ eV\AA}^{-1}$ . Para os cálculos utilizando SCC, a distribuição de cargas foi considerada otimizada quando a diferença na entre dois ciclos fosse menor que  $1 \times 10^{-5}$ . Como será discutido na seção **3.2**, os cálculos utilizando SCC apresentaram um comportamento melhor para o *bulk modulus* quando comparados com resultados resultantes de cálculos DFT presentes na literatura (2). Portanto, utilizamos o método SCC-DFTB para todos os cálculos de otimização estrutural necessários para as novas células unitárias e do módulo de Young.

Para realizar o cálculo do *bulk modulus*, inicialmente otimizamos a estrutura alvo para obter sua conformação mais estável com base nos critérios de convergência propostos. Em seguida, partindo dessa estrutura, variamos as três contantes de rede simultaneamente em  $0,02 \text{ \AA}$  até um máximo de  $\pm 0,2 \text{ \AA}$ , onde, ao longo de cada passo, o parâmetro de rede é fixado e a estrutura é otimizada. Com os 21 valores de energia total em função do volume da célula unitária calculados, realizamos um processo de ajuste da EOS de Birch-Murnaghan (equação (2.106)), obtendo assim os valores para o *bulk modulus* e sua derivada em relação à pressão<sup>30</sup>.

Quanto ao cálculo do módulo de Young, seguimos um procedimento semelhante ao descrito para o cálculo do *bulk modulus*, porém a variando apenas a constante de rede associado a direção que desejamos obter o módulo de Young. De forma semelhante, com os

---

<sup>30</sup>Os resultados sem tratamento obtidos através do ajuste, juntamente com os gráficos estão presentes no apêndice **B.1**

21 valores de energia total em função do deslocamento relativo calculados, realizamos um processo de ajuste da equação (2.115), obtendo assim o valor para o módulo de Young<sup>31</sup>.

O ajuste das funções citadas aos dados calculados para a obtenção dos valores de *bulk modulus* e módulo de Young utilizamos um código desenvolvido na linguagem Python.

---

<sup>31</sup>Os resultados sem tratamento obtidos através do ajuste, juntamente com os gráficos estão presentes no apêndice **B.2**

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 ESTUDO DA AMOSTRAGEM DE PONTOS $k$

Antes de realizar qualquer cálculo, foi necessário um estudo quanto à convergência da energia total em relação ao número de pontos  $k$  utilizados na primeira zona de Brillouin, visto que o excesso de pontos  $k$  pode gerar um custo computacional elevado e desnecessário para a realização das simulações. Para realizar esse estudo, utilizamos a estrutura de silício puro em *bulk* para as três células unitárias<sup>1</sup>. Primeiramente, para a célula unitária cúbica, fixamos o parâmetro de rede a seu valor experimental de 5,430941 Å (29), e em seguida variamos a amostragem de pontos  $k$  ente 1 a 15, 28, 42, 56 e 60 pontos<sup>2</sup>, seguindo o esquema de distribuição de pontos proposto por Monkhorst–Pack (30, 31), otimizando a estrutura e obtendo a energia total da mesma a cada mudança no número de pontos. Para as novas células unitárias propostas nesse estudo, uc-110x e uc-111x, devido à ausência de dados experimentais na literatura, realizamos inicialmente um cálculo de otimização convencional utilizando<sup>3</sup> 10 pontos  $k$ . Em seguida, de forma semelhante a célula unitária cúbica, fixamos as constantes de rede em seus respectivos valores calculados após a otimização e variamos o número de pontos  $k$  entre os valores propostos. Dos resultados obtidos de energia em função do número de pontos  $k$ , a energia total adquire um comportamento constante a partir de 10 pontos para a célula unitária cúbica (Tabela 1 - esquerda) e 8 pontos para as células unitárias uc-110x e uc-111x (Tabela 1 - centro e direita respectivamente).

---

<sup>1</sup>As células unitárias desenvolvidas nesse estudo serão apresentadas com detalhes nas seções seguintes deste capítulo, juntamente com a nomenclatura adotada.

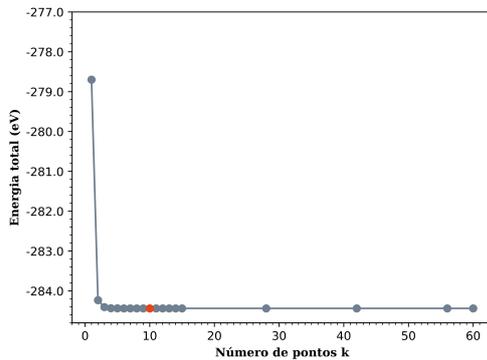
<sup>2</sup>Esse número indica as dimensões dos lados um cubo no espaço recíproco, por exemplo, para 3 pontos, temos um total de 27 pontos contidos dentro desse cubo (3x3x3).

<sup>3</sup>Essas células unitárias são maiores que a célula unitária cúbica, logo, de acordo com a equação (2.11), podemos esperar uma ZB menor e com menos pontos  $k$ , devido à relação inversa com as constantes de rede.

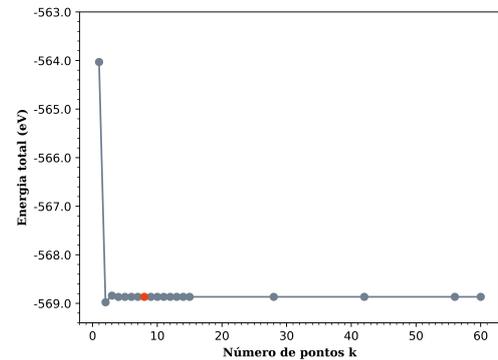
Tabela 1 – Energia total em função ao número de pontos  $k$ . À esquerda, dados relacionados à célula unitária cúbica, no centro uc-110x, a direita uc-111x.

Pontos $k$	Energia total (eV)	Pontos $k$	Energia total (eV)	Pontos $k$	Energia total (eV)
1	-278,6994	1	-564,0300	1	-1699,9711
2	-284,2335	2	-568,9772	2	-1706,8377
3	-284,4053	3	-568,8396	3	-1706,5481
4	-284,4350	4	-568,8679	4	-1706,5833
5	-284,4367	5	-568,8647	5	-1706,5774
6	-284,4378	6	-568,8658	6	-1706,5787
7	-284,4379	7	-568,8657	7	-1706,5784
8	-284,4379	8	-568,8656	8	-1706,5785
9	-284,4379	9	-568,8656	9	-1706,5785
10	-284,4380	10	-568,8656	10	-1706,5785
11	-284,4380	11	-568,8656	11	-1706,5785
12	-284,4380	12	-568,8656	12	-1706,5785
13	-284,4380	13	-568,8656	13	-1706,5785
14	-284,4380	14	-568,8656	14	-1706,5785
15	-284,4380	15	-568,8656	15	-1706,5785
28	-284,4380	28	-568,8656	28	-1706,5785
42	-284,4380	42	-568,8656	42	-1706,5785
56	-284,4380	56	-568,8656	56	-1706,5785
60	-284,4380	60	-568,8656	60	-1706,5785

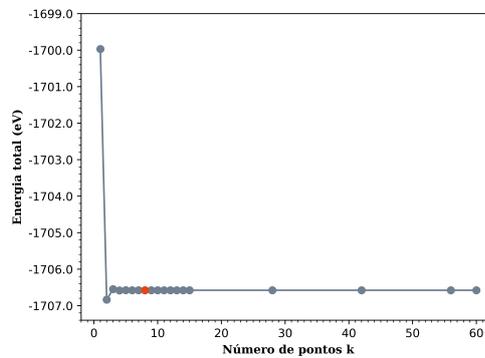
Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).



(a)



(b)



(c)

Figura 26 – Gráficos de energia total em função do número de pontos  $k$ . Em (a) célula unitária cúbica, (b) uc-110x e (c) uc-111x. O ponto vermelho indica o valor para o qual as variações na energia passam a ser desprezíveis.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

### 3.2 CÉLULA UNITÁRIA CÚBICA DA REDE DE DIAMANTE

Nesta seção, buscamos apresentar os resultados obtidos para a célula unitária cúbica da rede de diamante através do programa DFTB+ (21), previamente estudas por Rodrigues (2) com um método *ab initio* através do programa Quantum Espresso (QE) (32, 33) utilizando o pseudopotencial USPP/GGA-scalar<sup>4</sup>. Utilizaremos o trabalho realizado por Rodrigues (2) e alguns dados experimentais como base para comparação dos resultados obtidos com o método DFTB+. Apresentaremos também uma breve discussão sobre a eficiência perante um método computacionalmente mais custoso. Para isso, vamos seguir os seguintes critérios de comparação:

- (i) Para constantes de rede, ângulos e comprimentos de ligação e sistema cristalino, analisamos como se dão as variações por comparações diretas entre estruturas iguais em métodos diferentes;
- (ii) Quanto às propriedades mecânicas, estudamos como se comporta o valor absoluto da energia de coesão e *bulk modulus* e também como se comportam as variações relativas dessas grandezas entre as estruturas.

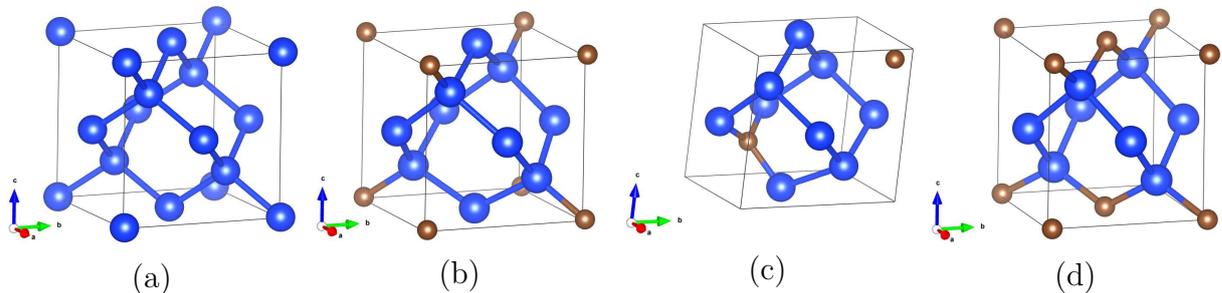


Figura 27 – Vista de perspectiva das estruturas de silício com carbonos dopantes otimizadas em *bulk* com célula unitária cúbica. Em (a) silício, (b) carbonos no sítio a, (c) carbonos nos sítios a e b, (d) carbonos nos sítios a e c.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

<sup>4</sup>Ou seja, o pseudopotencial USPP (*Ultrasoft pseudopotentials*) na aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*) sem termo relativístico.

Tabela 2 – Propriedades estruturais e mecânicas relacionadas às estruturas de silício com carbonos dopantes utilizando a com célula unitária cúbica otimizadas através do método non-SCC-DFTB.

	<b>Estruturas</b>			
	$Si_8$	$C_1Si_7 - a$	$C_2Si_6 - ab$	$C_2Si_6 - ac$
<b>Constante de rede A (Å)</b>	5,42876	5,16092	5,09074	4,83265
<b>Constante de rede B (Å)</b>	5,42876	5,16092	5,09074	4,83265
<b>Constante de rede C (Å)</b>	5,42876	5,16092	5,08830	5,02148
$\alpha^\circ$	90,00	90,00	85,75	90,00
$\beta^\circ$	90,00	90,00	85,75	90,00
$\gamma^\circ$	90,00	90,00	85,74	90,00
<b>Energia de coesão (eV/átomo)</b>	-5,84	-6,15	-6,51	-6,54
<b>Bulk Modulus (GPa)</b>	99,07	113,04	119,00	132,22
<b>Comprimento de ligação Si-Si (Å)</b>	2,3507	2,3259	2,4047	2,2680
<b>Comprimento de ligação Si-C (Å)</b>	-	1,9943	1,8387	1,9895
<b>Comprimento de ligação C-C (Å)</b>	-	-	-	-
<b>Sistema Cristalino</b>	Cúbico	Cúbico	Triclínico	Tetragonal

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 3 – Propriedades estruturais e mecânicas relacionadas às estruturas de silício com carbonos dopantes utilizando a com célula unitária cúbica otimizadas através do método SCC-DFTB.

	<b>Estruturas</b>			
	$Si_8$	$C_1Si_7 - a$	$C_2Si_6 - ab$	$C_2Si_6 - ac$
<b>Constante de rede A (Å)</b>	5,42875	5,15692	5,11862	4,81550
<b>Constante de rede B (Å)</b>	5,42875	5,15692	5,11862	4,81550
<b>Constante de rede C (Å)</b>	5,42875	5,15692	5,11862	5,04177
$\alpha^\circ$	90,00	90,00	85,10	90,00
$\beta^\circ$	90,00	90,00	85,10	90,00
$\gamma^\circ$	90,00	90,00	85,10	90,00
<b>Energia de coesão (eV/átomo)</b>	-5,84	-6,14	-6,41	-6,50
<b>Bulk Modulus (GPa)</b>	99,07	116,64	122,57	138,08
<b>Comprimento de ligação Si-Si (Å)</b>	2,3507	2,3311	2,4315	2,2783
<b>Comprimento de ligação Si-C (Å)</b>	-	1,9765	1,8254	1,9780
<b>Comprimento de ligação C-C (Å)</b>	-	-	-	-
<b>Sistema Cristalino</b>	Cúbico	Cúbico	Romboédrico	Tetragonal

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 4 – Propriedades estruturais e mecânicas relacionadas às estruturas de silício com carbonos dopantes utilizando a célula unitária cúbica otimizadas através do método DFT com o programa QUANTUM ESPRESSO (DFT-QE).

	Estruturas			
	$Si_8$	$C_1Si_7 - a$	$C_2Si_6 - ab$	$C_2Si_6 - ac$
Constante de rede A (Å)	5,46769	5,19312	5,15656	4,86543
Constante de rede B (Å)	5,46769	5,19312	5,15656	4,86543
Constante de rede C (Å)	5,46769	5,19312	5,15656	5,02176
$\alpha^\circ$	90,00	90,00	85,91	90,00
$\beta^\circ$	90,00	90,00	85,91	90,00
$\gamma^\circ$	90,00	90,00	85,91	90,00
Energia de coesão (eV/átomo)	-4,60	-4,97	-5,41	-5,45
Bulk Modulus (GPa)	87,40	102,50	109,50	125,40
Comprimento de ligação Si-Si (Å)	2,3680	2,3350	2,4400	2,2800
Comprimento de ligação Si-C (Å)	-	2,0200	1,8360	1,9970
Comprimento de ligação C-C (Å)	-	-	-	-
Sistema Cristalino	Cúbico	Cúbico	Romboédrico	Tetragonal

Fonte: Adaptado de (2).

Na figura 1 apresentamos as estruturas de silício puro e também os que contêm os três diferentes tipos de dopagens propostos em (2). Nas tabelas 2, 3 e 4, apresentamos os dados das constantes de rede, ângulos das células unitárias<sup>5</sup>, sistema cristalino, energia de coesão, *bulk modulus* e comprimentos de ligação para o método DFTB sem auto consistência de carga e DFTB com auto consistência na carga calculados com o programa DFTB+ e para o método *ab initio* DFT calculados com o programa Quantum Espresso, respectivamente.

Ao comparar as constantes de rede obtidas via cálculos utilizando o método DFTB (tabelas 2 e 3) com resultados experimentais presentes na literatura, podemos observar que o valor obtido para o cristal de silício se aproxima mais do resultado experimental de 5,430941 Å (29) em comparação ao valor obtido via cálculos DFT-QE (tabela 4). Para as demais estruturas, notamos uma boa concordância entre os três métodos, porém, com redução de cerca de 0,04 Å nos valores obtidos via cálculos DFTB em comparação aos valores resultantes de cálculos DFT. Devemos notar que a estrutura de  $C_2Si_6 - ab$  no método non-SCC DFTB não preservou o sistema cristalino romboédrico. Tal comportamento não foi observado nos resultados do método SCC DFTB. Para as demais estruturas, ângulos e sistemas cristalinos mostraram uma boa concordância entre todos os três métodos. Os comprimentos de ligação entre silícios no cristal de silício puro apresentaram uma melhor concordância com o valor experimental de 2,358 Å (34) nos métodos non-SCC/SCC DFTB, sendo sua variação de cerca de 0,008 Å em relação a esse valor. Para os demais comprimentos de ligação, podemos notar uma melhor concordância do método SCC DFTB com os resultados DFT-QE, apresentando reduções entre 0,01 Å e 0,04 Å. Uma exceção

<sup>5</sup>Seguindo a nomenclatura apresentada na figura 12.

ocorre no comprimento de ligação entre silício-carbono na estrutura com carbonos no sítio a, na qual o método non-SCC DFTB apresentou um resultado mais próximo do obtido com o método DFT.

Tabela 5 – Variação da energia de coesão entre estruturas otimizadas em diferentes métodos. Aqui, a variação é dada da seguinte forma:  $\Delta E_{coej} = E_{coe}^{Coluna-j} - E_{coe}^{Linha-i}$ , ou seja, a energia de coesão da estrutura indicada na coluna menos a energia de coesão da estrutura indicada na linha.

Energia de coesão (eV/átomo)					
	Estruturas	$Si_8$	$C_1Si_7 - a$	$C_2Si_6 - ab$	$C_2Si_6 - ac$
<b>DFTB non-SCC</b>	$Si_8$	0,00	-0,31	-0,67	-0,70
	$C_1Si_7 - a$	0,31	0,00	-0,35	-0,39
	$C_2Si_6 - ab$	0,67	0,35	0,00	-0,04
	$C_2Si_6 - ac$	0,70	0,39	0,04	0,00
<b>DFTB SCC</b>	$Si_8$	0,00	-0,30	-0,58	-0,67
	$C_1Si_7 - a$	0,30	0,00	-0,28	-0,37
	$C_2Si_6 - ab$	0,58	0,28	0,00	-0,09
	$C_2Si_6 - ac$	0,67	0,37	0,09	0,00
<b>DFT QE</b>	$Si_8$	0,00	-0,37	-0,81	-0,85
	$C_1Si_7 - a$	0,37	0,00	-0,44	-0,48
	$C_2Si_6 - ab$	0,81	0,44	0,00	-0,04
	$C_2Si_6 - ac$	0,85	0,48	0,04	0,00

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Em relação ao valor experimental da energia de coesão do cristal de silício, de -4,62 eV (35), os resultados obtidos com o método DFTB (tabelas 2 e 3) apresentaram um valor superestimado em cerca de -1,22 eV. De forma geral, em relação aos resultados DFT-QE (tabela 4), podemos observar que todos os resultados obtidos via DFTB para a energia de coesão são superestimados em cerca de -1,12 eV. Esse aumento pode ser diretamente associado à redução nas constantes de rede e comprimentos de ligação apresentados pelos métodos non-SCC/SCC DFTB, visto que os comprimentos de ligação menores resultam em uma energia mais negativa associada. Analisando o comportamento das variações na energia de coesão entre as estruturas apresentadas na tabela 5, podemos notar que, de forma geral, as diferenças apresentadas nos métodos non-SCC DFTB e SCC DFTB são próximas das observadas no método DFT-QE, com variações de no máximo cerca de 0,2 eV. Porém, podemos observar que a variação apresentada entre as estruturas  $C_2Si_6 - ab$  e  $C_2Si_6 - ac$  no método non-SCC DFTB possuem o comportamento idêntico ao método DFT-QE.

Tabela 6 – Variação do *bulk modulus* entre estruturas otimizadas em diferentes métodos. Aqui, a variação é dada da seguinte forma:  $\Delta BM_{ij} = |BM^{Coluna-j} - BM^{Linha-i}|$ , ou seja, o *bulk modulus* da estrutura indicada na coluna menos o *bulk modulus* da estrutura indicada na linha.

<b>Bulk Modulus (GPa)</b>					
	<b>Estruturas</b>	$Si_8$	$C_1Si_7 - a$	$C_2Si_6 - ab$	$C_2Si_6 - ac$
<b>DFTB non-SCC</b>	$Si_8$	0,00	13,97	19,93	33,15
	$C_1Si_7 - a$	13,97	0,00	5,97	19,18
	$C_2Si_6 - ab$	19,93	5,97	0,00	13,21
	$C_2Si_6 - ac$	33,15	19,18	13,21	0,00
<b>DFTB SCC</b>	$Si_8$	0,00	17,57	23,50	39,01
	$C_1Si_7 - a$	17,57	0,00	5,93	21,44
	$C_2Si_6 - ab$	23,50	5,93	0,00	15,51
	$C_2Si_6 - ac$	39,01	21,44	15,51	0,00
<b>DFT QE</b>	$Si_8$	0,00	15,10	22,10	38,00
	$C_1Si_7 - a$	15,10	0,00	7,00	22,90
	$C_2Si_6 - ab$	22,10	7,00	0,00	15,90
	$C_2Si_6 - ac$	38,00	22,90	15,90	0,00

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Por fim, o *bulk modulus* apresentou um valor absoluto maior em todas as estruturas, no método DFTB em relação ao valor absoluto do método DFT. Entre os métodos non-SCC DFTB e SCC DFTB, o método SCC DFTB apresentou os maiores valores para o *bulk modulus*. Uma possível explicação é a redução observada nas constantes da rede e comprimentos de ligação, que por sua vez resultaram em uma estrutura mecanicamente mais estável. Em ambos, non-SCC DFTB e SCC DFTB, o valor obtido para o *bulk modulus* do cristal de silício puro foi extremamente próximo do valor experimental presente na literatura, 98,80 GPa (36). Quanto às variações entre estruturas, o método SCC DFTB apresentou uma maior concordância com as apresentadas pelo método DFT-QE, no qual a variação com maior diferença entre os métodos non-SCC/SCC DFTB ocorre na estrutura  $C_2Si_6 - ac$ .

Portanto, podemos concluir que o método SCC DFTB é o mais adequado para o estudo, visto que o equilíbrio de cargas teve influência direta nas constantes estruturais e comprimentos de ligação, que por sua vez levaram a valores de *bulk modulus* que descrevem um comportamento que se aproxima mais do observado nos resultados do método DFT-QE.

No geral, os resultados obtidos para os cristais de silício utilizando o método DFTB se mostram muito próximos de valores experimentais presentes na literatura, tanto em questões estruturais quanto no valor do *bulk modulus*. Já a energia de coesão apresentou uma diferença de cerca de -1,22 eV em relação ao seu valor experimental de -4,62 eV. Com isso, podemos concluir que o método DFTB apresentou resultados consistentes e muito próximos de dados experimentais e calculados via DFT, mostrando ser uma ótima

metodologia a ser utilizada para estudos de propriedades mecânicas e estruturais dos cristais de silício com carbonos dopantes.

### 3.3 NOVAS CÉLULAS UNITÁRIAS

#### 3.3.1 CRIANDO AS NOVAS CÉLULAS UNITÁRIAS

Durante esse estudo, desenvolvemos duas novas células unitárias para o cristal de silício, visando facilitar o estudo de grandezas associadas a direções e superfícies não triviais desses cristais, como, por exemplo, o módulo de Young para a direção [110] do cristal, porque para realizar tal medida utilizando a célula unitária convencional seria um processo muito dispendioso, pois demandaria um estudo sobre a forma que as constantes de rede deveriam ser variadas para reproduzir um comportamento análogo a uma compressão ou estiramento nessa direção. Com o uso de uma célula unitária específica, podemos colocar tal direção paralelamente a um dos eixos cartesianos, de tal forma que o processo de compressão ou estiramento se torne trivial.

Para a criação de tais células unitárias, seguimos o seguinte processo:

- (i) Primeiramente, partindo das coordenadas e constantes de rede otimizadas em *bulk* para as estruturas com célula unitária cúbica, as replicamos algumas vezes em cada direção com o objetivo de gerar uma super-célula;
- (ii) Em seguida, definimos uma equação que descreve um plano que passa paralelamente ao plano cristalino desejado para o estudo, a fim de realizar uma clivagem na super-célula nesse exato plano;
- (iii) Após o corte, mediante uma análise minuciosa da estrutura clivada, buscamos encontrar uma célula unitária próxima ao formato retangular, capaz de replicar o padrão de repetição apresentado no plano cristalino desejado;
- (iv) Por fim, encontrada essa célula unitária<sup>6</sup>, separamos a mesma do restante do cristal e através da aplicação de um conjunto de matrizes de rotação sobre as coordenadas de cada átomo, posicionamos as faces dessa célula unitária perpendicularmente aos eixos cartesianos.

Na figura 28, ilustramos o processo descrito acima para a criação da nova célula unitária para a estrutura com carbonos dopantes no sítio a, com o plano (110) posicionado perpendicularmente ao eixo cartesiano x.

---

<sup>6</sup>Uma vez definido a célula unitária para a estrutura com carbonos dopantes no sítio a, buscamos clivar as demais células unitárias na mesma região, a fim de poder identificar um padrão para os sítios que recebem os carbonos dopantes e facilitar a associação dos resultados a disposição de átomos nas estruturas.

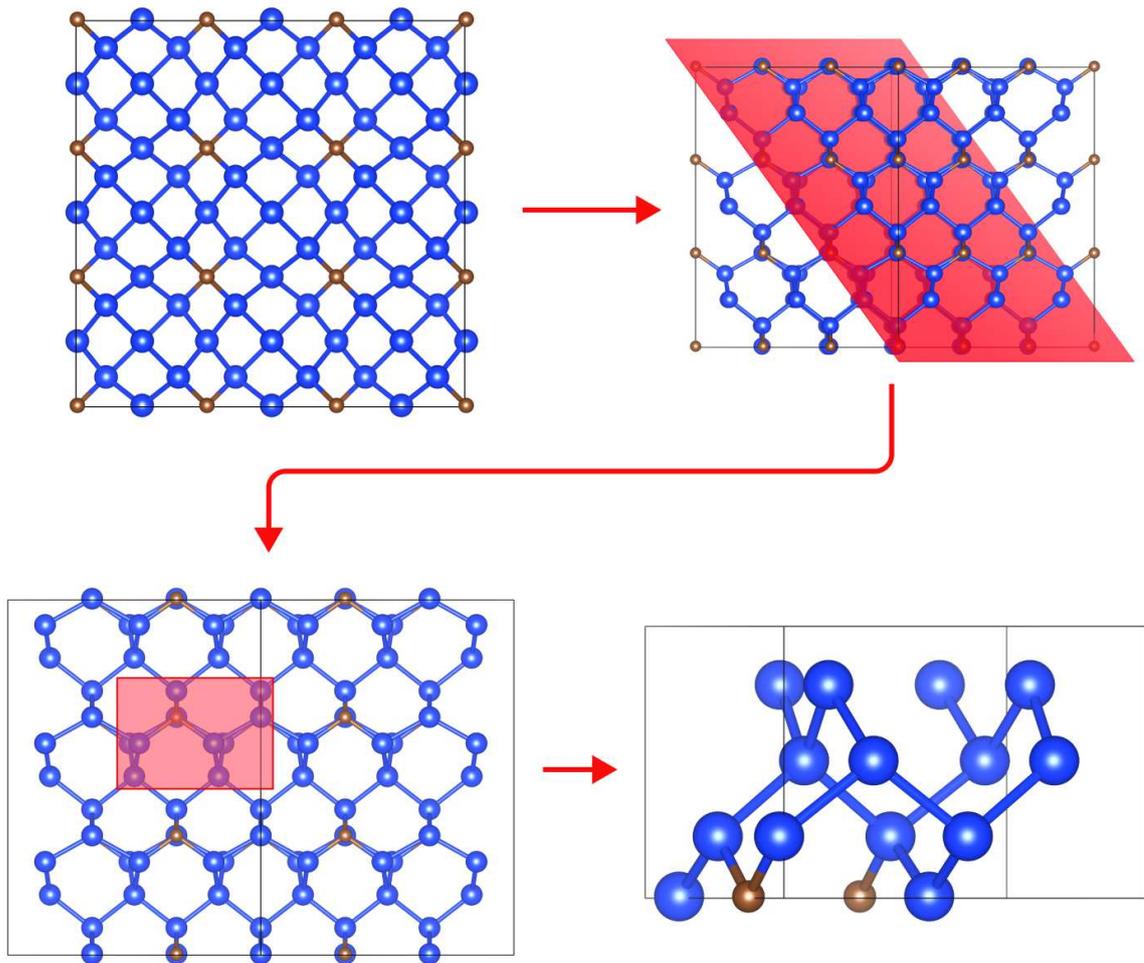


Figura 28 – Representação do processo de criação da uc-110x para a estrutura com carbonos dopantes no sítio a. O processo para as demais estruturas e planos é realizado de forma análoga ao apresentado aqui.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

A nomenclatura adotada para referenciar tanto a célula unitária cúbica, quanto as novas células unitárias desenvolvidas foi:

- (i) Célula unitária com a direção  $[100]$  posicionada paralelamente ao eixo x: uc-100x;
- (ii) Célula unitária com a direção  $[110]$  posicionada paralelamente ao eixo x: uc-110x;
- (iii) Célula unitária com a direção  $[111]$  posicionada paralelamente ao eixo x: uc-111x;

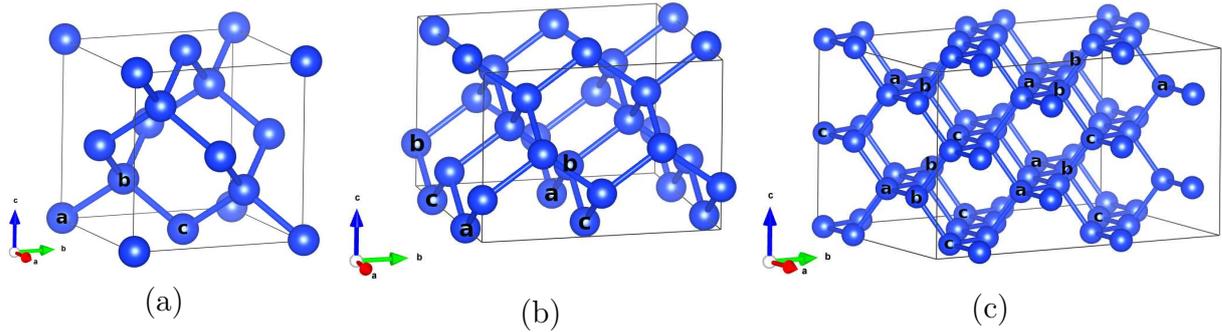


Figura 29 – Em (a) célula unitária cúbica (ou uc-100x) com os sítios substitucionais propostos em (2), (b) uc-110x e (c) uc-111x, ambas com as posições equivalentes dos sítios substitucionais a, b e c.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

### 3.3.2 VALIDAÇÃO DAS NOVAS CÉLULAS UNITÁRIAS

Com as novas células unitárias desenvolvidas, devemos conseguir obter um comportamento muito próximo ao da célula unitária cúbica para grandezas como energia de coesão e *bulk modulus*, visto que tais grandezas são independentes da orientação escolhida para as faces da célula unitária utilizada.

A figura a seguir mostra a vista de perspectiva da estrutura de silício puro e dopadas com carbonos com uc-110x e seguindo os mesmos sítios de dopagem propostos por (2), variando apenas sua posição com a mudança da célula unitária.

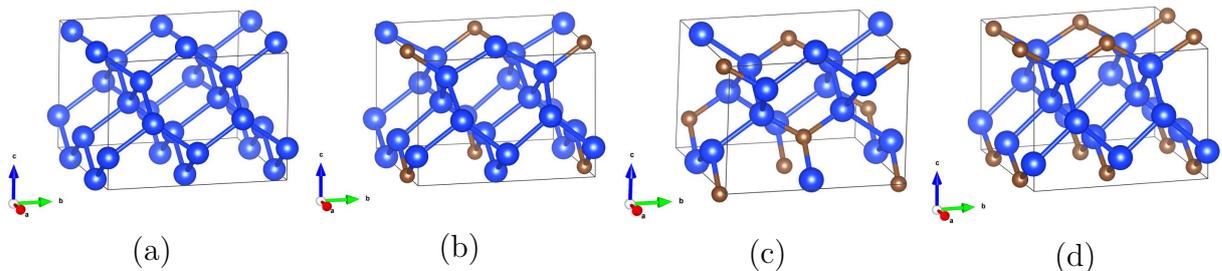


Figura 30 – Vista de perspectiva das estruturas de silício carbonos dopantes otimizadas em *bulk* com uc-110x. Em (a) silício, (b) carbonos no sítio a, (c) carbonos nos sítios a e b, (d) carbonos nos sítios a e c.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 7 – Propriedades estruturais relacionadas as estruturas de silício com carbonos dopantes otimizadas em *bulk* com uc-110x.

	Estruturas			
	$Si_{16}$	$C_2Si_{14} - a$	$C_4Si_{12} - ab$	$C_4Si_{12} - ac$
Constante de rede A (Å)	7,67704	7,29262	7,54023	6,80970
Constante de rede B (Å)	7,67704	7,29262	6,92241	6,80970
Constante de rede C (Å)	5,42814	5,11899	5,11899	5,04139
$\alpha^\circ$	90,00	90,00	90,00	90,00
$\beta^\circ$	90,00	90,00	83,34	90,00
$\gamma^\circ$	90,00	90,00	90,00	90,00
Energia de coesão (eV/átomo)	-5,84	-6,14	-6,41	-6,50
Bulk Modulus (GPa)	100,19	117,71	124,85	140,06
Comprimento de ligação Si-Si (Å)	2,3506	2,3309	2,4311 / 2,3344	2,2781
Comprimento de ligação Si-C (Å)	-	1,9764	1,8253	1,9779
Comprimento de ligação C-C (Å)	-	-	-	-
Sistema Cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Monoclínico	Tetragonal

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Para as estruturas com célula unitária uc-110x, podemos observar que os comprimentos de ligação entre silícios e silício-carbono mostram uma redução em seu tamanho quando comparados aos mesmos apresentados na célula unitária cúbica trivial, com reduções que variam de 0,0001 Å a 0,0004 Å. Além disso, a estrutura com carbonos dopantes nos sítios a e b apresentou dois comprimentos de ligação distintos para ligações entre silícios na célula unitária<sup>7</sup> (figura 32).

Tais variações foram pequenas o suficiente para manter a energia de coesão sem qualquer variação, sendo exatamente as mesmas apresentadas para a célula unitária trivial presentes na tabela 3. Porém, o *bulk modulus* se mostrou sensível a pequenas variações nos comprimentos de ligação, sofrendo aumentos de 1,12 GPa para a estrutura de silício puro e 2,28 GPa na estrutura com carbonos dopantes nos sítios a e b. Podemos associar esse aumento mais expressivo a presença do segundo comprimento de ligação ainda menor presente na estrutura.

Agora, a figura a seguir mostra a vista de perspectiva da estrutura de silício puro e das estruturas dopadas com carbonos com uc-111x.

<sup>7</sup>Esse comportamento também pode ser observado ao analisar uma super-célula criada a partir das coordenadas otimizadas da mesma estrutura com uc-100x.

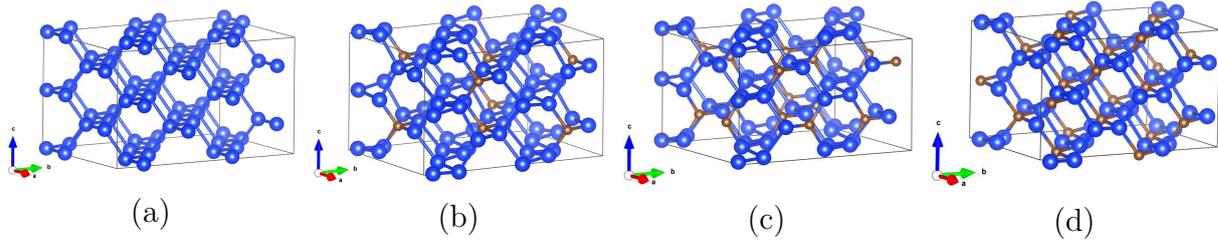


Figura 31 – Vista de perspectiva das estruturas de silício com carbonos dopantes otimizadas em *bulk* com uc-111x. Em (a) silício, (b) carbonos no sítio a, (c) carbonos nos sítios a e b, (d) carbonos nos sítios a e c.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 8 – Propriedades estruturais relacionadas as estruturas de silício com carbonos dopantes otimizadas em *bulk* com uc-111x.

	Estruturas			
	$Si_{48}$	$C_6Si_{42} - a$	$C_{12}Si_{36} - ab$	$C_{12}Si_{36} - ac$
Constante de rede A (Å)	9,40184	8,93110	9,59119	8,47245
Constante de rede B (Å)	13,29581	12,63012	11,98948	11,88800
Constante de rede C (Å)	7,67664	7,29218	6,92221	6,97120
$\alpha^\circ$	90,00	90,00	90,00	91,54
$\beta^\circ$	90,00	90,00	90,00	87,83
$\gamma^\circ$	90,00	90,00	90,00	91,27
Energia de coesão (eV/átomo)	-5,84	-6,14	-6,41	-6,50
Bulk Modulus (GPa)	101,58	118,96	126,52	139,98
Comprimento de ligação Si-Si (Å)	2,3504	2,3308	2,4311 / 2,3342	2,2780
Comprimento de ligação Si-C (Å)	-	1,9763	1,8252	1,9778
Comprimento de ligação C-C (Å)	-	-	-	-
Sistema Cristalino	Ortorrômico	Ortorrômico	Ortorrômico	Triclínico

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Para a uc-111x, podemos novamente observar uma redução nos comprimentos de ligação entre silícios e silício-carbono, agora com reduções entre 0,0002 Å e 0,0004 Å. Novamente, a estrutura com carbonos nos sítios a e b apresentou dois comprimentos de ligação entre silícios, sendo o maior deles idêntico ao observado na uc-110x.

Novamente, a energia de coesão não sofreu qualquer variação, sendo assim mantida constante em todas as três células unitárias. As variações nos comprimentos de ligação levaram a um aumento no valor de *bulk modulus*, sendo esses entre 1,90 GPa e 3,95 GPa em relação a uc-100x, e entre 0,08 GPa e 1,94 GPa em relação às estruturas com uc-110x, sendo as maiores variações na estrutura com carbonos nos sítios a e b.

Com os comprimentos de ligação apresentando somente variações mínimas, as energias de coesão idênticas e os valores de *bulk modulus* com variações de no máximo 3,95 GPa, podemos concluir que as novas células unitárias desenvolvidas demonstraram um comportamento muito próximo ao da célula unitária cúbica. Consideramos essas novas células, dentro dessas pequenas diferenças da energia de coesão e *bulk modulus*, boas

estruturas para a obtenção de grandezas associadas as superfícies e direções não triviais do cristal, como, por exemplo, o módulo de Young nas direções perpendiculares a essas superfícies.

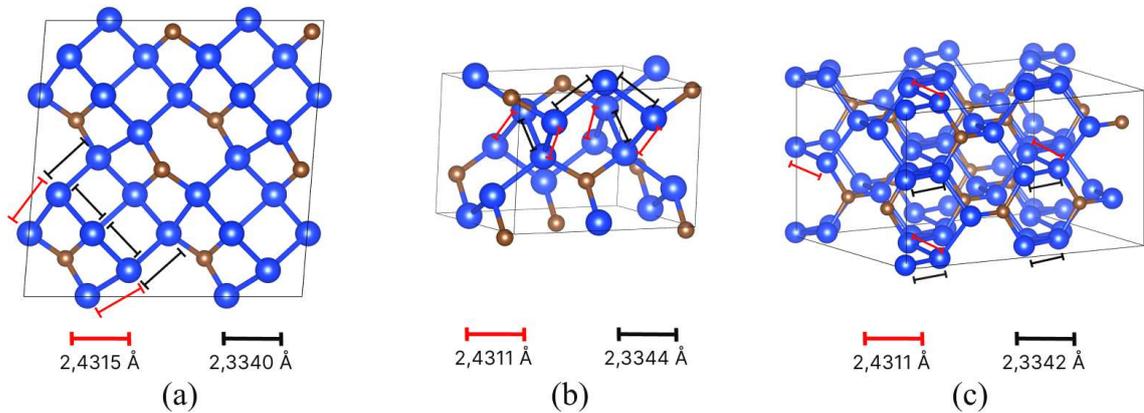


Figura 32 – Ilustração dos diferentes comprimentos de ligação observados nas duas novas células unitárias na estrutura com carbonos dopantes nos sítios a e b. Em (a) uc-100x replicada duas vezes em cada direção, (b) uc-110x e (c) uc-111x.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

### 3.4 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO E ESTIRAMENTO UNIDIMENSIONAL DOS CRISTAIS (MÓDULO DE YOUNG)

Como discutido na introdução, o estudo da rigidez dos cristais em certas direções é de grande interesse, visto que, na construção de ânodos reais, a forma de clivagem do cristal apresenta uma grande influência em sua rigidez mecânica, logo, devemos estudar como se dá o comportamento da dureza do cristal em diversas direções para assim ser possível propor uma solução viável para o problema. Como apresentado na seção anterior, construímos células unitárias que possibilitam o estudo de tais propriedades nas direções  $[110]$  e  $[111]$ . Além disso, devido ao processo de construção, obtivemos mais três direções para o estudo, posicionadas também paralelamente aos eixos cartesianos, sendo elas  $[1\bar{1}0]$ ,  $[10\bar{1}]$  e  $[\bar{1}2\bar{1}]$ . Através do ajuste dos dados calculados a equação 2.106, calculamos o módulo de Young associado a todas as três direções cristalográficas de cada uma das três células unitárias, tanto para o cristal de silício puro quanto os dopados com carbonos substitucionais, como mostram as tabelas 9, 10 e 11.

Tabela 9 – Módulo de Young para as direções paralelas aos eixos cartesianos associadas a uc-100x, em que  $[100] \parallel x$ ,  $[010] \parallel y$ ,  $[001] \parallel z$ .

<b>Estruturas</b>				
<b>Módulo de Young (GPa)</b>	$Si_8$	$C_1Si_7 - a$	$C_2Si_6 - ab$	$C_2Si_6 - ac$
<b>[100]</b>	160,36	195,54	184,26	227,25
<b>[010]</b>	160,36	195,54	184,55	227,25
<b>[001]</b>	160,36	195,54	184,53	263,25

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 10 – Módulo de Young para as direções paralelas aos eixos cartesianos associadas a uc-110x, em que  $[110] \parallel x$ ,  $[1\bar{1}0] \parallel y$ ,  $[001] \parallel z$ .

<b>Estruturas</b>				
<b>Módulo de Young (GPa)</b>	$Si_{16}$	$C_2Si_{14} - a$	$C_4Si_{12} - ab$	$C_4Si_{12} - ac$
<b>[110]</b>	191,95	228,27	141,40	269,19
<b>[1<math>\bar{1}</math>0]</b>	191,93	228,26	295,78	269,19
<b>[001]</b>	160,43	196,25	188,33	264,29

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 11 – Módulo de Young para as direções paralelas aos eixos cartesianos associadas a uc-111x, em que  $[111] \parallel x$ ,  $[\bar{1}2\bar{1}] \parallel y$ ,  $[10\bar{1}] \parallel z$ .

<b>Estruturas</b>				
<b>Módulo de Young (GPa)</b>	$Si_{48}$	$C_6Si_{42} - a$	$C_{12}Si_{36} - ab$	$C_{12}Si_{36} - ac$
<b>[111]</b>	202,39	238,99	113,37	285,58
<b>[<math>\bar{1}2\bar{1}</math>]</b>	192,13	228,50	297,36	276,80
<b>[10<math>\bar{1}</math>]</b>	191,74	228,56	295,31	270,62

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Ao comparar o módulo de Young calculado nas direções  $[100]$ ,  $[110]$  e  $[111]$  para o cristal de silício com dados experimentais e teóricos<sup>8</sup> presentes na literatura (37, 38) (tabela 12), podemos observar que os resultados obtidos com o modelo proposto apresentam um aumento entre 15 GPa e 30 GPa nas três direções. Porém, observando o comportamento da razão entre as direções, é possível notar um comportamento próximo dos valores da literatura. No trabalho realizado por Vanhellefont e colaboradores (38), é mostrado que o módulo de Young para as direções do cristal de silício sofre influência direta da temperatura, ou seja, quanto menor a temperatura, maior é a resistência a compressão apresentada pelo cristal. Considerando que os resultados experimentais citados anteriormente foram obtidos a temperaturas entre 20°C e 25°C, podemos assumir que o modelo utilizado para o cálculo do módulo de Young gerou resultados coerentes, levando em conta que as simulações foram

<sup>8</sup>O cálculo é realizado através de relações derivadas da lei de Hooke, porém, os valores compõem o tensor elástico são obtidos através de experimentos.

realizadas no zero absoluto de temperatura. O comportamento citado anteriormente para o módulo de Young pode ser observado na figura 33.

Tabela 12 – Valores para o módulo de Young presentes na literatura para as direções [100], [110] e [111]. Entre parenteses, razão  $Y_{[hkl]}/Y_{[100]}$ .

	Direções		
	[100] (GPa)	[110] (GPa)	[111] (GPa)
Teórico (Lei de Hooke), 20 °C (37)	130,00 (1,00)	169,00 (1,30)	188,00 (1,45)
Naoki, 20 °C (37)	143,00 (1,00)	169,00 (1,18)	198,00 (1,38)
	134,00 (1,00)	168,00 (1,25)	180,00 (1,34)
Vanhellemont, 298 K (38)	130,00 (1,00)	169,00 (1,30)	187,70 (1,44)
Este trabalho, 0 K	160,36 (1,00)	191,95 (1,20)	202,39 (1,26)

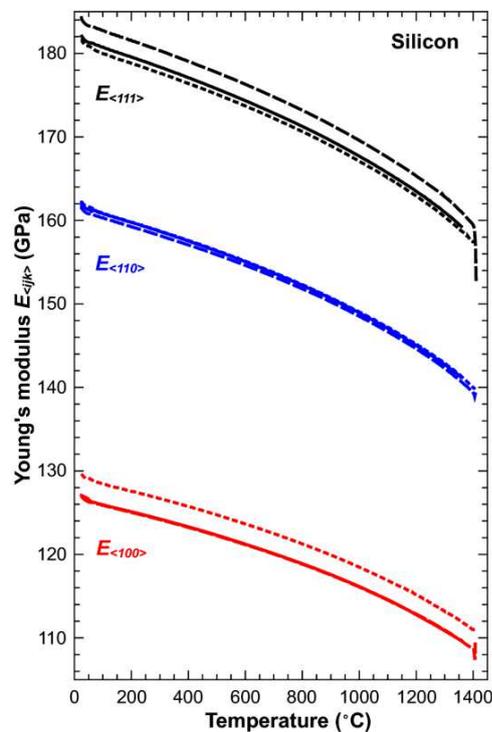


Figura 33 – Dependência do módulo de Young com a variação da temperatura para o cristal de silício.

Fonte: Figura adaptada de (38).

Analisando os resultados obtidos para as estruturas com carbonos no sítio a, podemos observar um aumento 36 GPa no módulo de Young em todas as direções, quando comparado com os mesmos resultados obtidos para o cristal de silício puro. Além disso, a estrutura preservou as mesmas simetrias apresentadas pelo cristal silício puro entre as direções [100], [010], [001] e [110],  $[1\bar{1}0]$ ,  $[10\bar{1}]$ .

Para as estruturas com carbonos dopantes nos sítios a e c, é possível observar a quebra de simetria na direção [001], devido a um aumento de 36 GPa no módulo de Young

nessa direção comparado com as direções  $[100]$  e  $[010]$ . Esse comportamento é consequência direta do sistema cristalino tetragonal apresentado pela estrutura. Comparando os resultados obtidos com os apresentados pelo cristal de silício puro, podemos notar um aumento entre 67 GPa e 103 GPa no módulo de Young em todas as direções, sendo o maior aumento na direção  $[001]$ .

Já para a estrutura com carbonos dopantes nos sítios a e b, ocorreram reduções no módulo de Young para as direções  $[110]$  e  $[111]$  quando comparadas com o cristal de silício puro, esse comportamento é consequência direta da ausência de ligações entre carbonos, que por sua vez levaram ao surgimento de poros na estrutura, afetando diretamente a resistência mecânica nas direções em que ocorre a ausência dessas ligações. Porém, nas direções  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$  e  $[10\bar{1}]$ , a estrutura apresentou um aumento expressivo no módulo de Young, sendo o maior deles na direção  $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$  e também o dentre as quatro estruturas de estudo. Podemos atribuir esse aumento à melhor distribuição dos carbonos dopantes em comparação à estrutura com carbonos nos sítios a e c, visto que o número de camadas atômicas apenas com átomos de silício é menor. Esse fato pode ser facilmente observado nas figuras 30 e 31.

Ao comparar os resultados obtidos para a direção  $[001]$  nas células unitárias uc-100x e uc-110x, notamos uma boa concordância entre os resultados, com a variação mais expressiva sendo de 3,80 GPa na estrutura com carbonos dopantes nos sítios a e b. Esse resultado reforça a validade do uso das novas células unitárias para o estudo de grandezas associadas às superfícies não triviais dos cristais com rede de diamante.

Outro resultado interessante é o módulo de Young para a direção  $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$  apresentar valores muito próximos aos obtidos para as direções  $[110]$ <sup>9</sup>,  $[1\bar{1}0]$  e  $[10\bar{1}]$ , com a maior variação de cerca de 7 GPa, ocorrendo na estrutura com carbonos dopantes nos sítios a e c. Esse resultado se destaca pelo fato de que visualmente, as superfícies perpendiculares a essas direções não compartilham semelhanças, como podemos observar nas figuras 34-b e 34-c.

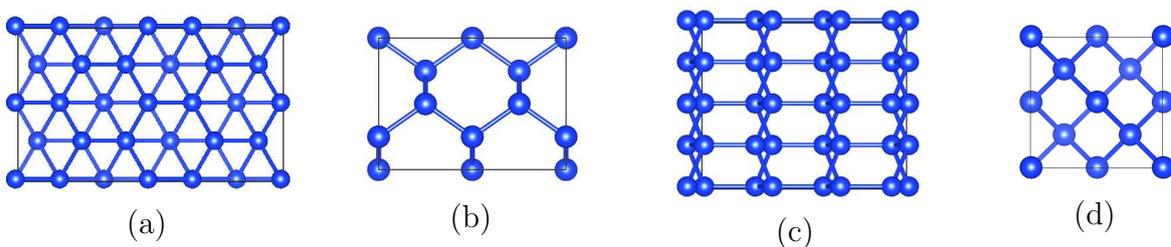


Figura 34 – Vista frontal de alguns planos do cristal de silício. Em (a)  $(111)$ , (b)  $(110)$ , (c)  $(\bar{1}\bar{2}\bar{1})$  e (d)  $(100)$ .

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

De forma geral, a estrutura com carbonos nos sítios a e b apresentou os maiores

<sup>9</sup>Exceto para a estrutura com carbonos dopantes nos sítios a e b.

valores para o módulo de Young, porém, também apresentou uma grande fragilidade mecânica nas direções [111] e [110] devido à presença de poros. Já a estrutura com carbonos dopantes nos sítios a e c apresentou aumentos no módulo de Young em todas as direções quando comparados com os relacionados ao cristal de silício. Portanto, podemos concluir que a dopagem substitucional do cristal de silício com carbonos nos sítios a e c proporcionou melhoras significativas na resistência mecânica do cristal, principalmente nas direções [001] e [111].

## 4 CONCLUSÃO

Com esse trabalho, conseguimos expandir o estudo das propriedades mecânicas associadas a cristais de silício dopando com carbonos através do cálculo do módulo de Young para diversas direções do cristal, além do desenvolvimento de duas novas células unitárias para a rede de diamante, que possuem grande utilidade no estudo de propriedades associadas a superfícies e direções específicas dos sólidos que se cristalizam sobre essa rede.

Primeiramente, mostramos que o método DFTB consegue reproduzir com ótima precisão o comportamento da energia de coesão e *bulk modulus* obtidos via DFT (2) referentes às estruturas dopadas com carbonos mediante uma série de comparações do comportamento dessas grandezas entre as estruturas. Além disso, mostramos que o método DFTB apresenta excelentes valores para as constantes de rede e *bulk modulus* para o cristal de silício, comparados com os valores experimentais presentes na literatura. Também foi possível observar uma superestimação de cerca de -1,12 eV na energia de coesão calculada através do método DFTB quando comparado ao método DFT. Com isso, conseguimos mostrar que o método DFTB é uma excelente escolha para o estudo de propriedades mecânicas dos cristais em larga escala, visto que o custo computacional é muito menor quando comparado ao necessário para simular um sistema de mesma escala com o método DFT.

Também conseguimos mostrar através da análise da energia de coesão e *bulk modulus* que as novas células unitárias desenvolvidas demonstram um comportamento análogo ao da célula unitária cúbica da rede de diamante em regime de *bulk*. Com isso, validamos o uso das mesmas para o cálculo do módulo de Young, além de qualquer grandeza associada às superfícies presentes nas novas células unitárias.

Por fim, com o uso das células unitárias cúbicas e das desenvolvidas durante o trabalho, calculamos o módulo de Young para todas as direções associadas às mesmas. Primeiramente, devemos destacar a concordância dos valores calculados para o cristal de silício com dados presentes na literatura, assim os demais resultados nos dão uma boa ideia do comportamento do módulo de Young para as demais direções do cristal. Para as estruturas com carbonos dopantes no sítio a observamos um aumento de 36 GPa para todas as direções em relação ao cristal de silício puro. Já para a estrutura com carbonos nos sítios a e b, ocorreram reduções no módulo e Young nas direções [110] e [111] devido à formação de poros ocasionados pela ausência de ligações entre carbonos, porém, as direções  $[1\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}2\bar{1}]$  e  $[10\bar{1}]$  apresentaram os maiores valores dentre todas as estruturas e direções estudadas nesse trabalho, sendo esse aumento consequência direta da melhor distribuição dos carbonos ao longo dessas direções. Mesmo assim, a estrutura com carbonos nos sítios a e c apresentou os melhores resultados, visto que em todas as direções o módulo de Young calculado foi acima de 220 GPa, mostrando assim ser a distribuição de dopantes que leva

ao maior aumento na resistência mecânica do cristal de silício.

## 5 PERSPECTIVAS FUTURAS

Com a metodologia e ferramentas construídas nesse trabalho, podemos expandir ainda mais o estudo das estruturas de silício com dopantes substitucionais. Como primeiro passo além deste estudo, nosso objetivo é aplicar a metodologia desenvolvida para o estudo dos cristais dopados com nitrogênio, visto que essas estruturas apresentaram ótimos resultados em relação ao aumento da resistência mecânica do cristal de silício como mencionado na introdução.

Em seguida, é necessário um estudo da estabilidade das diversas superfícies dos cristais, por meio de otimizações estruturais e dinâmica molecular a temperatura ambiente e também temperaturas típicas de funcionamento de baterias, a fim de verificar a estabilidade estrutural através do cálculo de outras grandezas como por exemplo coeficientes de difusão atômica sobre condições próximas das encontradas em aplicações reais.

Por fim, devemos estudar o comportamento das estruturas durante o processo de litiação via dinâmica, a fim de verificar sua estabilidade, resistência a quebra, comportamento das direções de clivagem ao longo do processo, etc. Além disso, podemos estudar a possibilidade da utilização de diferentes íons para a fabricação da bateria, como, por exemplo, o íon de sódio ( $\text{Na}^+$ ).

## REFERÊNCIAS

- 1 Xiuxia Zuo, Jin Zhu, Peter Müller-Buschbaum, and Ya-Jun Cheng. Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review. *Nano Energy*, 31:113–143, 2017.
- 2 Igor Peixoto Rodrigues. Investigação teórica do efeito de impurezas substitucionais no bulk de silício na presença de lítio. Master’s thesis, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2023.
- 3 Seok Woo Lee, Matthew T. McDowell, Jang Wook Choi, and Yi Cui. Anomalous shape changes of silicon nanopillars by electrochemical lithiation. *Nano Letters*, 11(7):3034–3039, 2011. PMID: 21657250.
- 4 Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
- 5 Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 8 edition, 2004.
- 6 Wikipedia contributors. Bravais lattice — Wikipedia, the free encyclopedia, 2023. [Online; accessed 9-October-2023].
- 7 Wikipedia contributors. Lattice constant — Wikipedia, the free encyclopedia, 2023. [Online; accessed 5-October-2023].
- 8 Augusto F. Oliveira, Gotthard Seifert, Thomas Heine, and Hélio A. Duarte. Density-functional based tight-binding: an approximate dft method. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20(7):1193–1205, 2009.
- 9 Jérôme Cuny Leo Dontot Evgeny Posenitskiy Carles Martí Aude Simon Fernand Spiegelman, Nathalie Tarrat and Mathias Rapacioli. Density-functional tight-binding: basic concepts and applications to molecules and clusters. *Advances in Physics: X*, 5(1):1710252, 2020.
- 10 Pekka Koskinen and Ville Mäkinen. Density-functional tight-binding for beginners. *Computational Materials Science*, 47(1):237–253, 2009.
- 11 Wikipedia contributors. Tight binding — Wikipedia, the free encyclopedia, 2023. [Online; accessed 10-November-2023].
- 12 M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- 13 P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, 1964.
- 14 W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965.
- 15 Klaus Capelle. A bird’s-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36(4a):1318–1343, 2006.

- 16 G. Seifert, D. Porezag, and Th. Frauenheim. Calculations of molecules, clusters, and solids with a simplified lcao-dft-lda scheme. *International Journal of Quantum Chemistry*, 58(2):185–192, 1996.
- 17 M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys. Rev. B*, 58:7260–7268, Sep 1998.
- 18 R. S. Mulliken. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10):1833–1840, 12 2004.
- 19 Thomas Senftle, Sungwook Hong, Md Mahbubul Islam, Sudhir Kylasa, Yuanzia Zheng, Yun Kyung Shin, Chad Junkermeier, Roman Engel-Herbert, Michael J. Janik, Hasan Metin Aktulga, Toon Verstraelen, Ananth Grama, and Adri C. T. van Duin. The reaxff reactive force-field: Development, applications, and future directions. *npj Computational Materials*, 2, 2016.
- 20 dftb.org - the DFTB website. Slater-Koster files.
- 21 B. Hourahine, B. Aradi, V. Blum, F. Bonafé, A. Buccheri, C. Camacho, C. Cevallos, M. Y. Deshayé, T. Dumitrică, A. Dominguez, S. Ehlert, M. Elstner, T. van der Heide, J. Hermann, S. Irle, J. J. Kranz, C. Köhler, T. Kowalczyk, T. Kubař, I. S. Lee, V. Lutsker, R. J. Maurer, S. K. Min, I. Mitchell, C. Negre, T. A. Niehaus, A. M. N. Niklasson, A. J. Page, A. Pecchia, G. Penazzi, M. P. Persson, J. Řezáč, C. G. Sánchez, M. Sternberg, M. Stöhr, F. Stuckenberg, A. Tkatchenko, V. W.-z. Yu, and T. Frauenheim. DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 152(12):124101, 2020.
- 22 Z.W. Huang, Y.H. Zhao, H. Hou, and P.D. Han. Electronic structural, elastic properties and thermodynamics of mg17al12, mg2si and al2y phases from first-principles calculations. *Physica B: Condensed Matter*, 407(7):1075–1081, 2012.
- 23 Wikipedia contributors. Bulk modulus — Wikipedia, the free encyclopedia, 2023. [Online; accessed 29-November-2023].
- 24 F. D. Murnaghan. Finite deformations of an elastic solid. *American Journal of Mathematics*, 59(2):235–260, 1937.
- 25 F. D. Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9):244–247, September 1944.
- 26 Francis Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.*, 71:809–824, Jun 1947.
- 27 Romain Gaillac, Pluton Pullumbi, and François-Xavier Coudert. Elate: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(27):275201, may 2016.
- 28 Alexander Sieck. Structure and physical properties of silicon clusters and of vacancy clusters in bulk silicon [elektronische ressource], 2000. Paderborn, Univ., Diss., 2000, Open Access.

- 29 T. Hom, W. Kiszzenik, and B. Post. Accurate lattice constants from multiple reflection measurements. II. Lattice constants of germanium silicon, and diamond. *Journal of Applied Crystallography*, 8(4):457–458, Aug 1975.
- 30 Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976.
- 31 James D. Pack and Hendrik J. Monkhorst. "special points for brillouin-zone integrations—a reply. *Phys. Rev. B*, 16:1748–1749, Aug 1977.
- 32 Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauszero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502, 2009.
- 33 P Giannozzi, O Andreussi, T Brumme, O Bunau, M Buongiorno Nardelli, M Calandra, R Car, C Cavazzoni, D Ceresoli, M Cococcioni, N Colonna, I Carnimeo, A Dal Corso, S de Gironcoli, P Delugas, R A DiStasio, A Ferretti, A Floris, G Fratesi, G Fugallo, R Gebauer, U Gerstmann, F Giustino, T Gorni, J Jia, M Kawamura, H-Y Ko, A Kokalj, E Küçükbenli, M Lazzeri, M Marsili, N Marzari, F Mauri, N L Nguyen, H-V Nguyen, A Otero de-la Roza, L Paulatto, S Poncé, D Rocca, R Sabatini, B Santra, M Schlipf, A P Seitsonen, A Smogunov, I Timrov, T Thonhauser, P Umari, N Vast, X Wu, and S Baroni. Advanced capabilities for materials modelling with QUANTUM ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46):465901, 2017.
- 34 Soichiro Kyushin, Yoshikuni Kurosaki, Kyohei Otsuka, Haruna Imai, Shintaro Ishida, Toru Kyomen, Minoru Hanaya, and Hideyuki Matsumoto. Silicon—silicon  $\pi$  single bond. *Nature Communications*, 11(1), 2020.
- 35 Behnam Farid and R. W. Godby. Cohesive energies of crystals. *Phys. Rev. B*, 43:14248–14250, 1991.
- 36 MatWeb - Material Property Data. Silicon, Si.
- 37 Naoki Ono, Kounosuke Kitamura, Ken Nakajima, and Yasushi Shimanuki. Measurement of young's modulus of silicon single crystal at high temperature and its dependency on boron concentration using the flexural vibration method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(2R):368, 2000.
- 38 Jan Vanhellefont, Akhilesh Kumar Swarnakar, and Omer Van der Biest. Temperature dependent young's modulus of si and ge. *ECS Transactions*, 64(11):283, 2014.
- 39 Adri C. T. van Duin, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant, and William A. Goddard. Reaxff: A reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105, 2001.

- 40 A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, and S. J. Plimpton. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, 271, 2022.
- 41 Sung-Yup Kim, Nitin Kumar, Petter Persson, Jorge O. Sofo, Adri. C. T. van Duin, and James D. Kubicki. Development of a reaxff reactive force field for titanium dioxide/water systems. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 29 25:7838–46, 2012.
- 42 Yang Wang, Yuqing Shi, Qiang Sun, Kang Lu, Momoji Kubo, and Jingxiang Xu. Development of a transferable reaxff parameter set for carbon- and silicon-based solid systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124, 2020.

## APÊNDICE A – LAMMPS/REAXFF

Inicialmente, nosso objetivo nesse trabalho era utilizar um formalismo semi-clássico para realizar o estudo do comportamento das superfícies cristalinas e estabilidade dos cristais em temperaturas próximas a ambiente, visto que com o aumento da quantidade de átomos e o uso de dinâmica molecular, o custo computacional de um método como o DFT aumenta drasticamente ou até mesmo seria impossível realizar tal cálculo.

Porém, devido à sensibilidade dos resultados em relação à parametrização utilizada pelo potencial ReaxFF, chegamos a resultados para o *bulk modulus* desconexos da literatura, seja comparado a resultados experimentais ou teóricos obtidos via simulações DFT em (2).

Com isso, levando em conta o intervalo de tempo necessário para o desenvolvimento de uma parametrização adaptada para estudo, e a complexidade para o seu desenvolvimento, optamos por migrar para um formalismo mais robusto, o DFTB (*Density Functional based Tight Binding*) (16, 17), como apresentado no corpo principal do trabalho.

Nesse apêndice apresentamos uma breve introdução ao potencial ReaxFF (39), juntamente com os resultados obtidos com o uso de sua implementação pelo pacote LAMMPS (40).

### A.1 O CAMPO DE FORÇAS REATIVO, REAXFF

ReaxFF é um campo de forças reativo baseado no conceito de ordem de ligação capaz de descrever o processo de formação e quebra de ligações químicas. O potencial foi desenvolvido por Adri C. T. van Duin e colaboradores juntamente com sua primeira parametrização para Hidrocarbonetos (39), visando cobrir o intervalo entre potenciais clássicos como, por exemplo, o UFF (*Universal force field - UFF*), que não possui a capacidade de descrever a formação e quebra de ligações químicas e métodos quânticos robustos como, por exemplo, o DFT ou Hartree-Fock, que são aplicáveis a qualquer tipo de sistema, porém demandam um alto custo computacional.

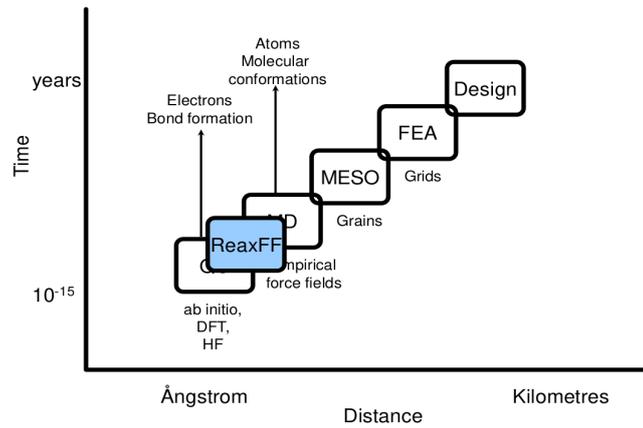


Figura 35 – Relação entre escala de tempo do efeito simulado e dimensão do sistema alvo para diferentes níveis de teoria.

Fonte: Imagem adaptada de (41).

O Campo de forças ReaxFF, diferente dos métodos quânticos mais robustos, consegue descrever tais propriedades em sistemas com centenas ou até milhares de partículas, mantendo uma boa precisão na descrição das grandezas físicas e com um custo computacional reduzido. Porém, essa precisão é diretamente relacionada à parametrização utilizada para as simulações e sua aplicação ao sistema alvo do estudo.

### A.1.1 ORDEM DE LIGAÇÃO

O principal fator que possibilita o campo de forças ReaxFF a mensurar formação e quebra de ligações químicas é a dependência dos termos de energia com a ordem de ligação, que por sua vez é uma função direta da distância interatômica. A menos de alguns fatores de correção, a expressão que define a ordem de ligação entre dois átomos é dada por (39)

$$BO'_{ij} = \exp \left[ p_{bo,1} \left( \frac{r_{ij}^\sigma}{r_o} \right)^{p_{bo,3}} \right] + \exp \left[ p_{bo,3} \left( \frac{r_{ij}^\pi}{r_o} \right)^{p_{bo,4}} \right] + \exp \left[ p_{bo,5} \left( \frac{r_{ij}^{\pi\pi}}{r_o} \right)^{p_{bo,6}} \right] \quad (\text{A.1})$$

na qual o primeiro termo está relacionado a ligação  $\sigma$  e os termos seguintes relacionados a ligações  $\pi$ . Os seis parâmetros  $p_{bo,i}$  são específicos do campo de forças e variam de acordo com a parametrização utilizada.

### A.1.2 DESCRIÇÃO DOS TERMOS DE ENERGIA

De forma semelhante a campos de forças clássicos, a força entre átomos é derivada de uma expressão geral para a energia do sistema. Para a parametrização utilizada (42), ela é dada por

$$E_{system} = E_{bond} + E_{val} + E_{torsion} + E_{over} + E_{under} + E_{lp} + E_{pen} + E_{conj} + E_{C_2} + E_{vdW} + E_{Coulomb} \quad (\text{A.2})$$

em que  $E_{bond}$  é a energia associada a ligação entre dois átomos,  $E_{val}$  a energia associada ao ângulo entre dois átomos,  $E_{torsion}$  a energia associada ao ângulo de torção entre dois átomos,  $E_{lp}$  a correção para pares solitários de elétrons,  $E_{over}$  e  $E_{under}$  associadas a efeitos de excesso de coordenação e sub-coordenação respectivamente,  $E_{C_2}$  uma correção para garantir a instabilidade da ligação tripla entre carbonos,  $E_{pen}$  e  $E_{conj}$  são associadas a penalização energética e efeito de conjugação respectivamente. Todos os termos acima são funções da ordem de ligação descrita na equação (A.2), com seus devidos termos de correção associados. Os dois termos restantes  $E_{vdW}$  e  $E_{Coulomb}$  são relacionadas à efeitos de interação a longa distância, sendo respectivamente a interação de van der Waals e a interação Coulombiana entre íons.

## A.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como foi citado anteriormente, nosso objetivo inicial era utilizar o formalismo semi-clássico fornecido pelo potencial ReaxFF para o estudo de propriedades associadas a superfícies e também os efeitos da temperatura sobre o sistema. Porém, como será apresentado a seguir, o potencial falhou em descrever o comportamento entre energia e volume do sistema, apresentado em alguns casos mais de um mínimo de energia para o sistema de estudo. Visto que nosso trabalho visa expandir o estudo realizado em (2), a falha do modelo em calcular a grandeza de maior importância do estudo, o *bulk modulus*, gera uma invalidação nos demais resultados que poderiam ser obtidos. Portanto, nessa seção buscamos apresentar os resultados obtidos seguidos de uma breve discussão dos motivos que levaram ao abandono do modelo semi-clássico para a realização do estudo.

Na tabela abaixo, estão presentes as propriedades estruturais e mecânicas<sup>1</sup> relacionadas as estruturas de Silício puro e dopadas substitucionalmente com carbono nos respectivos propostos em (2) (figuras 2 e 27), obtidas com o campo de forças ReaxFF implementado no pacote LAMMPS.

---

<sup>1</sup>Aqui não está presente a energia de coesão, pois o modelo semi-clássico não é capaz de mensurar a energia associada a estrutura eletrônica do átomo isolado.

Tabela 13 – Propriedades mecânicas e estruturais referentes as estruturas de silício puro e dopadas com carbono otimizadas em *bulk* com uc-100x. Cálculos realizados com a parametrização fornecida por (42).

	Estruturas			
	$Si_8$	$C_1Si_7 - a$	$C_2Si_6 - ab$	$C_2Si_6 - ac$
<b>Constante de rede A (Å)</b>	5,46196	5,17121	5,26920	4,56052
<b>Constante de rede B (Å)</b>	5,46196	5,17121	5,26920	4,56052
<b>Constante de rede C (Å)</b>	5,46196	5,17121	5,26891	5,28859
$\alpha^\circ$	90,00	90,00	85,98	90,00
$\beta^\circ$	90,00	90,00	86,00	90,00
$\gamma^\circ$	90,00	90,00	86,00	90,00
<b>Bulk Modulus (GPa)</b>	141,39	148,05	117,12	228,30
<b>Comprimento de ligação Si-Si (Å)</b>	2,3651	2,3519	2,3885	2,3137
<b>Comprimento de ligação Si-C (Å)</b>	-	1,9491	1,9336	1,8898
<b>Comprimento de ligação C-C (Å)</b>	-	-	-	-
<b>Sistema Cristalino</b>	Cúbico	Cúbico	Monoclínico	Tetragonal

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Analisando os resultados relacionados às propriedades estruturais, o potencial ReaxFF consegue reproduzir com uma boa precisão os resultados obtidos via cálculos DFT-QE (Tabela 4), com variação de apenas 0,0057 Å em relação à constante de rede da estrutura de silício puro. Quanto às estruturas com carbonos, ocorreram variações consideráveis em relação às constantes de rede, com a maior delas ocorrendo para  $C_2Si_6 - ac$  e com uma variação no sistema cristalino na estrutura  $C_2Si_6 - ab$  na qual a conformação mais estável foi em um sistema romboédrico nos cálculos DFT-QE. Em relação aos comprimentos de ligação, notamos uma boa concordância para a estrutura de silício puro, com uma variação de apenas 0,003 Å. Já para as estruturas com carbonos, ocorreram variações da ordem de  $10^{-1}$  Å para ambos os tipos de ligação.

O *bulk modulus* foi a grandeza que apresentou a maior divergência com os resultados obtidos via DFT-QE. Comparando com os resultados experimentais presentes na literatura, de 98,80 GPa para o silício puro, é possível observar um aumento de 42,60 GPa no *bulk modulus* obtido via ReaxFF. Quanto às estruturas com carbonos, as variações em relação aos resultados obtidos via DFT-QE foram de até 103 GPa, na estrutura  $C_2Si_6 - ac$ .

Na imagem abaixo estão presentes os gráficos de energia em função do volume da célula unitária para as estruturas citadas na tabela 13.

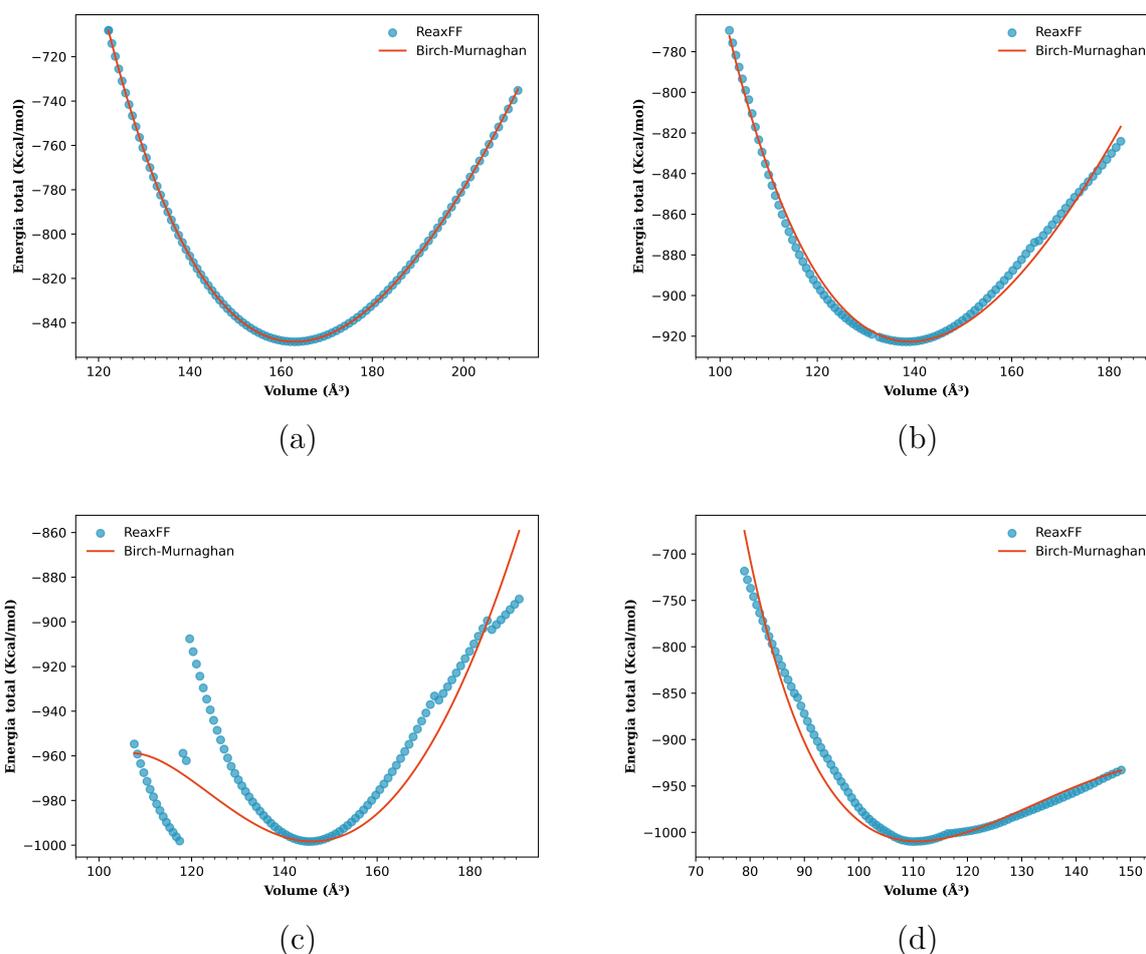


Figura 36 – Curvas de energia total em função do volume. Em (a)  $Si_8$ , (b)  $C_1Si_7 - a$ , (c)  $C_2Si_6 - ab$  e (d)  $C_2Si_6 - ac$ .

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Pelos gráficos podemos notar um comportamento anômalo para todas as estruturas dopadas com carbono, principalmente as que possuem dois carbonos dopantes, visto que seus respectivos gráficos apresentam diversas descontinuidades<sup>2</sup>, sendo mais nítido no gráfico associado à estrutura de  $C_2Si_6 - ab$ , que apresentou dois mínimos de energia em dois volumes distintos, tornando a estrutura obtida pela minimização pouco confiável.

Com essa breve análise, podemos concluir que a parametrização escolhida, mesmo que construída com base em estruturas muito próximas das utilizadas nesse estudo, não conseguiu reproduzir os resultados esperados para *bulk modulus*. Esse fato é diretamente atribuído ao comportamento falho da energia em relação ao volume da célula unitária, claramente observado na figura 36. Devido à forte relação entre a parametrização utilizada e o sistema de estudo, optamos por utilizar um formalismo mais próximo de modelos

<sup>2</sup>Para fins de comparação, observe o comportamento apresentado nos dados obtidos via DFTB, no apêndice D.1.

quânticos mais robustos, o DFTB, visto que o método não possui uma dependência tão explícita direta entre os parâmetros utilizados e o sistema de estudo.

## APÊNDICE B – GRÁFICOS GERADOS DURANTE O PROCESSO DE AJUSTE

Para todos os valores de *bulk modulus* e módulo de Young apresentados no corpo principal do trabalho, o fator de conversão utilizado foi:  $1 \text{ eV}/\text{Å}^3 = 160,21766208 \text{ GPa}$ .

### B.1 BULK MODULUS

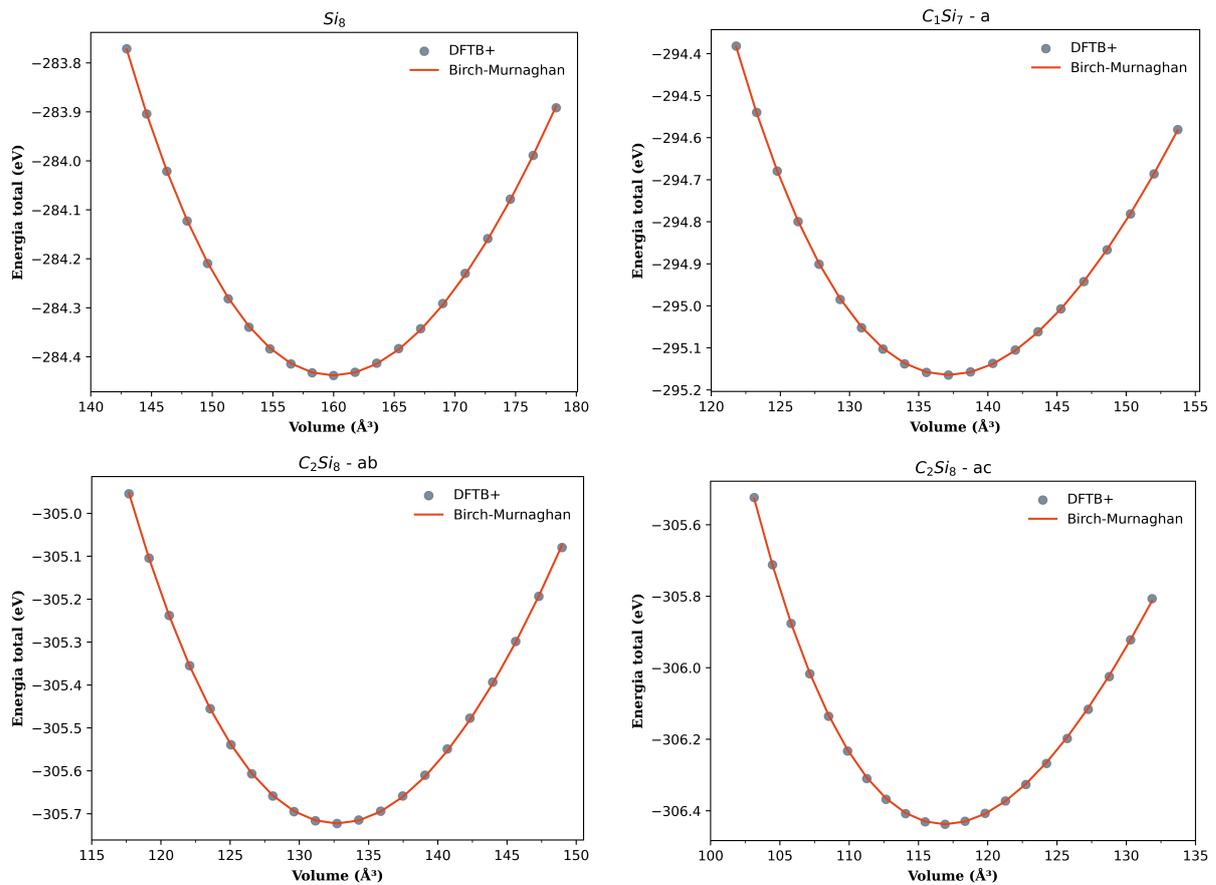


Figura 37 – Curvas de energia total em função do volume para as estruturas com uc100x.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 14 – Valores para B e B' obtidos através do ajuste da função de Birch-Murnaghan aos dados de energia total em função do volume para uc100x.

Estruturas				
	$Si_8$	$C_1Si_7 - a$	$C_2Si_8 - ab$	$C_2Si_8 - ac$
B (eV/Å³)	0,618337378380572	0,727980210517399	0,765701699009819	0,86141084058023
B'	6,6001821373369	7,78094652131093	6,18476262770508	8,58688055234603

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

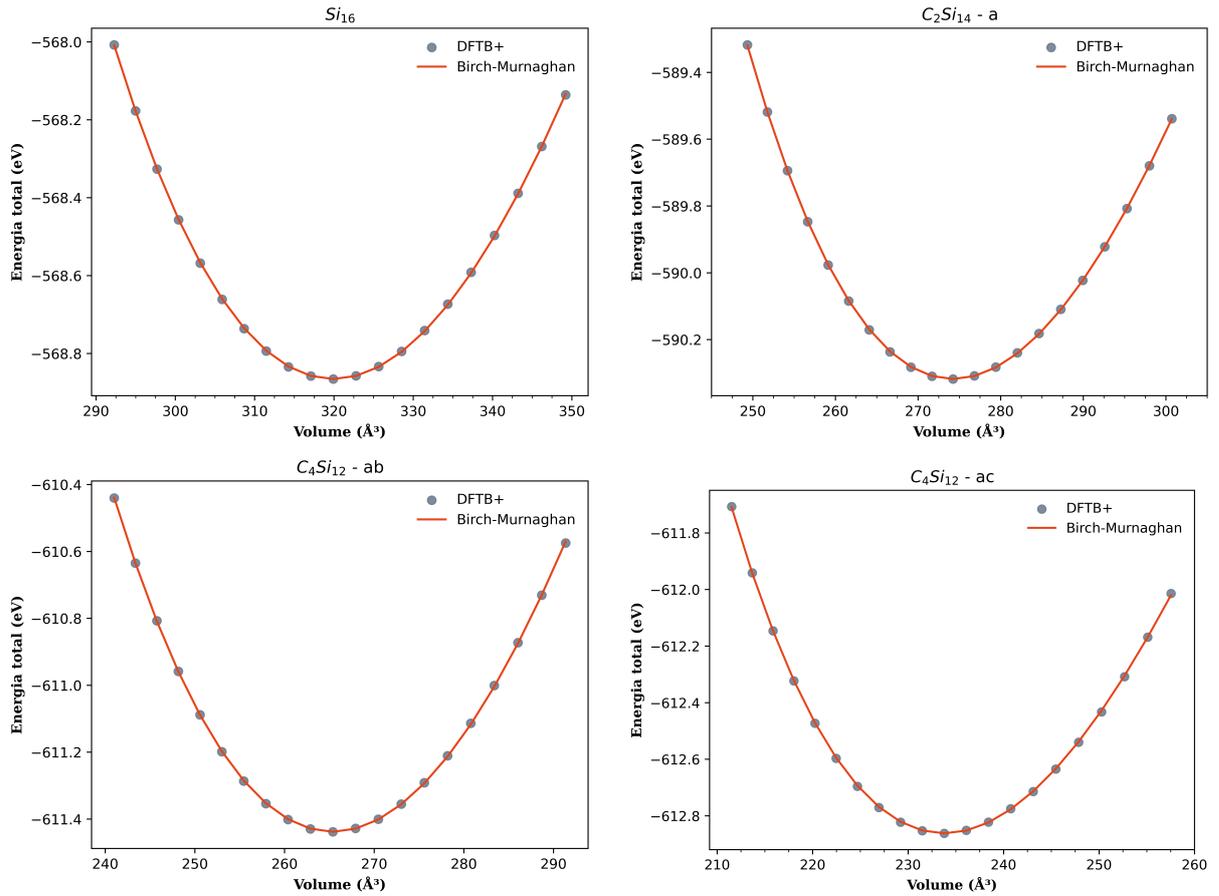


Figura 38 – Curvas de energia total em função do volume para as estruturas com uc110x.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 15 – Valores para B e B' obtidos através do ajuste da função de Birch-Murnaghan aos dados de energia total em função do volume para uc110x.

Estruturas				
	$Si_{16}$	$C_2Si_{14} - a$	$C_4Si_{12} - ab$	$C_4Si_{12} - ac$
B (eV/Å³)	0,6253569876229874	0,7346657403450528	0,7792400429258335	0,8741648511378923
B'	6,632095695490835	7,96103993956143	6,193803393782454	8,749595327190269

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

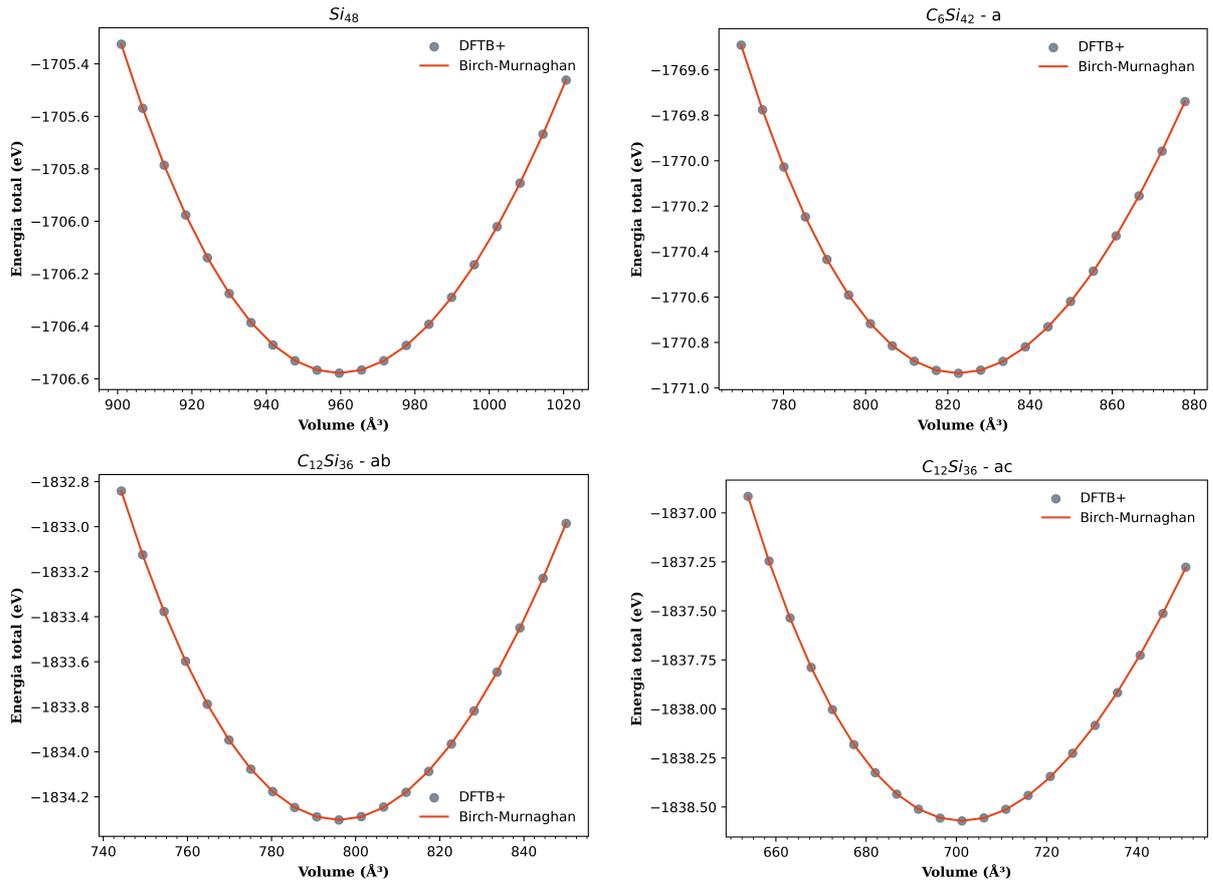


Figura 39 – Curvas de energia total em função do volume para as estruturas com uc111x.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 16 – Valores para B e B' obtidos através do ajuste da função de Birch-Murnaghan aos dados de energia total em função do volume para uc111x.

Estruturas				
	$Si_{48}$	$C_6Si_{42} - a$	$C_{12}Si_{36} - ab$	$C_{12}Si_{36} - ac$
B (eV/Å³)	0,6340257097188667	0,7425074920287283	0,7897062687822313	0,8737040592987864
B'	6,694147878857992	8,24866730460277	6,274760484514157	9,353498478127047

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

## B.2 MÓDULO DE YOUNG

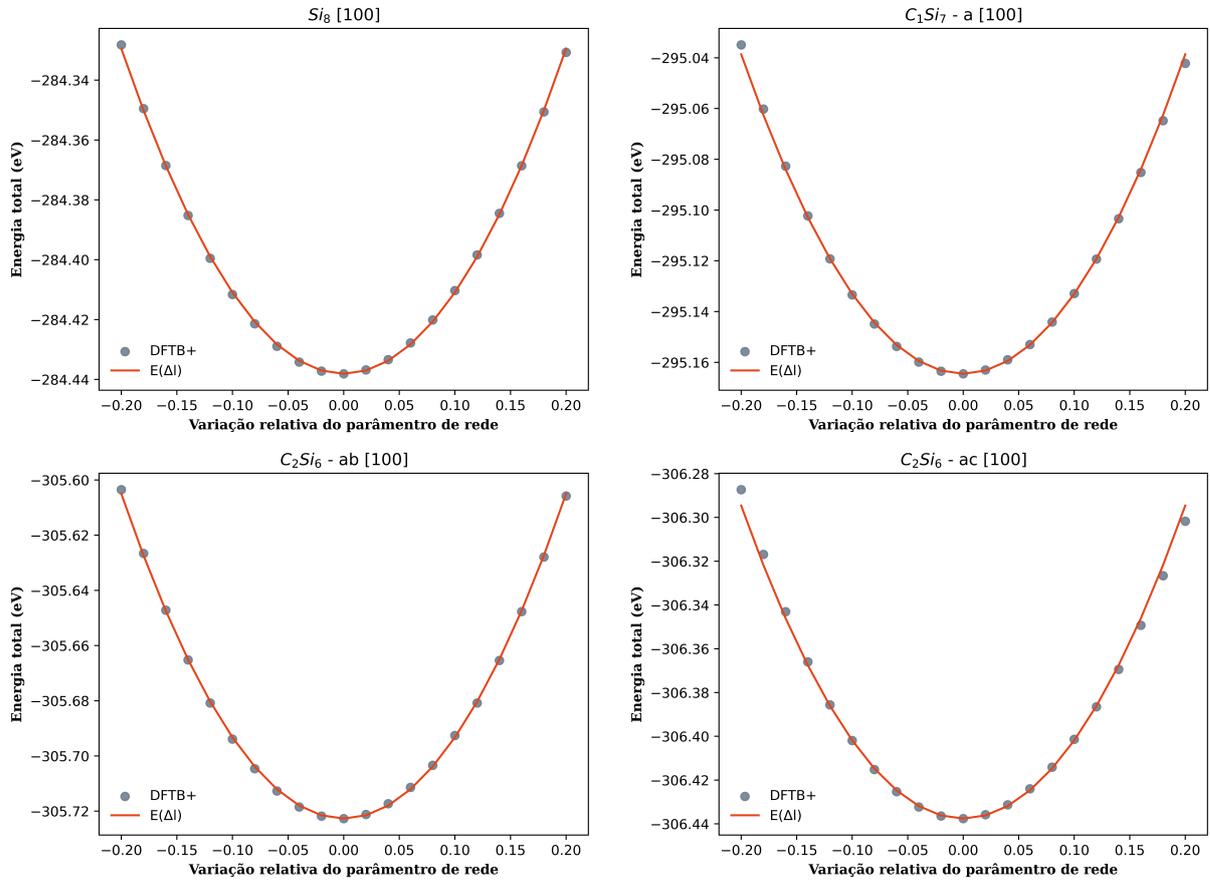


Figura 40 – Curvas de energia total em função da variação relativa do parâmetro de rede na direção [100] para as estruturas com uc100x.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 17 – Valores para Y obtidos através do ajuste da função  $E(\Delta l)$  aos dados de energia total em função da variação relativa do parâmetro rede na direção [100] da uc100x.

Estruturas				
	$Si_8$	$C_1Si_7 - a$	$C_2Si_6 - ab$	$C_2Si_6 - ac$
Y (eV/Å <sup>3</sup> )	1,00087238415832	1,2204354682298642	1,1500404887013862	1,4183663193351854

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

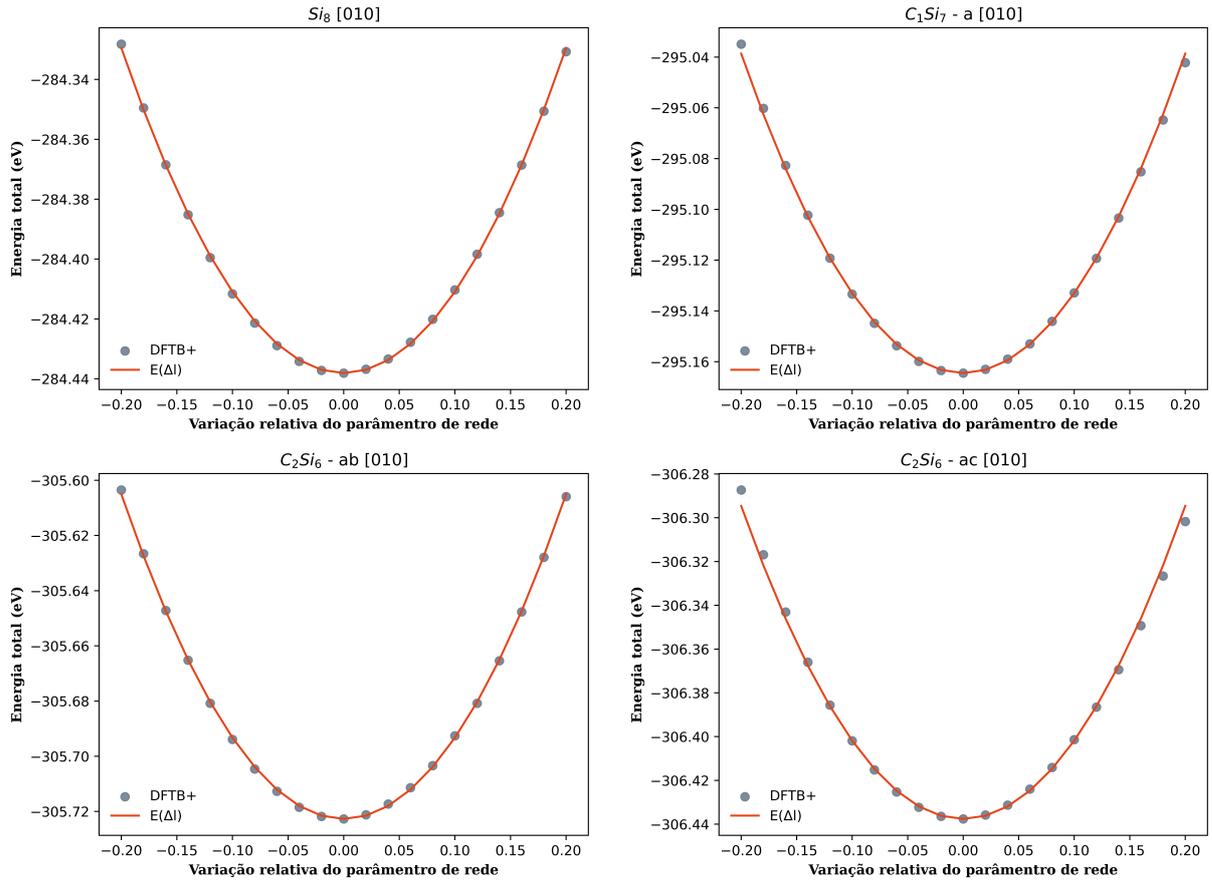


Figura 41 – Curvas de energia total em função da variação relativa do parâmetro de rede na direção [010] para as estruturas com uc100x.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 18 – Valores para  $Y$  obtidos através do ajuste da função  $E(\Delta l)$  aos dados de energia total em função da variação relativa do parâmetro rede na direção [010] da uc100x.

Estruturas				
	$Si_8$	$C_1Si_7 - a$	$C_2Si_6 - ab$	$C_2Si_6 - ac$
$Y$ (eV/Å <sup>3</sup> )	1,00087238415832	1,2204354682298642	1,1518819132427767	1,4183663193351854

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

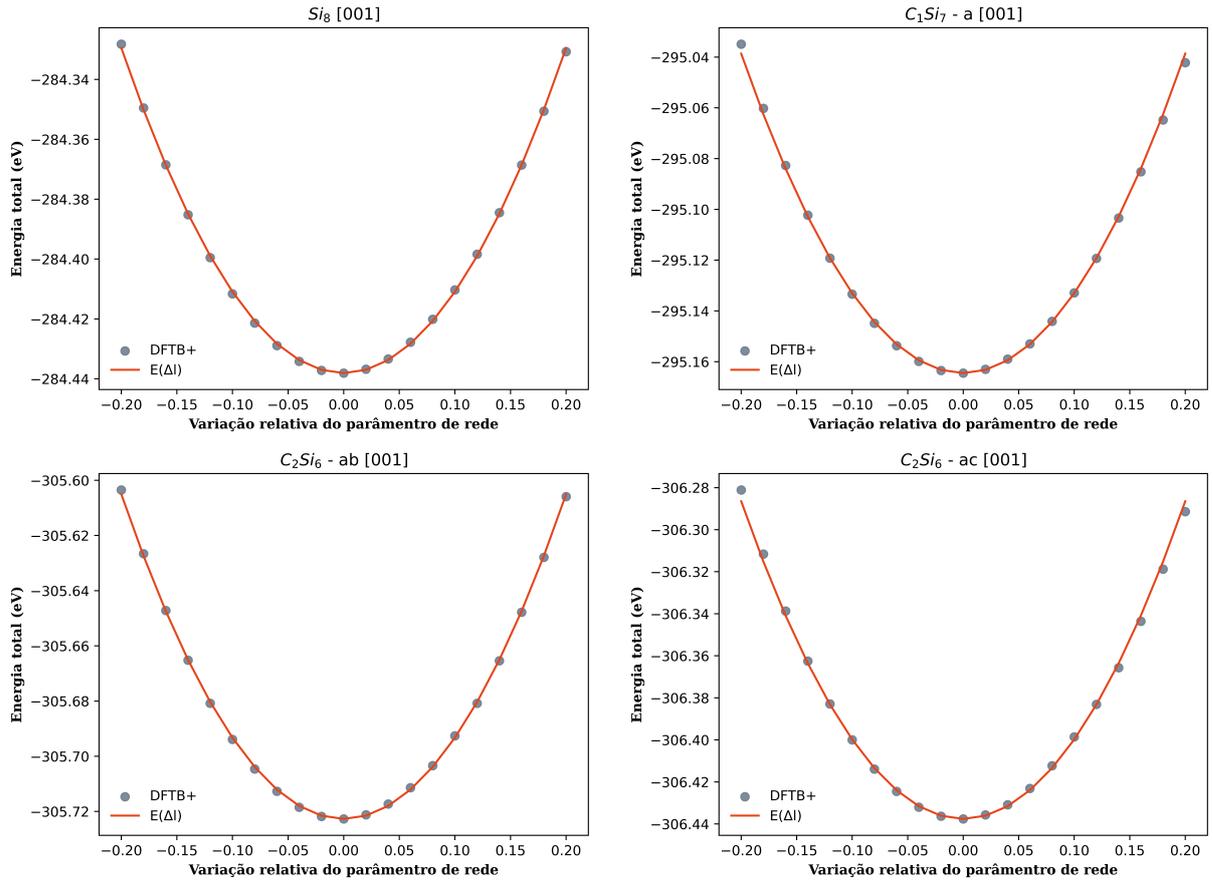


Figura 42 – Curvas de energia total em função da variação relativa do parâmetro de rede na direção [001] para as estruturas com uc100x.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 19 – Valores para  $Y$  obtidos através do ajuste da função  $E(\Delta l)$  aos dados de energia total em função da variação relativa do parâmetro rede na direção [001] da uc100x.

Estruturas				
	$Si_8$	$C_1Si_7 - a$	$C_2Si_6 - ab$	$C_2Si_6 - ac$
$Y$ (eV/Å <sup>3</sup> )	1,00087238415832	1,2204354682298642	1,1517410982601282	1,6430848605621815

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

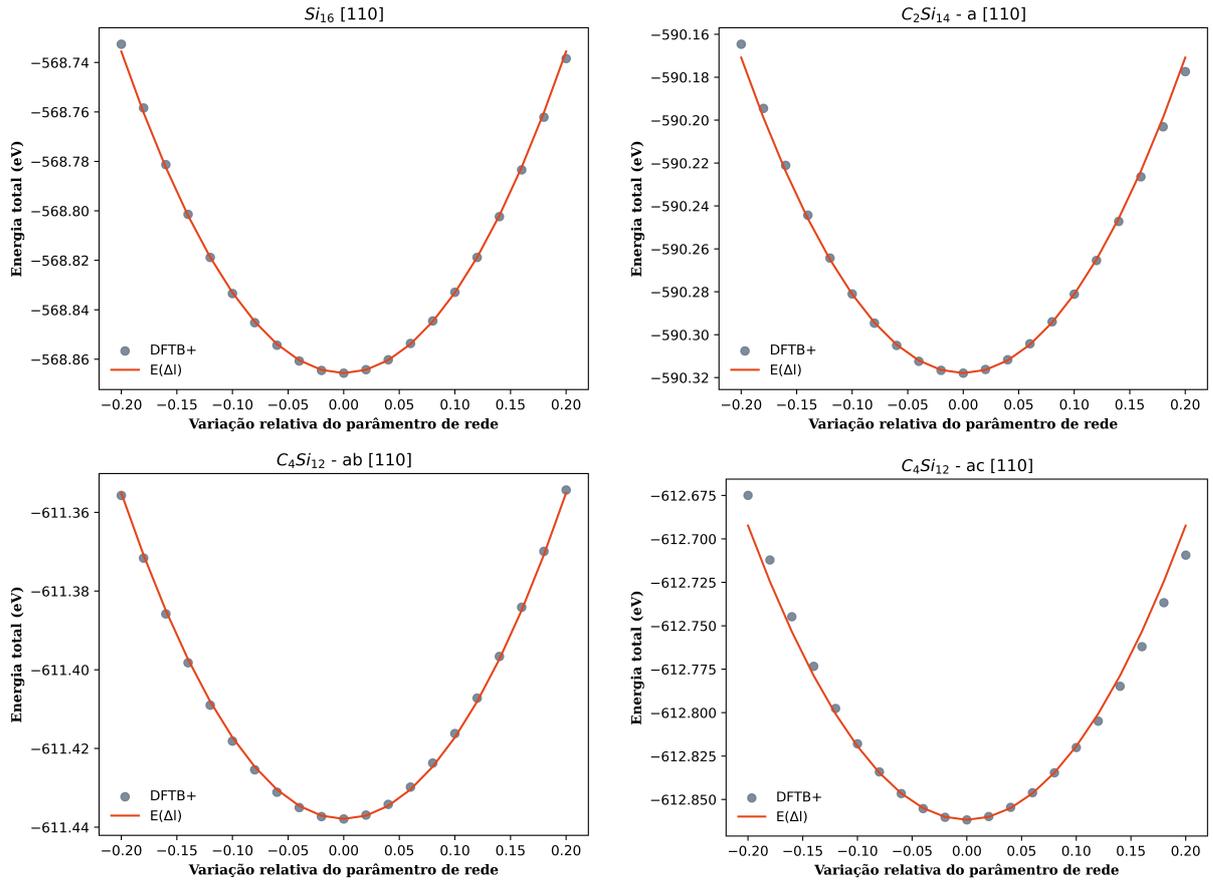


Figura 43 – Curvas de energia total em função da variação relativa do parâmetro de rede na direção [110] para as estruturas com uc110x.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 20 – Valores para  $Y$  obtidos através do ajuste da função  $E(\Delta l)$  aos dados de energia total em função da variação relativa do parâmetro rede na direção [110] da uc110x.

Estruturas				
	$Si_{16}$	$C_2Si_{14} - a$	$C_4Si_{12} - ab$	$C_4Si_{12} - ac$
$Y$ (eV/Å <sup>3</sup> )	1,1980799019183417	1,425909095530244	0,8825563746029825	1,6801508066011783

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

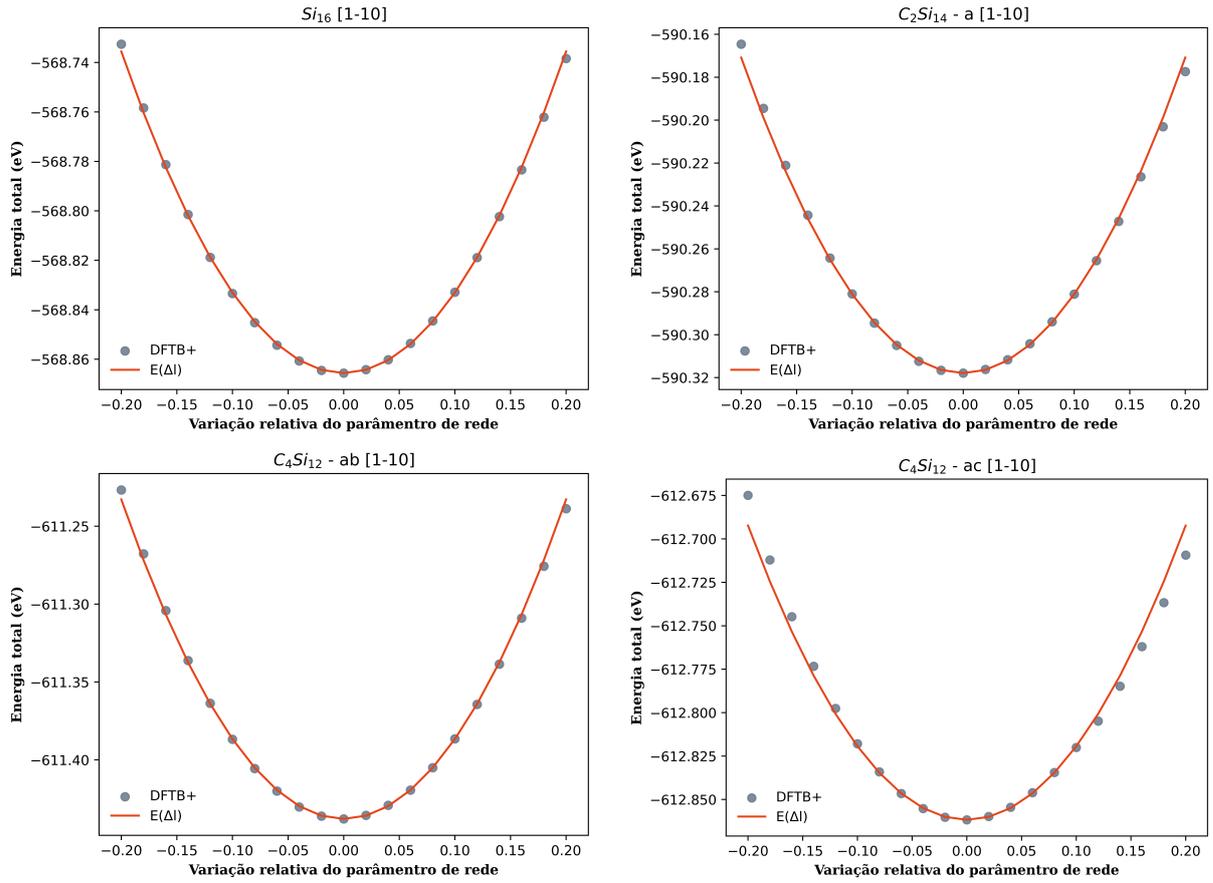


Figura 44 – Curvas de energia total em função da variação relativa do parâmetro de rede na direção [1-10] para as estruturas com uc110x.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 21 – Valores para Y obtidos através do ajuste da função  $E(\Delta l)$  aos dados de energia total em função da variação relativa do parâmetro rede na direção [1-10] da uc110x.

Estruturas				
	$Si_{16}$	$C_2Si_{14} - a$	$C_4Si_{12} - ab$	$C_4Si_{12} - ac$
Y (eV/Å <sup>3</sup> )	1,1979253688779803	1,4258423709347334	1,8461290529514904	1,6801891546198964

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

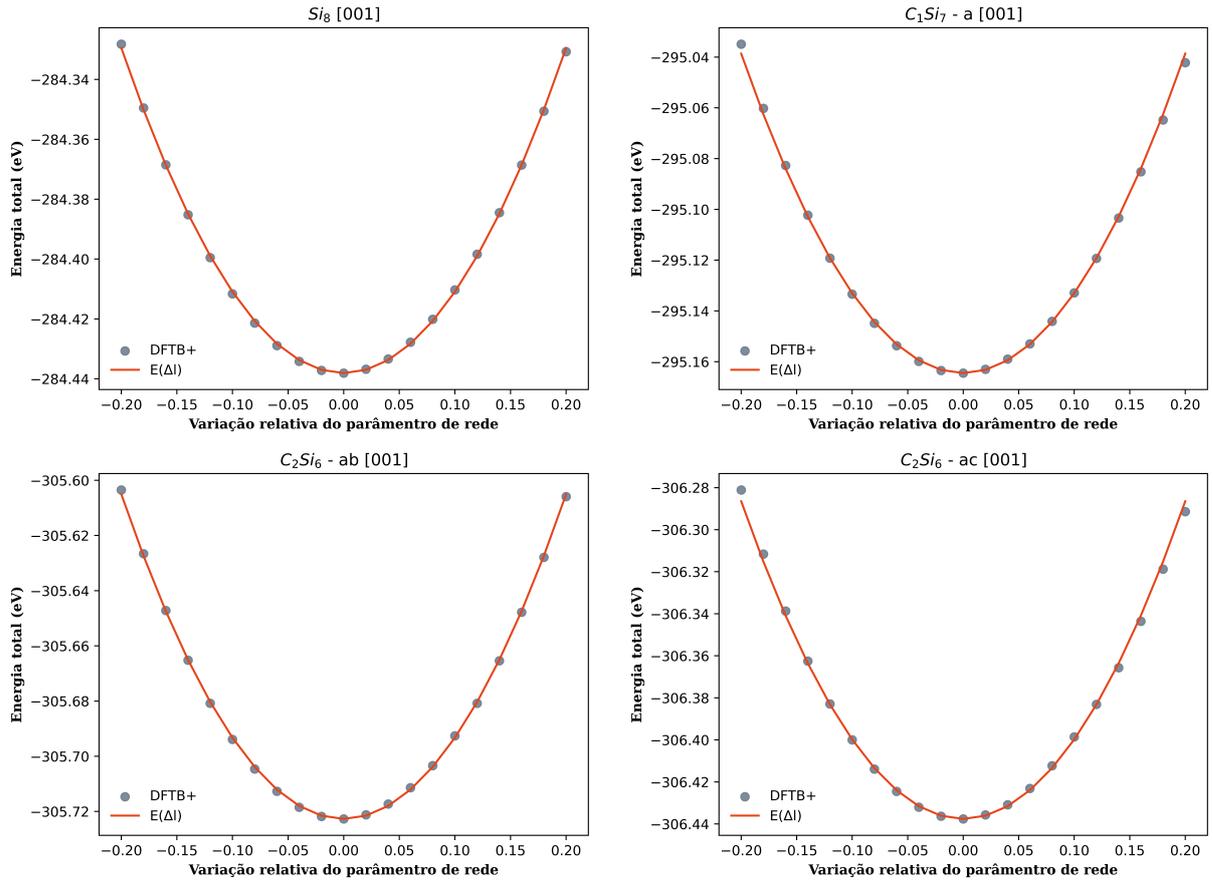


Figura 45 – Curvas de energia total em função da variação relativa do parâmetro de rede na direção [001] para as estruturas com uc110x.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 22 – Valores para  $Y$  obtidos através do ajuste da função  $E(\Delta l)$  aos dados de energia total em função da variação relativa do parâmetro rede na direção [001] da uc110x.

Estruturas				
	$Si_{16}$	$C_2Si_{14} - a$	$C_4Si_{12} - ab$	$C_4Si_{12} - ac$
$Y$ (eV/Å <sup>3</sup> )	1,0013122365011164	1,2258582963955955	1,1754929288832887	1,6495878526832317

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

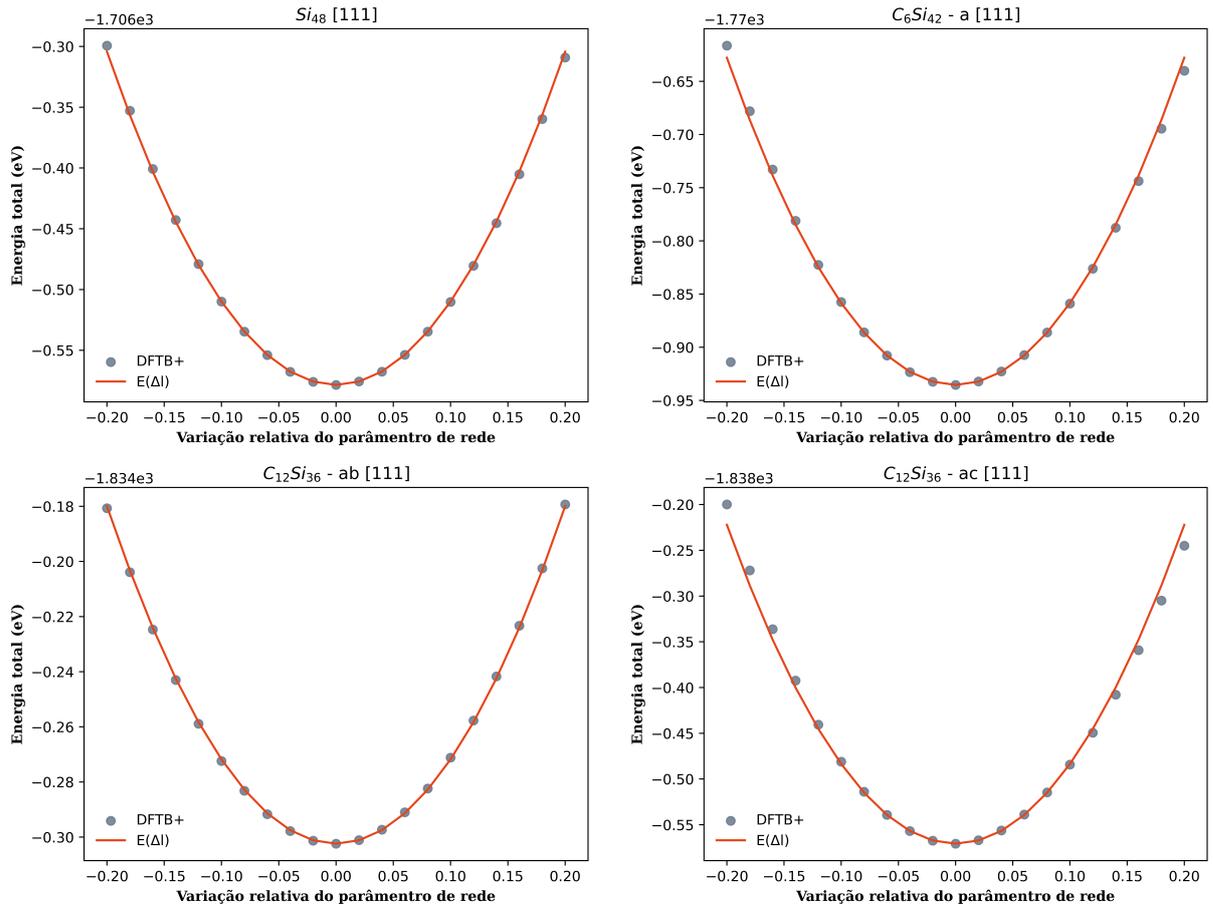


Figura 46 – Curvas de energia total em função da variação relativa do parâmetro de rede na direção [111] para as estruturas com uc111x.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 23 – Valores para Y obtidos através do ajuste da função  $E(\Delta l)$  aos dados de energia total em função da variação relativa do parâmetro rede na direção [111] da uc111x.

	Estruturas			
	$Si_{48}$	$C_6Si_{42} - a$	$C_{12}Si_{36} - ab$	$C_{12}Si_{36} - ac$
Y (eV/Å <sup>3</sup> )	1,2632258685460416	1,4916669518959254	0,7075789980486441	1,7824576016498732

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

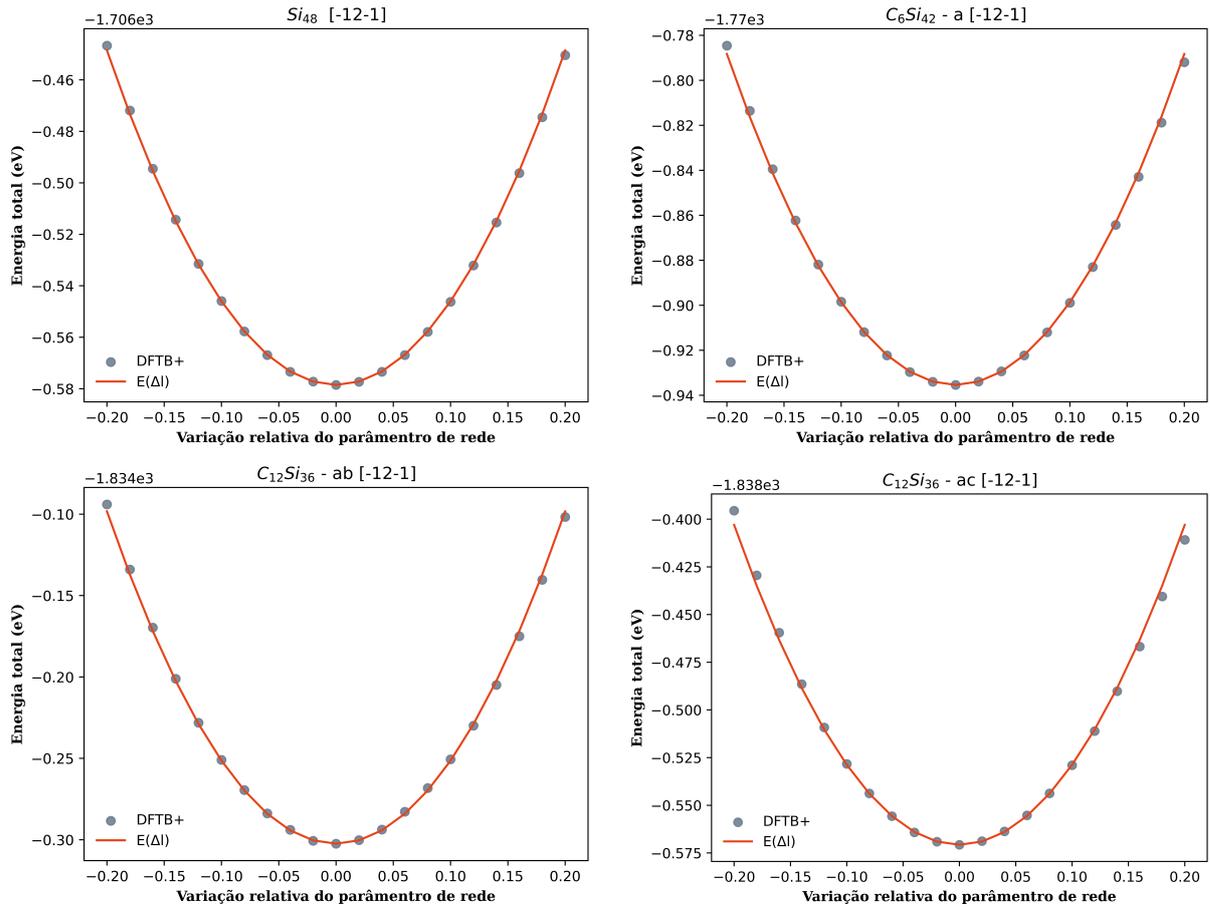


Figura 47 – Curvas de energia total em função da variação relativa do parâmetro de rede na direção [-12-1] para as estruturas com uc111x.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 24 – Valores para Y obtidos através do ajuste da função  $E(\Delta l)$  aos dados de energia total em função da variação relativa do parâmetro rede na direção [-12-1] da uc111x.

<b>Estruturas</b>				
	$Si_{48}$	$C_6Si_{42} - a$	$C_{12}Si_{36} - ab$	$C_{12}Si_{36} - ac$
<b>Y (eV/Å<sup>3</sup>)</b>	1,1967437549456674	1,4265572729034541	1,843155111844763	1,689080452441983

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

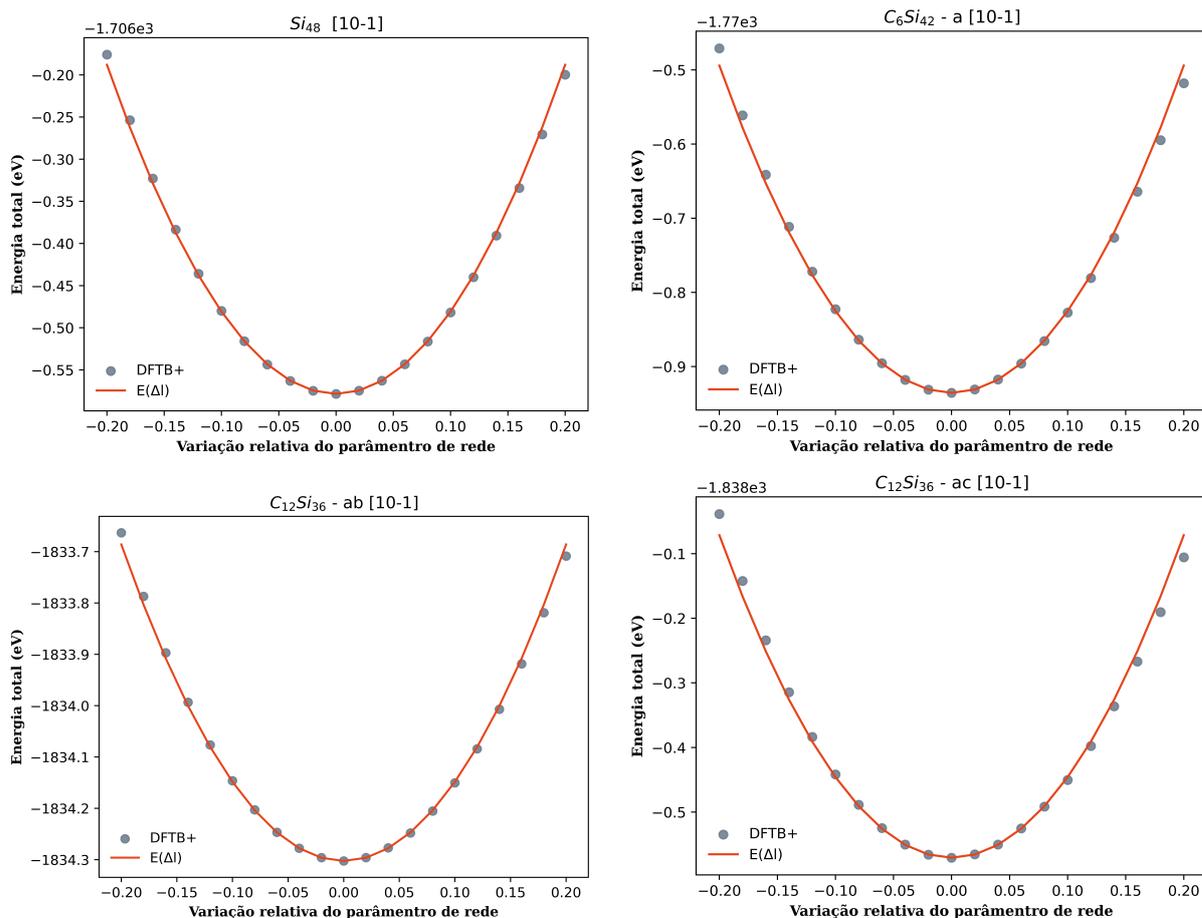


Figura 48 – Curvas de energia total em função da variação relativa do parâmetro de rede na direção [10-1] para as estruturas com uc111x.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 25 – Valores para Y obtidos através do ajuste da função  $E(\Delta l)$  aos dados de energia total em função da variação relativa do parâmetro rede na direção [10-1] da uc111x.

<b>Estruturas</b>				
	$Si_{48}$	$C_6Si_{42} - a$	$C_{12}Si_{36} - ab$	$C_{12}Si_{36} - ac$
<b>Y (eV/Å<sup>3</sup>)</b>	1,1992094728662868	1,4262046038128098	1,8560013900007395	1,72765208489469

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

## APÊNDICE C – ENERGIA TOTAL DAS ESTRUTURAS EM BULK

A energia total de cada átomo livre é:

- (i) Si = -29,7169 eV;
- (ii) C = -38,0549 eV.

Tabela 26 – Energia total das estruturas em *bulk* no método non-SCC DFTB.

non-SCC DFTB		
	Estrutura	Energia total (eV)
	$Si_8$	-284,4381
<b>uc</b>	$C_1Si_7 - a$	-295,2915
<b>100x</b>	$C_2Si_6 - ab$	-306,4541
	$C_2Si_6 - ac$	-306,7472

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).

Tabela 27 – Energia total das estruturas em *bulk* no método SCC DFTB.

SCC DFTB		
	Estrutura	Energia total (eV)
	$Si_8$	-284,4381
<b>uc</b>	$C_1Si_7 - a$	-295,1645
<b>100x</b>	$C_2Si_6 - ab$	-305,7227
	$C_2Si_6 - ac$	-306,4376
	$Si_{16}$	-568,8656
<b>uc</b>	$C_2Si_{14} - a$	-590,3179
<b>110x</b>	$C_4Si_{12} - ab$	-611,4379
	$C_4Si_{12} - ac$	-612,8617
	$Si_{48}$	-1706,5785
<b>uc</b>	$C_6Si_{42} - a$	-1770,9354
<b>111x</b>	$C_{12}Si_{36} - ab$	-1834,3024
	$C_{12}Si_{36} - ac$	-1838,5707

Fonte: Elaborado pelo autor. (2023).



```

# seguindo o esquema de
# Monkhorst-Pack

      8   0   0
      0   8   0
      0   0   8
      0.5 0.5 0.5
}
SlaterKosterFiles = Type2FileNames { # Arquivos de Slater-Koster
# com os parametros
# utilizados pelo metodo DFTB.

      Prefix = "~/pbc-0-3/"
      Separator = "-"
      Suffix = ".skf"
      LowerCaseTypeName = No
}
Dispersion = DftD4 { # Ativa os termos associao a
# dispersao.
# (interacoes de Van der Waals).

      s8 = 2.1667394
      s9 = 1.0
      a1 = 0.5646391
      a2 = 4.9576353
}
}
Options = {
      WriteDetailedXML = No
      WriteAutotestTag = No
      WriteResultsTag = No
      WriteDetailedOut = Yes
      RandomSeed = 0
      WriteHS = No
      WriteRealHS = No
      MinimiseMemoryUsage = No
}
Analysis = {
      CalculateForces = Yes
}
ParserOptions = {
      ParserVersion = 12
      WriteHSDInput = Yes
      IgnoreUnprocessedNodes = No
      StopAfterParsing = No
}
}

```