

Jadson Xavier Cantuaria

**Estudo das Propriedades Estruturais e
Eletrônicas dos Cristais de DNTT e DNSS
Utilizando Métodos de Primeiros Princípios**

Araguaína

2014

Jadson Xavier Cantuaria

**Estudo das Propriedades Estruturais e Eletrônicas dos
Cristais de DNTT e DNSS Utilizando Métodos de
Primeiros Princípios**

Monografia apresentada como parte dos pré-requisitos para obter o título de Licenciado em Física.

Universidade Federal do Tocantins – UFT

Curso de Licenciatura em Física

Orientador: Prof. Dra. Regina Lélis Sousa

Araguaína

2014

Jadson Xavier Cantuaria

Estudo das Propriedades Estruturais e Eletrônicas dos Cristais de DNTT e DNSS Utilizando Métodos de Primeiros Princípios/ Jadson Xavier Cantuaria. – Araguaína, 2014-

65 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dra. Regina Lélis Sousa

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Tocantins – UFT
Curso de Licenciatura em Física, 2014.

1. DNTT e DNSS. 2. Teoria do Funcional da Densidade . I. Orientador. II. Universidade xxx. III. Faculdade de xxx. IV. Título

CDU 02:141:005.7

Jadson Xavier Cantuaria

Estudo das Propriedades Estruturais e Eletrônicas dos Cristais de DNTT e DNSS Utilizando Métodos de Primeiros Princípios

Monografia apresentada como parte dos pré-requisitos para obter o título de Licenciado em Física.

Trabalho aprovado. Araguaína, 16 de Outubro de 2014:

Prof. Dra. Regina Lélis Sousa
Orientadora

Prof. Dra. Érica Cupertino Gomes
Membro 1

Prof. Dra. Liliana Yolanda Ancalla
Dávila
Membro 2

Araguaína
2014

Agradecimentos

Resumo

A área da eletrônica orgânicos nos últimos anos têm ganhado grande atenção da comunidade científica devido às possibilidades de aplicações em dispositivos eletrônicos, tais como LEDs (dispositivos emissores de luz), células fotovoltaicas, transistores ou sensores. Dentre as características atrativas destes materiais, destacamos o baixo custo, facilidade de processamento utilizando métodos de química molhada, flexibilidade estrutural e possibilidade de construção de dispositivos com grandes áreas. Entretanto, para se obter dispositivos eficientes, é fundamental que o semicondutor orgânico empregado como camada ativa tenha alta mobilidade e estabilidade em atmosfera. A construção de dispositivos eficientes tem se mostrado um desafio. Do ponto de vista da modelagem computacional, o problema de estudar esse tipo de material é a complexidade dos cálculos utilizando métodos de primeiros princípios. Metodologias baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory - DFT) tem sido empregadas, mas, nestes casos, não é possível descrever adequadamente as interações de longo alcance com os funcionais de troca e correlação padrões. É imperativo o uso de correções para descrição das forças de van der Waals (vdW) existentes entre as moléculas. No presente trabalho, apresentamos resultados para investigações das propriedades estruturais e eletrônicas dos cristais de DNTT (dinafto[2,3-b:2,3-f]thieno[3,2-b]-tiofeno) e DNSS (dinafto[2,3-b:2,3-f]thieno[3,2-b]-selofeno) empregando duas metodologias de correção das forças de van der Waals no funcional de troca e correlação GGA-PBE: uma correção empírica, baseada nos coeficientes C_6 e uma correção não empírica e não local. Nosso foco é discutir a eficiência e precisão na descrição das propriedades destes dois semicondutores utilizando duas estratégias distintas para descrever as interações de van der Waals. Obtivemos sucesso com as duas correções, entretanto, a correção empírica tem mostrado resultados mais promissores.

Palavras-chaves: latex. abntex. editoração de texto.

Abstract

This is the english abstract.

Key-words: latex. abntex. text editoration.

Sumário

	Introdução	17
1	MATERIAIS CRISTALINOS	21
1.1	Redes de Bravais	21
1.2	Estrutura Cristalina	23
1.2.1	Célula Unitária e Célula de Wigner-Seitz	23
1.3	Lei de Bragg	24
2	ELÉTRONS NOS SÓLIDOS: TEORIA DAS BANDAS DE ENERGIA	27
2.1	Gás de Elétrons Livres	27
2.2	Elétrons em um Potencial Cristalino: Teorema de Bloch	29
2.3	Metais, Semicondutores e Isolantes	30
3	FUNDAMENTOS DA TEORIA QUÂNTICA	31
4	TEORIA QUÂNTICA DOS MATERIAIS	33
4.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	33
4.2	Teoria do Funcional da Densidade	34
4.3	Equações de Kohn-Sham	35
4.4	Aproximações para $E_{xc}[n]$	37
4.4.1	Aproximação da Densidade Local - LDA	37
4.4.2	Aproximações Generalizadas com o Gradiente - GGA	37
4.5	Ondas Planas	38
4.6	Pseudopotenciais	38
4.6.1	Pseudopotenciais de Norma conservada	41
4.6.2	Pseudopotenciais Ultrasuaves (<i>Ultrasoft</i> ou de Vanderbilt)	42
4.7	Força de van der Waals (vdW)	43
5	ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICA CAS DOS CRISTAIS DE DNTT E DNSS	47
5.1	Metodologia Teórica	47
5.2	Propriedades Estruturais	49
5.3	Propriedades Eletrônicas	52
6	CONCLUSÃO	61
	Conclusão	61

Referências 63

Lista de ilustrações

Figura 1 – Moléculas de DNTT e DNSS	18
Figura 2 – Redes de Bravais Bidimensionais: rede quadrada, oblíqua, retangular, retangular centrada e hexagonal.	22
Figura 3 – Redes de Bravais tridimensionais.	22
Figura 4 – Estrutura cristalina formada a partir da associação de uma base a cada ponto de uma rede de Bravais.	23
Figura 5 – Demonstração da metodologia usada para obtenção da Célula de Wigner-Seitz mostrada pelas regiões sombreadas (??).	24
Figura 6 – Ilustração para a Lei Bragg.	25
Figura 7 – (a) Condições de contorno fixas as quais a função de onda eletrônica é zero fora da caixa cúbica de lado L. (b) Condições de contorno periódicas, segundo as quais a caixa é repetida periodicamente nas três dimensões cartesianas.	28
Figura 8 – Exemplo de um material que tem o numero de elétrons por célula primitiva	30
Figura 9 – Ciclo de autoconsistência	36
Figura 10 – Funções de onda all-electron - AE - para o átomo de Si utilizando o funcional de troca e correlação LDA.	39
Figura 11 – Comparação entre as funções de onda all-electron - AE - e as pseudofunções de onda - PS - para um pseudopotencial de norma conservada e multicanal (diferentes componentes de momento angular estão separadas) para o átomo de Si. Este pseudopotencial foi gerado com o PWSCF e utilizando a receita de RRKJ.	40
Figura 12 – Comparação entre as funções de onda all-electron - AE - e as pseudofunções de onda - PS - para um pseudopotencial ultrasuave para o átomo de Si. Neste caso, o gráfico mostra um dos testes de transferibilidade realizados para averiguar a qualidade do pseudopotencial. Este pseudopotencial foi gerado com o PWSCF e utilizando a receita de RRKJ.	41
Figura 13 – Comparação entre a função de onda all-electron - AE - e as pseudofunções de onda - PS - de norma conservada e ultrasuave para o caso do O (função 2s). Incluímos ainda os valores da energia de corte para convergência da energia total utilizando os diferentes pseudopotenciais (Fonte: Vanderbilt Ultrasoft Pseudopotential site: http://www.physics.rutgers.edu/dhv/uspp).	41
Figura 14 – Estrutura cristalina do DNTT e DNSS	48
Figura 15 – Cristais de DNTT e DNSS	49

Figura 16 – Primeira zona de Brillouin para os sistemas estudados (HUMMER; AMBROSCH-DRAXL, 2005)	53
Figura 17 – Estrutura de bandas do cristal de DNSS com os parâmetros experimentais mantidos fixos	54
Figura 18 – Estrutura de bandas do cristal de DNTT com os parâmetros experimentais mantidos fixos comparados com as metodologia de relaxação <i>Dofree</i>	54
Figura 19 – Estrutura de bandas do cristal de DNTT com os parâmetros experimentais mantidos fixos comparados com as metodologias de relaxação <i>Vc-relax</i>	55
Figura 20 – Estrutura de bandas do cristal de DNSS com os parâmetros experimentais mantidos fixos comparados com as metodologias de relaxação de relaxação <i>Dofree</i>	57
Figura 21 – Densidade de estados para os cristais de DNTT e DNSS com parâmetros de rede fixados nos valores experimentais.	59

Lista de tabelas

Tabela 1 – Parâmetros para Correção da Dispersão	45
Tabela 2 – Menores Distâncias Intermoleculares nos empacotamentos Herringbone e π -stack para o cristal de DNTT	50
Tabela 3 – Parâmetros de rede para o DNTT otimizados com PBE, DFT-D e vdW-DF utilizando o método <i>Dofree</i> (ângulos fixos) e <i>Vc-relax</i> (Variando toda a célula). Dados experimentais da literatura são mostrados para comparação (YAMAMOTO; TAKIMIYA, 2007).	51
Tabela 4 – Parâmetros de rede para o DNSS otimizados com DFT-padrão e DFT+vdW utilizando o método <i>Dofree</i> (ângulos fixos) e <i>Vc-relax</i> (Variando toda a célula). Dados experimentais da literatura são mostrados para comparação. (YAMAMOTO; TAKIMIYA, 2007)	51
Tabela 5 – Valores da Energia Total dos cristais de DNTT e DNSS otimizados com <i>Dofre</i> e <i>Vc-relax</i>	52
Tabela 6 – Gap de energia direto e indireto para os cristais de DNTT e DNSS com valores experimentais e relaxados com PBE e DFT-D, relacionados as linhas de alta simetria.	56
Tabela 7 – Valores de dispersões das bandas de valência (VBH-1, VBH) e condução (CBL, CBL+1) nas quatro linhas de alta simetria (ΓY , ΓZ , ΓB e ΓA) para os cristais de DNTT e DNTT com a célula unitária mantidas com os valores experimentais.	58

Introdução

Atualmente o campo da eletrônica orgânica tem ganhado grande importância no cenário tecnológico, devido ao surgimento de alguns dispositivos eletrônicos altamente flexíveis e de boa qualidade. Esses novos dispositivos são baseados em materiais orgânicos que revolucionam a cada dia a tecnologia. Os dispositivos obtidos a partir de semicondutores orgânicos têm muitas características atrativas, tais como: flexibilidade, baixo custo de produção, possibilidade de cobertura de grandes áreas, possibilidade de engenharia de gap originando novas aplicações tecnológicas, possibilidade de uso de processos de química molhada, entre muitas outras.

O grande desafio nesta área tem sido a obtenção de camadas orgânicas ativas eficientes. Tomemos por exemplo, as células solares. Células fotovoltaicas construídas com Si têm eficiência de conversão de energia da ordem de 20 a 25 %. Entretanto, para a melhor célula fotovoltaica tendo um orgânico como camada ativa, a eficiência está entre 5 a 8 %. A grande dificuldade em aumentar estes valores está nos processos de recombinação indesejáveis de elétrons e buracos. O problema é agravado pelo fato de que os semicondutores orgânicos tendem a formar filmes amorfos. Após alguns anos de pesquisa, atualmente é consenso que para se obter dispositivos eficientes é fundamental que o semicondutor orgânico empregado como camada ativa tenha alta mobilidade de portadores de carga (que está diretamente relacionado a filmes mais homogêneos) e estabilidade em atmosfera. Se estas características não são contempladas, a eficiência dos dispositivos orgânicos é comprometida.

Várias estratégias têm sido utilizadas para aumentar a eficiência dos semicondutores orgânicos. Dentre estas estratégias, destacamos a síntese de novos materiais que apresentem valores elevados de mobilidade de portadores de carga. Atualmente, o pentaceno e os derivados de tiofeno estão entre os materiais que apresentam esta característica. O pentaceno tem sido utilizado com sucesso na fabricação de transistores orgânicos, entretanto, os valores de mobilidade dos dispositivos eletrônicos tendo este material como camada orgânica ativa ainda estão muito baixos (HUMMER; AMBROSCH-DRAXL, 2005). Recentemente, foi relatada a síntese de uma série de novos semicondutores orgânicos (KANG et al., 2011), que são materiais com alta resistência à oxidação e que exibem excelentes valores de mobilidade de portadores de carga.

Dentre os casos de sucesso, destacamos os semicondutores orgânicos formados pela junção de acenos e anéis de tiofeno, dando origem a compostos chamados tienoacenos (Lelis-Sousa; Sotomayor; Dávila, 2013). Basicamente, deseja-se unir materiais com valores elevados de mobilidade de carga e alta estabilidade para se obter um novo com-

posto que reúna as melhores propriedades de ambos. O DNTT e o DNSS (ver figura 1) têm se destacado, por apresentarem excelente estabilidade em ambiente, altos valores de mobilidade de carga e também serem facilmente sintetizáveis (YAMAMOTO; TAKIMIYA, 2007). A molécula que dá origem ao cristal molecular semiconductor pode ser vista na figura 1. Ambos, DNTT e DNSS, possuem estrutura molecular semelhante. O DNTT é composto pela junção de grupos naftalenos e 1 grupo tieno, enquanto o DNSS tem a estrutura originada da fusão entre naftalenos e anéis de selefeno. Conforme pode ser visto da figura 1, a diferença entre eles é o heteroátomo: no DNTT temos o enxofre como heteroátomo, enquanto no DNSS, o enxofre é substituído por um átomo de selênio. Estes semicondutores foram produzidos recentemente (YAMAMOTO; TAKIMIYA, 2007; SOKOLOV et al., 2011) e já acumulam várias aplicações de sucesso na construção de transistores de campo. Pouco se sabe acerca das propriedades eletrônicas do DNTT (NIIMI et al., 2011) e não é de nosso conhecimento, estudos atomísticos relacionados ao DNSS.

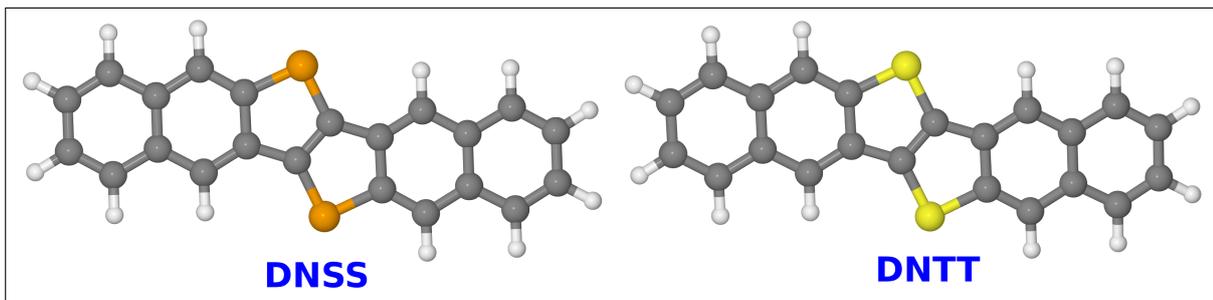


Figura 1 – Moléculas de DNTT e DNSS

Devido à relação de interdependência entre a estrutura e as propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados, nosso objetivo é investigar, do ponto de vista quântico, o arranjo cristalino e as propriedades estruturais para os cristais de DNTT e DNSS. Para esta fase final do nosso trabalho, utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade e o código computacional Quantum-Espresso (GIANNOZZI et al., 2009), mas foi introduzida importante correção em nossas simulações com a finalidade de obter morfologias realistas para o material orgânico.

Nos últimos relatórios, foi apresentada uma investigação detalhada das propriedades estruturais e eletrônicas do DNSS e DNTT, mas todos os resultados foram obtidos para a situação na qual os parâmetros de rede da célula unitária foram fixados nos valores experimentais. No presente trabalho, realizamos cálculos de relaxação da célula unitária e também discutimos as implicações da nova geometria nas propriedades eletrônicas dos cristais. Ressaltamos que só foi possível realizar tal investigação, porque tivemos o cuidado de inserir correções para as interações de longo alcance em nossa teoria.

Na seção ??, discutimos sobre as propriedades estruturais e eletrônicas dos cristais

de DNTT e DNSS com as células unitárias otimizadas com o funcional PBE e com a correção de van der Waals (PBE + vdW), utilizando duas metodologias de otimização dos parâmetros de rede do cristal: um método no qual os ângulos foram mantidos fixos (Dofree) e uma outra metodologia na qual toda a célula unitária foi otimizada (*Vc-relax*).

1 Materiais Cristalinos

Os materiais sólidos podem ser classificados como cristalinos e não-cristalinos, dependendo se há ou não regularidade na disposição dos mesmos em relação à seus vizinhos. As propriedades dos materiais sólidos cristalinos depende da estrutura cristalina, ou seja, da maneira na qual os átomos ou moléculas estão espacialmente disposto. Na seção 1.1 discutiremos os vários sistemas cristalinos existentes na natureza e a forma com que estudamos esses sistemas.

1.1 Redes de Bravais

As observações da regularidade e perfeição geométrica de cristais macroscópicos forneceram, já no século XVIII, os primeiros indícios de que os cristais são formados por uma coleção de partículas organizadas de forma periódica e que podem ser modelados a partir de uma repetição infinita de uma estrutura básica. A confirmação experimental desse fato, veio no século XX, por meio do experimento de difração de raios-X (Bragg, 1908) e do desenvolvimento de uma teoria elementar de difração de ondas por um sistema periódico.

Na física da matéria condensada, modelamos materiais cristalinos por meio de uma rede regular de pontos regularmente dispostos no espaço, sendo que a cada ponto desta rede associamos um átomo ou um grupo de átomos. Definimos uma rede de Rede de Bravais como sendo um arranjo infinito de pontos dispostos regularmente no espaço, tal que qualquer ponto desta rede pode ser localizado por um vetor de translação, \vec{R} (ver equação 1.1) (OLIVEIRA; JESUS, 2005):

$$R = n_1a_1 + n_2a_2 + n_3a_3 \quad (1.1)$$

na qual n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros e \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são vetores linearmente independentes e que definem uma propriedade fundamental da rede, a translação. Estes vetores garantem que as configurações atômicas sejam as mesmas para diferentes pontos do espaço. É natural que utilizemos \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 para definir os eixos cristalinos. Definida desta forma, a Rede de Bravais é um conceito puramente matemático e é apenas uma coleção de pontos escrito através de vetores. Este conjunto de pontos só terá nenhum sentido físico quando associamos a cada ponto uma base.

Uma questão que surge é quais são as redes fundamentais? As redes cristalinas podem ser mapeadas em si próprias por translações e por várias outras operações de simetria, como: identidade, inversão, rotação, reflexão um plano horizontal, vertical ou

diagonal e rotação imprópria. Físicos sempre utilizam a simetria da célula para classificá-las. E Auguste Bravais (em 1845) mostrou que, com base em operações de simetria, todas as redes possíveis se resumem a 5 redes bidimensionais e 14 redes tridimensionais (Notas de aula de Física do Estado Sólido - 2013.2 - Profa. Regina Lélis de Sousa) mostradas nas figuras 2 e 3. Para as redes tridimensionais, existem apenas 7 sistemas cristalinos

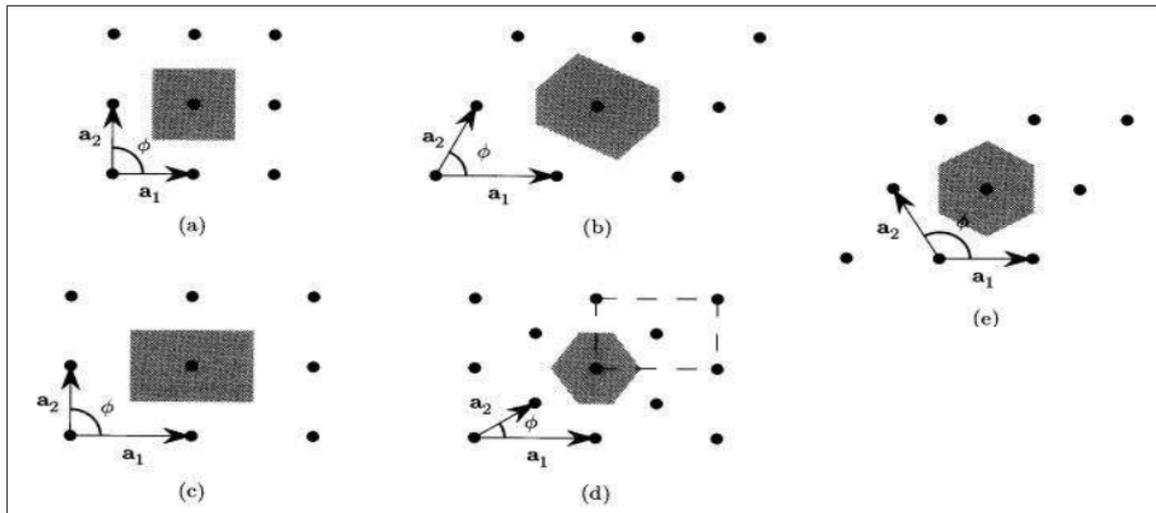


Figura 2 – Redes de Bravais Bidimensionais: rede quadrada, oblíqua, retangular, retangular centrada e hexagonal.

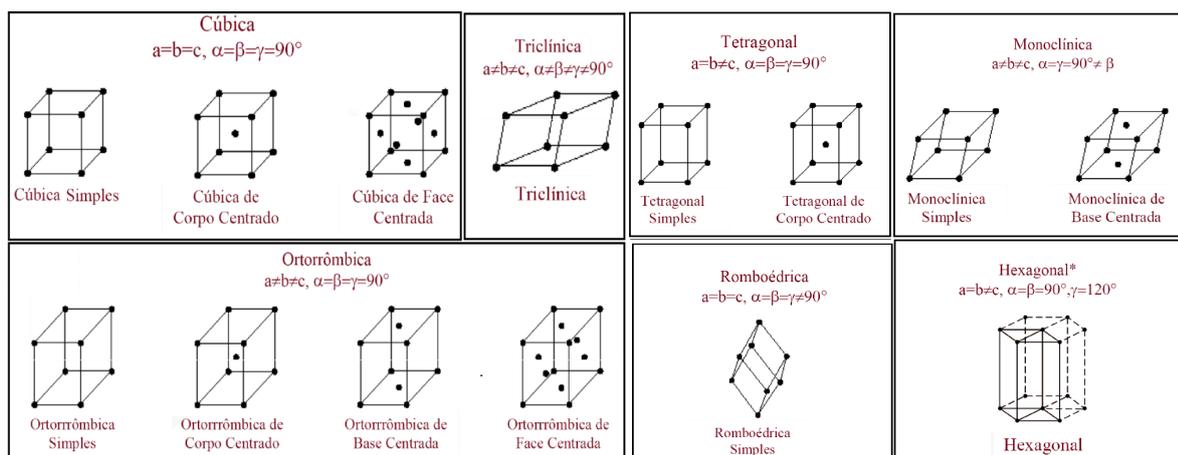


Figura 3 – Redes de Bravais tridimensionais.

(triclínica, cúbica, monoclínica, ortorrômbica, tetragonal, trigonal e hexagonal) e 14 tipos de redes (ver figura 3).

1.2 Estrutura Cristalina

Como podemos definir a estrutura cristalina dos mais variados materiais? Basta adicionarmos uma base (um átomo, um conjunto de átomos, íons ou moléculas) a cada ponto da rede de Bravais. Na figura 4, apresentamos uma esquema de como é formado um cristal, sendo a soma de uma rede com uma base.

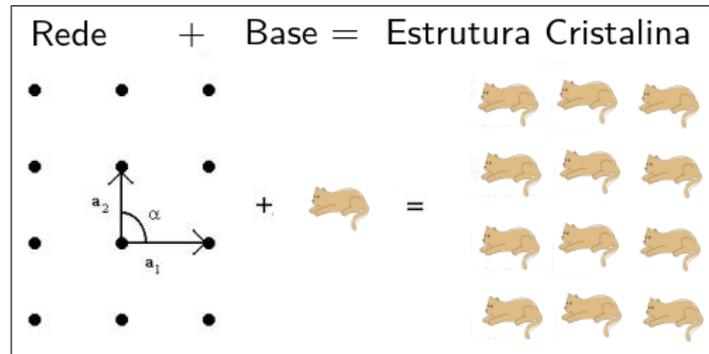


Figura 4 – Estrutura cristalina formada a partir da associação de uma base a cada ponto de uma rede de Bravais.

1.2.1 Célula Unitária e Célula de Wigner-Seitz

Definimos célula unitária convencional como sendo qualquer volume (ou área) finito (finita) que preenche completamente o espaço mediante translações sem superposições ou faltas (OLIVEIRA; JESUS, 2005; ??). Porém, podemos escolher uma célula unitária que tenha o menor volume ou área possível e esta é a célula unitária primitiva. A célula unitária primitiva contém apenas um ponto da rede de Bravais e é a célula unitária que contém a menor quantidade de átomos possíveis. Nos referimos à célula primitiva como célula de Wigner-Seitz.

Para construir a célula de wigner-Seitz escolhe-se um ponto da rede de Bravais, traça-se um plano (reta, no caso bidimensional) perpendicular na biseção entre esse ponto e os vizinhos do mesmo. A célula de Wigner-Seitz é o volume (área, no caso bidimensional) contido por esses planos (retas)

Para a simulação dos cristais de DNTT e DNSS, construímos células unitárias primitivas. Estes dois materiais se cristalizam em uma estrutura monoclinica e a base é formada por duas moléculas (de DNTT ou DNSS, a depender do cristal) não equivalentes. Os detalhes serão discutidos na seção 5.2.

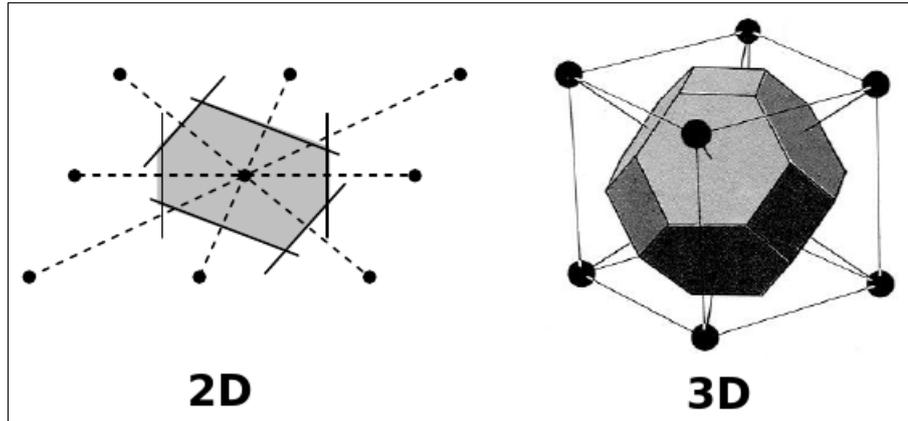


Figura 5 – Demonstração da metodologia usada para obtenção da Célula de Wigner-Seitz mostrada pelas regiões sombreadas (??).

1.3 Lei de Bragg

Experimentalmente, como podemos estudar os cristais? Como estamos na escala atômica ou molecular e uma das ferramentas mais convenientes para sondar as estruturas nestas escalas são as “espectroscopias”. Nossa intenção é analisar a estrutura da matéria em escalas microscópicas e mesoscópicas, digamos entre 1\AA e $1\mu\text{m}$, ou seja, abarcando 4 ou 5 ordens de magnitude.

Para os sólidos o uso de difração de fótons, nêutrons e elétrons é conveniente. Se fazemos incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, a estrutura, que é formada por uma série de planos paralelos, interagirá com a radiação e as ondas irão refletir em planos sucessivos. Devido a importância do uso de raios-X para investigar a estrutura cristalina, em 1915 W. H. Bragg (pai) e W. L. Bragg (filho) foram laureados com o prêmio Nobel de Física por terem desenvolvido uma metodologia que permitia a utilização da difração de raios-X para investigar as propriedades estruturais de materiais. Este evento foi determinante para o nascimento da Física do Estado Sólido. Segundo Bragg (Bragg, 1908), a radiação eletromagnética é refletida de forma especular pelos planos cristalinos (ver figura 6). Duas ondas sendo refletidas em dois planos separados por uma distância d irão sofrer interferência construtiva apenas se a diferença de caminho entre ambas for um número inteiro de comprimentos de onda (ver equação 1.2):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.2)$$

O padrão de interferência irá mostrar uma série de picos denominados “picos de Bragg”. Os picos de Bragg detectam flutuações da densidade com periodicidade $\lambda/2 \sin \theta$. A ausência de estrutura periódica no material irá se refletir na ausência de picos ou estrutura no padrão de espalhamento. Os valores de comprimentos de ondas ou energias devem ser aqueles que sejam da mesma ordem ou menor que a constante de rede do material a ser investigado (Bragg, 1908).

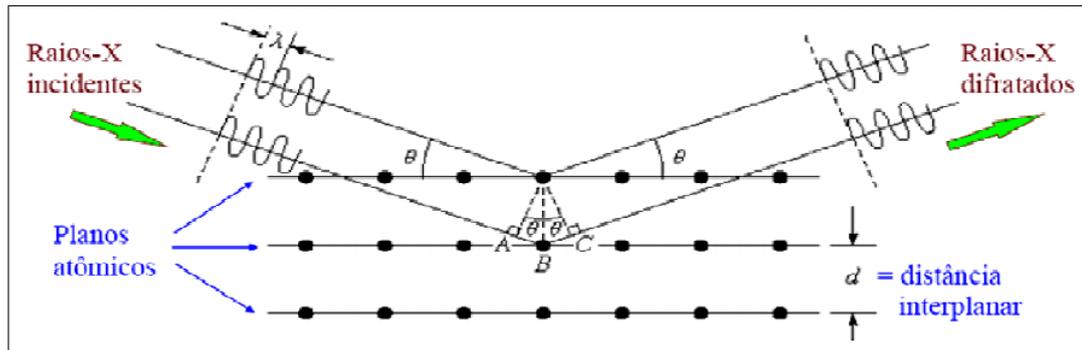


Figura 6 – Ilustração para a Lei Bragg.

Com a lei de Bragg podemos determinar a estrutura cristalina dos mais variados materiais em sua forma sólida. Segundo Kittel (??), argumentação dos Bragg de que os raios-X são refletidos specularmente pelos planos cristalinos é "convicente apenas porque reproduz o resultado correto". Na realidade, quem espalha a radiação eletromagnética são os elétrons e estes elétrons estão em uma rede cristalina. Um tratamento preciso deste fenômeno foi feito por von Laue. É possível mostrar a equivalência entre as formulações de Laue e Bragg para a difração. Não abordaremos os detalhes neste texto.

2 Elétrons nos Sólidos: Teoria das Bandas de Energia

O comportamento de elétrons em sólidos dá origem aos mais diversos fenômenos: desde a variedade de formas de coesão cristalina, passando por diferentes fenômenos de transporte e fenômenos térmicos, até o comportamento coletivo responsável por fenômenos como magnetismo e supercondutividade. Dentre os exemplos citados, todos são fenômenos físicos complexos, deste modo, iniciaremos nosso estudo dos elétrons em sólidos com um modelo extremamente simples, mas que servirá de base para descrições mais elaboradas: o gás de elétrons livres. Na Seção 2.1, iremos descrever as propriedades do gás de elétrons livres no seu estado fundamental.

Nosso texto teve por base as notas de aula do Prof. Rodrigo Capaz ([Jadson, citação para http://www.if.ufrj.br/capaz/fmc/](http://www.if.ufrj.br/capaz/fmc/))

2.1 Gás de Elétrons Livres

A expressão gás de elétrons livres já traduz as duas aproximações básicas do modelo. É “gás” porque os elétrons não interagem entre si, a situação ideal para que consideremos cada elétron como uma partícula independente, ou seja, que se “movimenta” de maneira não-correlacionada com as demais. São “livres” porque não estão sob a ação de nenhum potencial externo (como por exemplo o potencial devido aos íons do cristal). De fato, trata-se de uma aproximação drástica do ponto de vista dos sistemas reais. Em sólidos reais, um elétron interage fortemente tanto com a rede como os demais elétrons. Ainda assim, o modelo de elétrons livres pode servir como uma aproximação razoável em alguns metais, especialmente os metais alcalinos, nos quais a influência dos íons é bastante enfraquecida devido o fenômeno de blindagem e os elétrons de valência se distribuem de maneira quase uniforme pelo cristal.

Consideremos um gás de N elétrons em uma caixa de volume V . Como o potencial para esse sistema é zero, a equação de Schrödinger, equação 2.1, pode ser escrita como:

$$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \psi = \epsilon \psi. \quad (2.1)$$

As autofunções para a solução da equação 2.1 são ondas planas do tipo $\psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot r}$ com autovalores de energia $\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. O fator $\frac{1}{\sqrt{V}}$ garante que a probabilidade de encontrarmos o elétron em qualquer ponto da caixa seja igual a 1.

Fisicamente, espera-se que os resultados obtidos a partir deste modelo não sejam dependentes das condições de contorno já que no limite macroscópico temos $V \rightarrow \infty$.

Desta forma, podemos escolher o formato e as condições de contorno que sejam mais simples do ponto de vista matemático. A convenção para o formato da caixa é um cubo de lado L , de modo que $L = V^{1/3}$. Quanto às condições de contorno, se poderia esperar que a escolha mais física seria impor que $\psi = 0$ nas extremidades da caixa. Porém, isto daria origem a ondas planas estacionárias, menos convenientes para descrever certos fenômenos (transporte eletrônico, por exemplo), do que ondas propagantes. Escolhem-se então as chamadas condições de contorno periódicas (ou de Born - von Karman), como esquematizado na figura 7 e definido pela equação 2.2.

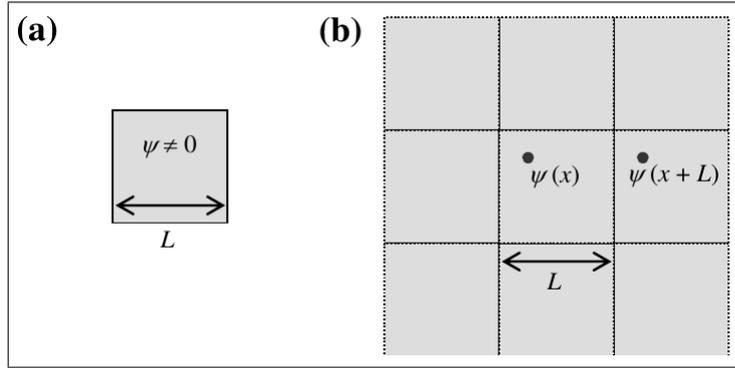


Figura 7 – (a) Condições de contorno fixas as quais a função de onda eletrônica é zero fora da caixa cúbica de lado L . (b) Condições de contorno periódicas, segundo as quais a caixa é repetida periodicamente nas três dimensões cartesianas.

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z). \quad (2.2)$$

Estas condições de contorno equivalem a conectar cada face do cubo com a face oposta, como mostra a figura 7 simulando, desta forma, um cristal infinito. Aplicando-se a primeira condição de contorno à função de onda $\psi(r)$, obtém-se

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k_x(x+L)+k_y y+k_z z)} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k_x x+k_y y+k_z z)} \Rightarrow e^{ik_x L} = 1. \quad (2.3)$$

Esta condição determina os valores possíveis para k_x , e usando relações análogas para as direções y e z temos:

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, k_y = \frac{2\pi n_y}{L} \quad \text{e} \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}. \quad (2.4)$$

Encontrados os valores possíveis para k_x , k_y e k_z voltemos ao nosso auto valor de energia:

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.5)$$

A energia ϵ_k dos estados fica expressa por:

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (2.6)$$

2.2 Elétrons em um Potencial Cristalino: Teorema de Bloch

Na seção 2.1, analisamos as propriedades do estado fundamental do gás de elétrons livres. Como dissemos, esta é uma abordagem simplificada para descrever elétrons em sólidos, mas que serve como ponto de partida para refinamentos adicionais. Aqui discutiremos sobre o comportamento do gás de elétrons sob a ação do potencial cristalino.

Seja $U(\mathbf{r})$ a energia potencial de um elétron no cristal. Contribuem para $U(\mathbf{r})$ não apenas os íons (núcleos + elétrons de caroço), mas também os demais elétrons de valência. $U(\mathbf{r})$ é portanto um potencial de uma partícula, ou seja, introduzimos a interação elétron-elétron sob a forma de um potencial efetivo que represente de alguma forma a interação média do elétron em questão com todos os demais elétrons. O cálculo de $U(\mathbf{r})$ é não-trivial, e por hora vamos apenas assumir que $U(\mathbf{r})$ é dado. Devido a periodicidade cristalina,

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.7)$$

sendo \vec{R} é um vetor de translação da rede Bravais. Nosso objetivo é encontrar soluções para a equação de Schrödinger (equação 2.8) de um elétron na presença deste potencial periódico:

$$H\psi = \left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right] \psi = \epsilon\psi. \quad (2.8)$$

O teorema de Bloch nos garante que se o potencial é periódico, ou seja, $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, então as soluções da equação de Schrödinger correspondente podem ser escolhidas da forma:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

Onde $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ é uma onda plana com vetor de onda \mathbf{k} e $u_{nk}(\mathbf{r})$ é uma função com a mesma periodicidade da rede, ou seja, $u_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$. A compreensão do teorema de Bloch pode ser facilitada quando analisamos sua interpretação para o problema do elétron no potencial periódico: "Eu sabia que o maior problema era explicar como os elétrons podiam se esgueirar por todos os íons do metal ... Descobri, radiante, que a única diferença entre a onda e a onda plana dos elétrons era uma modulação periódica."

Podemos notar que, em geral, a função de onda não é periódica, apesar do potencial ser. Esta identidade pode ser facilmente verificável calculando-se $\psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ diretamente (equação 2.10):

$$\psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{nk}(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

Concluimos então que ao transladarmos a função de onda por um vetor de rede \mathbf{R} , obtemos a própria função de onda multiplicada por uma fase $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$.

2.3 Metais, Semicondutores e Isolantes

Um dos sucessos mais significativos da teoria quântica dos estados eletrônicos em um cristal, que delineamos nesta seção, foi a explicação da existência de diferentes tipos de sólidos (metais e isolantes) a partir do conhecimento de sua estrutura de bandas e do preenchimento das mesmas.

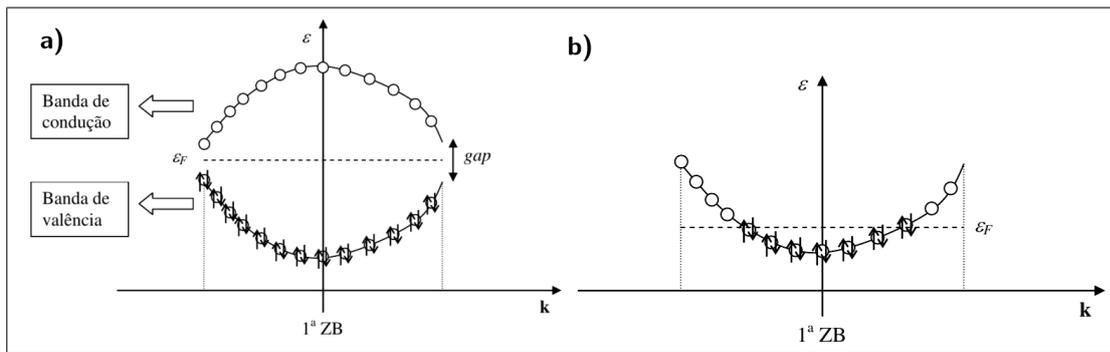


Figura 8 – Exemplo de um material que tem o numero de elétrons por célula primitiva

3 Fundamentos da Teoria Quântica

No final do século XIX considerava-se que toda a teoria física para explicar o mundo já era conhecida e os problemas ainda não resolvidos seriam solucionados sem qualquer dificuldade, pois tudo parecia simples: a matéria e a luz era tudo que existia. A matéria que se conhecia era constituída de átomos e luz era uma onda. Portanto, para descrever um sistema real, só bastava calcular as trajetórias das suas partículas elementares, a propagação da luz e a maneira como eles interagem.

Grandes surpresas estavam por vir e abalariam o mundo da física. Nos primeiros anos do século XX, vários fenômenos desconhecidos que não podiam ser explicados no contexto da mecânica clássica foram estudados, como resultado desse estudo teórico e experimental, conceitos revolucionários tais como a quantização de energia, teoria da relatividade e a dualidade onda-partícula foram introduzidos. Uma visão totalmente diferente do universo começava a ser imposta aos cientistas da época.

O conceito de quantização de energia foi desenvolvido pelo físico alemão Max Planck ao estudar radiação eletromagnética. Planck estudou um material exótico chamado corpo negro (não refletia nenhum tipo de radiação). Na época o modelo clássico utilizado para descrever esse material não condizia com os dados experimentais, e para “corrigir” essa formulação clássica Planck teve que considerar que a energia seria quantizada. A princípio, Planck não acreditava no resultado que ele tinha chegado, mal sabia ele que esse resultado seria a revolução da física.

As evidências apresentadas pelos trabalhos de Planck mostraram, de forma conclusiva, que as partículas de sistemas microscópicos se moviam de acordo com as leis de algum tipo de movimento ondulatório, e não de acordo com as leis de movimento de Newton, obedecidas pelas partículas de sistemas macroscópicas, ou seja, os sistemas a nível microscópicos seriam melhores descritos utilizando as teorias ondulatórias da matéria. Portanto, uma partícula microscópica teria suas propriedades (Momento, Velocidade, Energia e etc.) regidas por uma natureza ondulatória de seu movimento.

Os primórdios da teoria da onda de matéria foi desenvolvida pelo físico francês Louis de Broglie, em sua tese de PhD. Para postular os conceitos de sua teoria da propriedade da matéria, de Broglie se baseou na explicação do efeito fotoelétrico dada por Albert Einstein, que sugeria a natureza quântica da luz. Diante disso, de Broglie assumiu que o comprimento de onda (λ) seria inversamente proporcional ao momento de uma partícula (p), acompanhado por uma constante de proporcionalidade (constante de Planck \hbar).

O conceito de que a matéria teria uma onda associada ao seu movimento, revolu-

cionou a física no começo do século XX. No entanto, sabendo que existia uma onda que descreveria o movimento das partículas, faltava descobrir qual a equação de onda regeria o movimento dessas partículas microscópicas.

Em 1926, Erwin Schrödinger solucionou esse problema e encontrou a equação de onda que descreveria o movimento das partículas. A equação ficou conhecida como equação de Schrödinger e se tornou o ponto fundamental a teoria quântica. A equação de Schrödinger descreve o comportamento de qualquer sistema quântico.

A descrição de sistemas na mecânica clássica se faz através da resolução da Segunda Lei de Newton ($F = m \frac{dV}{dt}$). O objetivo da mecânica clássica é determinar a posição da partícula em qualquer instante dado: em uma dimensão, $x(t)$. Com base nessa informação, podemos encontrar a velocidade ($v = \frac{dx}{dt}$), o momento ($p = mv$), a energia cinética ($T = \frac{1}{2}mv^2$) ou qualquer outra variável dinâmica de interesse (GRIFFITHS, 2005). Na mecânica quântica e para um sistema tridimensional, o procedimento é semelhante e a equação utilizada para a descrição de sistemas microscópicos é a equação de Schrödinger (equação 3.1). Ao resolve-la encontramos a função de onda do sistema, que tem um papel similar à Mecânica Clássica. Em outras palavras, podemos afirmar que o estado da partícula está totalmente especificado se fornecemos a função de onda, enquanto na Mecânica Clássica, o estado é conhecido se temos posição e velocidade.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r, t) + V(r) \Psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} \quad (3.1)$$

A equação 3.1 representa a equação fundamental da mecânica quântica. O lado esquerdo da equação representa a soma das energias (energia cinética e potencial), chamado de hamiltoniano (\hat{H}) e o lado direito é o termo que representa a evolução temporal do sistema. Quando resolvemos a equação de Schrödinger para um determinado sistema, encontramos a função de onda para esse sistema, e através dessa função de onda podemos determinar todas as propriedades do sistema estudado.

Na próxima seção iremos demonstrar como a equação de Schrödinger é utilizada para descrição das propriedades dos materiais das mais diversas formas e em escala microscópica.

4 Teoria Quântica dos Materiais

Passemos à discussão da teoria quântica aplicada ao estudo dos materiais (sistemas de muitos corpos compostos de elétrons e prótons), que nos permite obter as propriedades relativas aos sistemas de interesse. Para estudar as propriedades de um determinado material a nível quântico, é necessário descrever todas as interações no sistema, resolvendo a equação fundamental da mecânica quântica em sua forma independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}_\mu, \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_\mu, \vec{r}_i) \quad (4.1)$$

Na equação 4.1, \hat{H} representa o operador hamiltoniano de um sistema de muitos corpos e multieletrônico. Este operador é muito complexo e, para sistemas de nosso interesse, a equação 4.1 não pode ser resolvida analiticamente. A forma geral do hamiltoniano está expressa na equação 4.2.

$$\hat{H}^T = - \sum_{\mu=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\mu} \nabla_\mu^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{Z_\mu Z_\nu}{|R_\mu - R_\nu|} - e^2 \sum_{\mu=1}^M \sum_{i=1}^n \frac{Z_\mu}{|R_\mu - r_i|} - \sum_{\mu=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} = T_I + V_{II} + V_{eI} + T_e + V_{ee} \quad (4.2)$$

Os termos T_I e V_{II} são, respectivamente, a energia cinética e a energia potencial para os núcleos, os termos T_e e V_{ee} são a energia cinética e a energia potencial para os elétrons, o termo V_{eI} é a energia potencial de interação entre elétrons e núcleos. Para investigarmos as propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais aqui investigados, devemos solucionar a equação 4.1. Devido à complexidade do problema a ser resolvido, algumas aproximações deveram ser feitas. Na seção 4.1, apresentamos o fundamento da aproximação de Born-Oppenheimer.

4.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Em 1927 os cientistas Max Born e Oppenheimer publicaram um artigo (??) no qual apresentaram uma aproximação de grande utilidade para a resolução da equação 4.2. A aproximação permitia a separação entre os graus de liberdade eletrônico e nuclear para um sistema de muitos corpos. A hipótese básica da aproximação é que, em razão da massa dos elétrons ser muito menor (cerca de 2000 vezes menor) que a massa dos núcleos, os elétrons seguem o movimento nuclear, enquanto os núcleos “enxergam” um potencial efetivo dos elétrons. Assim sendo, podemos escrever:

$$(T_I + V_{II} + V_{eI} + T_e + V_{ee})\phi(R_\mu)\psi_R^{(l)} = E\phi(R_\mu)\psi_R^{(l)}, \quad (4.3)$$

onde a função de onda $\Psi(\vec{R}_\mu, \vec{r}_i)$ foi substituída por $\phi(R_\mu)\psi_R^{(l)}$. Ou seja, admitimos que o movimento eletrônico depende parametricamente do movimento nuclear. Podemos definir um hamiltoniano eletrônico, como na equação 4.4:

$$\underbrace{(V_{eI} + T_e + V_{ee})}_{\hat{H}_{ele}}\psi_R^{(l)} = E\psi_R^{(l)} \quad (4.4)$$

Na equação 4.4 temos os estados eletrônicos representados pela função de onda $\psi_R^{(l)}$ bem como o autovalor $E_R^{(l)}$ de energia, sendo ambos parametricamente dependentes das coordenadas eletrônicas. Para os núcleos, temos (ver equação 4.3):

$$(T_I + V_{II} + E_R^{(l)})\phi(R_\mu)\psi_R^{(l)} = E\phi(R_\mu)\psi_R^{(l)} \quad (4.5)$$

E a dependência eletrônica do sistema está inserido em $E_R^{(l)}$.

Mesmo com a aproximação de Born-Oppenheimer, que nos permite simplificar um problema com $3(N+n)$ graus de liberdade em $3N + 3n$ partes, a resolução de problemas de muitos corpos é muito complexa. Na seção 4.2, apresentamos uma metodologia que nos permite solucionar o problema de muitos corpos e que revolucionou os anos 60 com a idéia de que o estado fundamental de um sistema poderia ser descrito por um funcional universal da densidade.

4.2 Teoria do Funcional da Densidade

Em 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn desenvolveram uma teoria denominada Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Density Functional Theory) que é uma das aproximações mais usadas para cálculos de primeiros princípios de materiais (HOHENBERG; KOHN, 1964). Esta teoria tem apresentado resultados excelentes na descrição de diversos tipos de materiais e tem ganhado grande apreço da comunidade científica devido à maior simplicidade computacional, produzindo resultados precisos.

Nessa teoria, a variável fundamental é a densidade eletrônica. A grande vantagem é substituir a função de onda, uma função de $3N$ (sendo N o número de partículas do sistema) variáveis, por um função de 3 variáveis, neste caso, a densidade eletrônica. A DFT é exata e baseada em 2 teoremas fundamentais (HOHENBERG; KOHN, 1964), denominados Teoremas de Hohenberg-Kohn. O primeiro teorema afirma que a densidade de qualquer sistema determina todas as propriedades do estado fundamental deste sistema, isto é, $E = E[n(r)]$. O segundo atesta que a energia do estado fundamental $E[n(r)]$ é mínima para a densidade $n(r)$ exata, neste caso para qualquer outra densidade do mesmo sistema, a energia $E[n(r)]$ será maior.

Para descrever qualquer sistema com n partículas, os teoremas de Hohenberg-Kohn nos asseguram que o conhecimento da densidade do estado fundamental $n(r)$ nos permite obter todas as propriedades do estado fundamental deste sistema. A energia total do estado fundamental de um sistema de muitos corpos como funcional da densidade, fica dada por (ver equação 4.6):

$$\begin{aligned} E_v[n] &= \langle \Psi | T_e + V_{ee} + V_{eI} | \Psi \rangle = \langle \Psi | T_e + V_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{eI} | \Psi \rangle \\ &= F[n(r)] + \int v(r)n(r)dr \end{aligned} \quad (4.6)$$

A seguir discutiremos a forma que o $F[n(r)]$ deve assumir para que a Teoria do Funcional da Densidade seja "solúvel" para um sistema de muitos corpos.

4.3 Equações de Kohn-Sham

Até o momento, tudo que foi discutido a respeito da DFT, configura-se em um teoria geral e não se fez menção a como escreveríamos o funcional $F[n(r)]$ para um sistema de muitos corpos, cujo Hamiltoniano é aquele da equação 4.5. Em 1965, Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) apresentaram uma estratégia para o cálculo de estrutura eletrônica de sistemas envolvendo muitas partículas usando a DFT. O conceito básico da teoria de Kohn-Sham é a descrição de um sistema de elétrons interagentes, mas mapeado em um sistema eletrônico não interagente (sistema auxiliar). Entretanto, obrigatoriamente, a densidade do estado fundamental, $n(r)$ do sistema não interagente é exatamente a mesma do sistema de muitos corpos interagentes. Para Kohn e Sham o funcional universal seria escrito na seguinte forma:

$$F[n(r)] = T_e[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad (4.7)$$

$T_e[n]$ seria a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $n(r)$, $E_H[n(r)]$ está relacionado à interação coulombiana clássica da densidade de cargas $n(r)$ e é denominado potencial de Hartree e $E_{xc}[n]$ seria a energia de troca e energia de correlação. O termo $E_{xc}[n]$ encerra toda nossa ignorância acerca do problema de muitos corpos e contém a parte cinética da correlação (desprezada na aproximação de elétrons independentes) e também a energia de troca e correlação que não são contempladas no potencial de Hartree: em outras palavras, este termo contém as diferenças $(T - T_e)$ e $(E_{ee} - E_H)$. Não existe uma representação matemática para $E_{xc}[n]$ e, necessariamente, este termo deve ser aproximado. Algumas aproximações bem estabelecidas e utilizadas neste trabalho serão discutidas na seção 4.4.

Para o sistema não interagente, a densidade pode ser escrita como:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2, \quad (4.8)$$

onde N é o número de elétrons do sistema estudado. A equação que descreve o sistema não interagente é a equação de Schrödinger de uma partícula:

$$\left(\frac{-\nabla^2}{2} + v^{KS}\right) \psi_i^I = \epsilon_i \psi_i^I, \quad (4.9)$$

sendo $v^{KS}[n(r)]$ o potencial efetivo de Kohn-Sham que assegura que a densidade do estado fundamental do sistema auxiliar coincide com a densidade do estado fundamental do sistema real.

Com a aproximação de Kohn-Sham, o funcional universal da energia pode ser reescrito como:

$$E[n(r)] = T_e[n(r)] + E_{xc}[n(r)] + E_H[n(r)] + \int v(r)n(r)dr \quad (4.10)$$

Para se obter $n(r)$, a densidade de estado fundamental de um sistema de muitos corpos, precisamos de $v^{KS}[n(r)]$. Mas é preciso conhecer $v^{KS}[n(r)]$ se quisermos calcular $n(r)$. Assim sendo, é necessário realizar um procedimento de autoconsistência (SCF - Self-Consistent Field). Assim sendo, precisamos "chutar" um valor inicial de densidade ($n^I(r)$) e, a partir dele, calculamos $v^{KS}[n(r)]$ e substituímos o resultado na equação de partículas independentes. Com isto, podemos usar ψ_i^I para recalculamos $n(r)$ e comparar o resultado com o valor inicial. Se o resultado for diferente (dentro de um critério de convergência pré-estabelecido), recalculamos $v^{KS}[n(r)]$ e repetimos o processo. O ciclo se repete até se obter a convergência. O procedimento está ilustrado na figura 9.

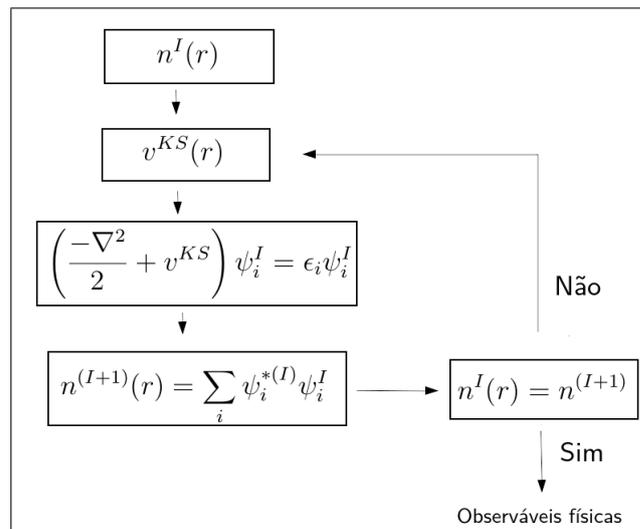


Figura 9 – Ciclo de autoconsistência

4.4 Aproximações para $E_{xc}[n]$

Nesta seção serão apresentadas duas aproximações bem estabelecidas para a energia de troca e correlação que contém os efeitos de muitos corpos, conforme descrito na seção 4.3.

4.4.1 Aproximação da Densidade Local - LDA

Na aproximação LDA (LDA - Local Density Approximation) (KOHN; SHAM, 1965), a energia de troca e correlação para um gás de elétrons não homogêneo e de densidade $n(r)$ no ponto r é assumida igual à energia de troca e correlação de um gás de elétrons localmente homogêneo. Nessa aproximação supõe-se ainda que $n(r)$ varia suavemente nas proximidades do ponto r e podemos escrever que:

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int n(r) \epsilon_{xc}^{LDA}(n(r)) dr = \int n(r) [\epsilon_x^{LDA}(n(r)) + \epsilon_c^{LDA}(n(r))] dr \quad (4.11)$$

Onde se separa o termo de troca ϵ_x , que no caso do gás homogêneo pode ser obtido facilmente (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004), e o termo de correlação ϵ_c que é complexo e não pode ser determinado exatamente nem mesmo no caso do gás homogêneo (CEPERLEY; ALDER, 1980). Nestes casos, pode-se calcular esta grandeza por meio de simulação com Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente. Assim, é possível obter ϵ_c com alta precisão para vários valores da densidade.

4.4.2 Aproximações Generalizadas com o Gradiente - GGA

As aproximações denominadas Aproximações Generalizadas de Gradiente (GGA - Generalized Gradient Approximation) constituem uma tentativa de se melhorar a aproximação para o termo $E_{xc}[n]$, dando um passo além do LDA. A estratégia consiste na expansão da densidade em série de potências, mas não necessariamente ordem a ordem. Genericamente, nesta aproximação, o termo $E_{xc}[n]$ pode ser expresso como:

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int \epsilon_{xc}(n(r), |\nabla n(r)|) dr \quad (4.12)$$

A energia de troca e correlação por partícula depende agora não somente da densidade no ponto r , mas também da densidade em uma vizinhança infinitesimal de r (via o gradiente da densidade), sendo assim um funcional semi-local da densidade.

Existem diversas propostas de funcionais GGAs. Estas propostas podem ser baseadas em ajustes de parâmetros ou rigorosos princípios físicos (PERDEW; YUE, 1986; BECKE, 1988; LEE; YANG; PARR, 1988). Aqui optamos por utilizar implementações livres de ajustes de parâmetros e escolhemos o funcional GGA PBE, proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PERDEW; YUE, 1986).

Seja discutir a forma funcional que adotaremos para os orbitais de KS e para a interação elétron-núcleo.

4.5 Ondas Planas

A resolução da equação de Schrödinger para os variados sistemas quânticos envolvem funções de onda que descrevem todas as propriedades desse sistema estudado. O método de ondas planas pode ser utilizado para representar sistemas interagentes.

Para os sistemas cristalinos, o Teorema de Bloch afirma que a função de onda de um sistema pode ser escrita como o produto de uma fase imaginária e uma função com periodicidade do cristal, de forma que o uso de funções de base tipo ondas planas torna a representação dos orbitais de KS mais simples (LÉLIS-SOUSA, 2010).

A expansão dos orbitais de KS em termos de uma combinação de ondas planas, pode ser escrita em termos de vetores da rede recíproca G e vetores de onda da primeira zona de Brillouin (equação 4.13):

$$\psi_k = \sum_{G=0}^{\infty} C_{k+G} e^{i(k+G).r} \quad (4.13)$$

\vec{k} e \vec{G} são, respectivamente, vetores da primeira zona de Brillouin e vetores da rede recíproca. A energia cinética máxima destas ondas planas pode ser escrita como:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \leq E_{cut} \quad (4.14)$$

O termo E_{cut} é o valor de energia cinética onde truncamos a expansão 4.13. Os coeficientes de Fourier, $C_k(G)$, decrescem rapidamente com o aumento da energia de corte das ondas planas, ou seja, a verificação da convergência das propriedades físicas em função do tamanho da função de base é muito simples e será discutida em detalhes quando apresentarmos os resultados.

4.6 Pseudopotenciais

Em 1940, Herring (HERRING, 1940) propôs-se descrever as funções de onda dos elétrons como uma combinação linear de estados de caroço e estados de valência descritos em uma expansão de ondas planas. A aproximação do Pseudopotencial é baseada na observação de que os elétrons mais externos (denominados de elétrons de valência) são importantes para a descrição das ligações químicas e propriedades de sólidos, enquanto aqueles internos (denominados de elétrons de caroço) não contribuem significativamente para estas propriedades (LÉLIS-SOUSA, 2010). A teoria consiste em substituir o potencial dos elétrons de caroço por um potencial suave, o pseudopotencial, deixando a solução

exata para os elétrons de valência. Com esta aproximação, reduzimos o número de elétrons tratados de forma explícita. Conforme descrito por R. R. Barbosa (BARBOSA, 2013), "efetivamente o que é feito é reescrever o potencial de KS (ver equação 4.9) de forma exata para os elétrons de valência e incluir os elétrons de caroço por meio do Pseudopotencial. Desta forma, para os elétrons de valência, que:

$$V_{ext}^{PP}[n_{valencia}(\mathbf{r})] = V_H[n_{valencia}(\mathbf{r})] + V_{xc}[n_{valencia}(\mathbf{r})]. \quad (4.15)$$

O procedimento para calcularmos $V_{ext}^{PP}(\mathbf{r})$ baseia-se na resolução das equações de KS para o átomo com todos os elétrons e também com uma dada configuração. Na figura 10, apresentamos a resolução do átomo de Si utilizando o funcional de troca e correlação LDA.

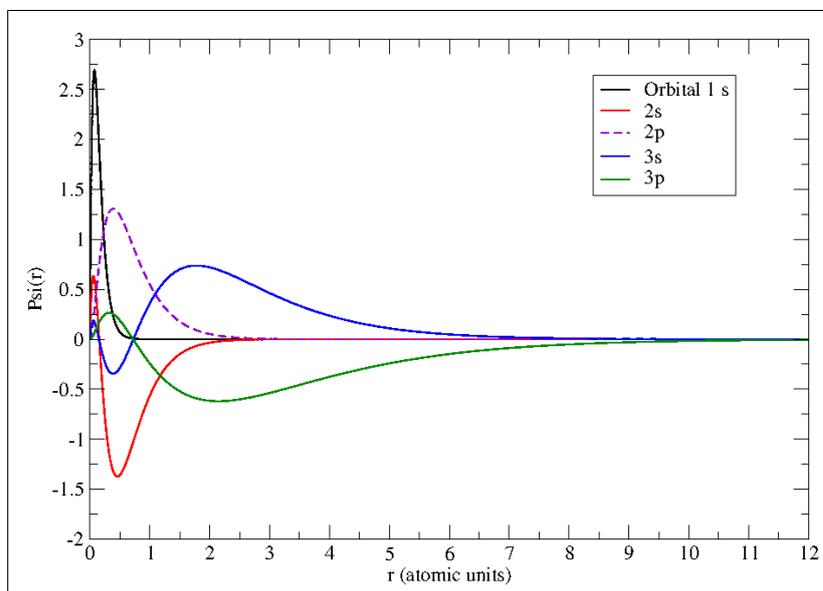


Figura 10 – Funções de onda all-electron - AE - para o átomo de Si utilizando o funcional de troca e correlação LDA.

Obtida a solução exata com a metodologia de KS para o átomo, escolhemos um raio de corte, r_{cut} , que basicamente definirá a separação entre a região em que utilizaremos o potencial exato e o pseudopotencial. Fora da região de caroço, a pseudofunção de onda é igual a função de onda real e, naturalmente, os resultados obtidos com PP para a região exata devem ser os mesmos obtidos com o potencial KS. Dentro da região de caroço, a função real é substituída por uma pseudofunção suave. Um exemplo prático é mostrado nas figuras 11 e 12. Nestas figuras, apresentamos a comparação entre a pseudofunção e a função real nas diferentes regiões espaciais para o átomo de Si. Os dados foram obtidos com o PWSCF (executável ld1.x).

Os valores de raios de corte estão marcados por linhas tracejadas verticais e na figura 11 estão separados para cada um das componentes do momento angular. Nos cálculos

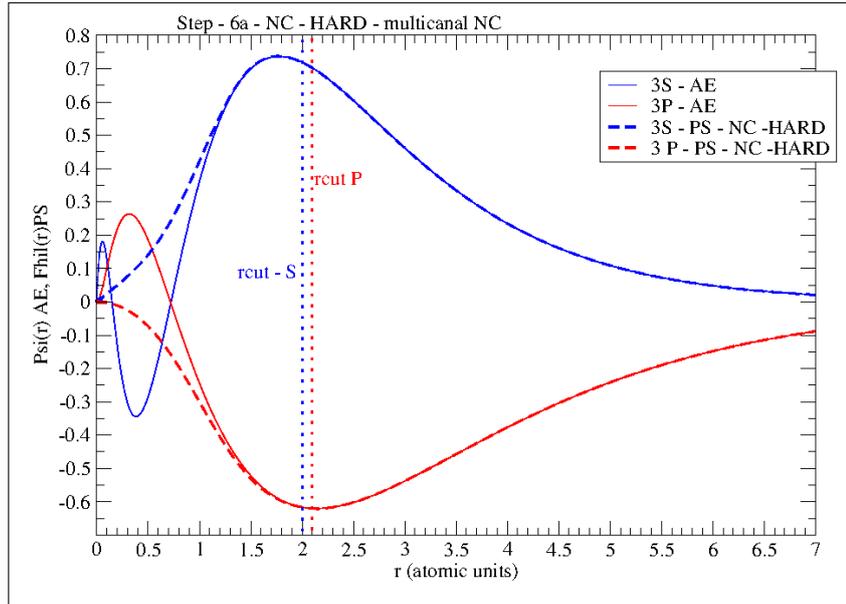


Figura 11 – Comparação entre as funções de onda all-electron - AE - e as pseudofunções de onda - PS - para um pseudopotencial de norma conservada e multicanal (diferentes componentes de momento angular estão separadas) para o átomo de Si. Este pseudopotencial foi gerado com o PWSCF e utilizando a receita de RRKJ.

com cristais ou moléculas, $V_{ext}^{PP}(\mathbf{r})$ é obtido subtraindo as contribuições de $V_H^{atomico}[n_{valencia}(\mathbf{r})]$ e $V_{xc}^{atomico}[n_{valencia}(\mathbf{r})]$ de $V_{ext}^{PPatomico}[n_{valencia}(\mathbf{r})]$.

Os pseudopotenciais fazem com que os cálculos de estrutura eletrônica sejam viáveis porque diminuem o número de funções de base na expansão em ondas planas e o número de partículas envolvidas no problema de muitos corpos. Para citar um exemplo, analisemos o átomo de enxofre. A distribuição eletrônica para o átomo e para o nosso pseudo-átomo são, respectivamente:

- S - Z = 16: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$
- S - pseudo-átomo: $3s^2, 3p^4$.

Neste caso, reduzimos o número de elétrons por átomo de S, de 16 para apenas 4. Procedimento semelhante é adotado para os demais átomos dos sistemas que estudamos.

Para que esta aproximação tenha sucesso, é preciso garantir que o Pseudopotencial tenha algumas características, entre as quais destacamos (BARBOSA, 2013):

- transferibilidade: o pseudopotencial deve ser gerado de tal forma que possa descrever o átomo em diferentes configurações (ou ambientes químicos);

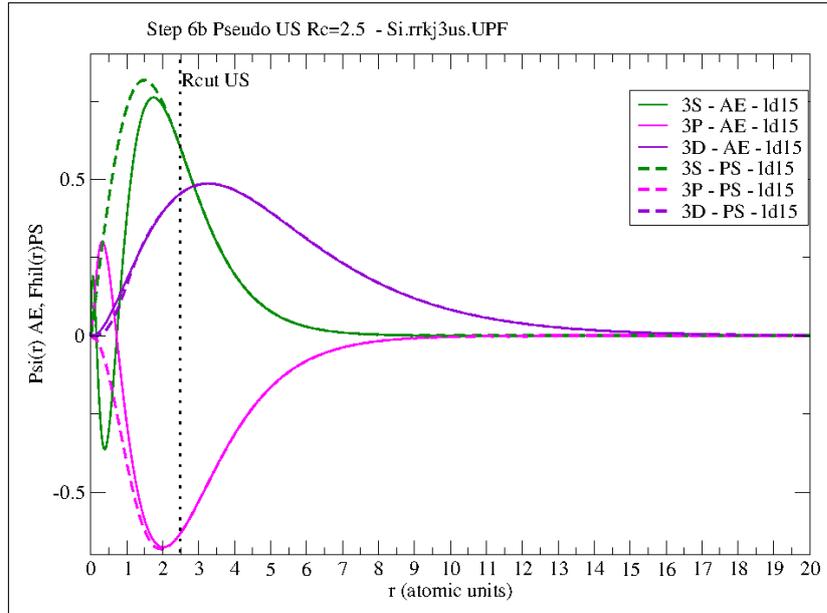


Figura 12 – Comparação entre as funções de onda all-electron - AE - e as pseudofunções de onda - PS - para um pseudopotencial ultrasuave para o átomo de Si. Neste caso, o gráfico mostra um dos testes de transferibilidade realizados para averiguar a qualidade do pseudopotencial. Este pseudopotencial foi gerado com o PWSCF e utilizando a receita de RRKJ.

- suavidade: o pseudopotencial deve ter r_{cut} grande o suficiente para garantir pequenos valores de E_{cut} , mas sem prejudicar a transferibilidade (tanto suavidade quanto transferibilidade estão diretamente relacionadas aos valores de r_{cut} , sendo que o aumento do raio de corte aumenta a suavidade, mas prejudica a transferibilidade,) e
- computacionalmente eficientes : o pseudopotencial deve ser total local e separável para permitir o menor esforço computacional possível.

Para atender a estes requisitos, várias receitas diferentes foram adotadas na construção dos pseudopotenciais. Dentre as receitas de sucesso, destacamos os pseudopotenciais de Norma Conservada e o Ultrasuaves. Não descreveremos estas receitas em detalhes em virtude de serem publicadas e implementadas e os detalhes teóricos configurarem como tópicos avançados, estando, portanto, além do escopo deste trabalho.

4.6.1 Pseudopotenciais de Norma conservada

Pseudopotenciais de Norma Conservada é o nome dado a uma receita desenvolvida na década de 90 por Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991). Conforme descrito por R. R. Barbosa (BARBOSA, 2013), pseudopotenciais de Norma Conservada devem ter as seguintes características:

"

- Os autovalores de ϵ_i obtidos para os estados de valência atômicos devem ser por construção idênticos aos autovalores ϵ_i^{ps} obtidos com o pseudopotencial;
- As autofunções relativas à "solução exata" e à solução obtida com o pseudopotencial devem ser iguais para $r > r_c$;
- As integrais de 0 a r , $r > r_{cut}$ das densidades de carga da "solução exata" devem ser iguais às das soluções obtidas com o pseudopotencial;
- A derivada logarítmica da pseudofunção deve convergir para a da "função de onda exata", para $r > r_{cut}$.

"

4.6.2 Pseudopotenciais Ultrasuaves (*Ultrasoft* ou de Vanderbilt)

Em geral, os pseudopotenciais de Norma Conservada são precisos e apresentam excelente transferibilidade. Dentre os requisitos que podem ser citados como responsáveis pelo sucesso, identicamos a conservação da norma. Entretanto, garantir a conservação da norma por construção faz com que a somatória de base de ondas planas precise de muitos termos para alcançar convergência. Este é um inconveniente que aumenta consideravelmente o custo computacional de cálculos. A situação torna-se crítica para metais de transição ou elementos da segunda coluna da tabela periódica. Conforme descrito por R. R. Barbosa (BARBOSA, 2013), Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) e Rappe (RAPPE et al., 1990), propuseram de forma independente, duas mudanças na receita geração de pseudopotenciais que deu origem aos pseudopotenciais ultrasuaves:

- a inclusão de mais de uma energia de referência para a pseudofunção de onda, garantindo uma excelente transferibilidade inclusive para raios de cortes grandes;
- a relaxação na condição de conservação da norma (a conservação da norma passa a ser garantida durante o procedimento de autoconsistência).

Podemos ver nas figuras 11 e 12, uma comparação para um pseudopotencial norma conservada (figura 11) em contraste com o pseudopotencial ultrasoft (figura 12). Mas, o Si não é um átomo que tenha grandes diferenças de raios de corte para as duas receitas. Um exemplo dramático, pode ser visto na figura 13. A comparação entre os valores de E_{cut} e r_{cut} para pseudopotenciais de oxigênio obtidos por diferentes receitas não deixa margem para dúvida quanto à suavidade dos pseudopotenciais ultrasuaves. O procedimento de pseudopotenciais ultra suaves é muito utilizado para cálculos de estrutura eletrônica,

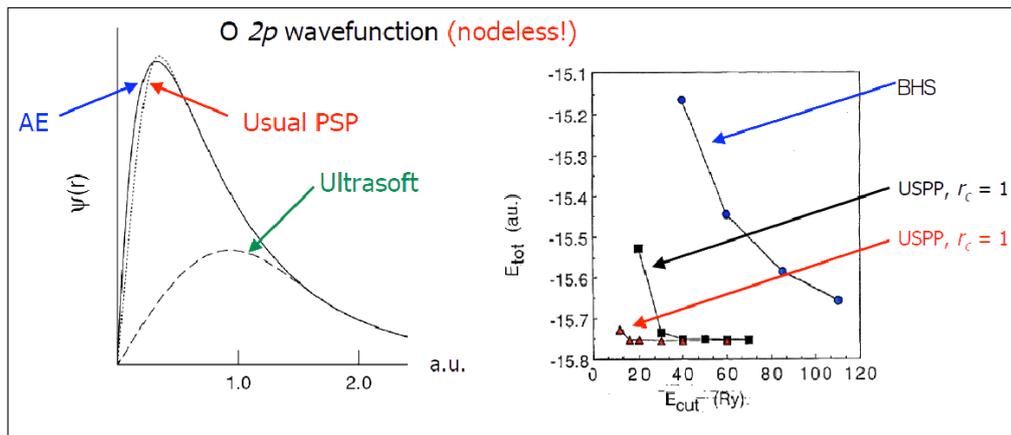


Figura 13 – Comparação entre a função de onda all-electron - AE - e as pseudofunções de onda - PS - de norma conservada e ultrasuave para o caso do O (função 2s). Incluímos ainda os valores da energia de corte para convergência da energia total utilizando os diferentes pseudopotenciais (Fonte: Vanderbilt Ultrasoft Pseudopotential site: <http://www.physics.rutgers.edu/~dhv/uspp>).

afim de diminuir o tempo computacional, isso significa um grande avanço. No presente trabalho utilizamos pseudopotenciais ultrasuave, apesar que os pseudopotenciais de norma conservada é conveniente para solução do problema de muitos corpos."

4.7 Força de van der Waals (vdW)

A DFT é uma teoria de enorme sucesso e muito bem sucedida na descrição das propriedades de diferentes sistemas. Para a maioria dos sistemas físicos, as aproximações para os funcionais de troca e correlação são boas. Todavia, funcionais semi-locais, tais como LDA e GGA usados neste trabalho, não podem descrever forças de longo alcance. Este é o caso das forças de dispersão ou Forças de van der Waals, que é uma força atrativa que tem sua origem no acoplamento do campo elétrico gerado por flutuações na densidade eletrônica de um fragmento com a densidade eletrônica de outro fragmento. Basicamente, podemos afirmar que a origem da força de vdW é a omnipresente correlação dinâmica de elétrons e não tem relação com o termo de troca. Devido à natureza da interação, a longas distâncias, a força atrativa tende à interação dipolo-dipolo clássica e decai com $E_{vdW} = -\frac{C_6}{R^6}$.

Para os sistemas investigados neste trabalho, a inclusão da interação de vdW é fundamental para a correta descrição da interação entre as cadeias moleculares adjacentes dos cristais moleculares. A DFT funciona muito bem para pequenas distâncias elétron-elétron, mas falha para as interações de longo alcance. Assim sendo, diferentes estratégias e metodologias têm sido empregados para incluir interações vdW nos funcionais de troca e correlação tradicionais (BARONE et al., 2009; GRIMME, 2006; DION et al., 2004).

Podemos dividi-las em 4 diferentes tipos, a saber: aproximações não empíricas e baseadas na densidade eletrônica, correções baseadas na família de funcionais MOXX, correções empíricas para energia de dispersão e também correções baseadas no potencial de um elétron (centrado no átomo). Uma das particularidades destas correções é serem dependentes do funcional de troca e correlação: uma correção que funciona bem quando adicionada ao funcional PBE, por exemplo, produzirá resultados desastrosos se utilizada com o funcional LDA e vice-versa. Devido à complexidade de se realizar tais correções, esta é uma área de pesquisa ativa atualmente.

Investigamos o efeito da inclusão da interação de vdW apenas no funcional PBE. As correções seguiram duas abordagens distintas: empregamos um método totalmente empírico e baseado nos coeficientes C_6 para cada átomo (denominada **DFT-D**) e também uma correção baseadas na densidade eletrônica (denominada de **vdW-DF**).

A forma funcional da correção vdW-DF (DION et al., 2004) está descrita na equação 4.16.

$$E_{xc} = E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + E_c^{nl} \quad (4.16)$$

O termo de troca é descrito por um funcional do tipo GGA e o termo de correlação é descrito por um funcional do tipo LDA acrescentado por um termo de energia não local (ver equação 4.16). A correção DFT-D é bem simples e a expressão para a energia fica dada por (equação 4.17):

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{disp}, \quad (4.17)$$

sendo E_{DFT-D} a energia do sistema após a correção da interação de vdW, E_{DFT} é a energia obtida com DFT-PBE e E_{disp} está explicitada na equação 4.18

$$E_{disp} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} C_{6ij} \left[\sum_{\vec{R}} |\vec{r}_{ij} + \vec{R}|^{-6} f_{damp}(|\vec{r}_{ij} + \vec{R}|) \right] \quad (4.18)$$

com

$$f_{damp}(|\vec{r}_{ij} + \vec{R}|) = s_6 \left\{ 1 + \exp \left[-d \left(\frac{|\vec{r}_{ij} + \vec{R}|}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}^{-1}. \quad (4.19)$$

A distância entre os átomos é escrita como \vec{r}_{ij} , \vec{R} representa os vetores da rede, s_6 é um fator de escala e d é um parâmetro para ajuste de f_{damp} . s_6 e d são dependentes do funcional (utilizamos $d = 0$, $s_6 = 0.75$ para o PBE). A parte empírica da correção é embutida nos termos C_{6ij} e r_0 que representam, respectivamente, os coeficientes computados para os átomos i e j e o raio de van der Waals, ambos computados através de médias geométricas. Utilizamos os parâmetros obtidos por Grimme e colaboradores (BARONE et al., 2009).

Na tabela 1 nós apresentamos os valores empíricos do Raio de vdW, C_6 e r_0 para os átomos utilizados no presente trabalho.

Tabela 1 – Parâmetros para Correção da Dispersão

Parâmetros para Correção da Dispersão			
Átomos	Raio de vdW	C_6	r_0
S	3.180	193.230	3.180
Se	3.347	438.498	3.180
C	2.744	60.710	2.744
H	1.892	4.857	3.180

5 Estudo das Propriedades Estruturais e Eletrônicas dos Cristais de DNTT e DNSS

Este capítulo é dedicado às discussões acerca das propriedades estruturais e eletrônicas dos cristais de DNTT e DNSS. O foco será analisar as propriedades eletrônicas conectando as propriedades identificadas com a geometria dos cristais. Discutimos em detalhes o efeito das diferentes aproximações para a resolução do problema de muitos corpos. Em especial, dedicaremos ao estudo do efeito da inclusão de interações de longo alcance aos funcionais de troca e correlação padrão da DFT. Duas diferentes metodologias de correção serão testadas e os dados cotejados com aqueles obtidos com troca e correlação local. Com base nos dados obtidos para geometria, estrutura de bandas, densidade de estados e gaps de energias, tentaremos entender a mobilidade de portadores de carga nestes sistemas. Conforme comentamos na introdução, nosso interesse na mobilidade deve-se ao fato de que estes cristais foram sintetizados com o objetivo de serem empregados como camada ativa em dispositivos eletrônicos.

5.1 Metodologia Teórica

O estudo de cristais orgânicos do ponto de vista computacional e quântico ainda é um grande desafio para a ciência, devido ao grande número de átomos utilizados nos cálculos. Nesse sentido nós estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas dos cristais de DNTT e DNSS utilizando métodos de primeiros princípios baseado na teoria do funcional da Densidade (seção 4.2). Todas as propriedades foram obtidas através do software de domínio público Quantum-Espresso (GIANNOZZI *et al.*, 2009). Os funcionais de troca e correlação (seção 4.4) GGA-PBE (GGA - PBE: Generalized Gradient Approximation - com parametrização de Perdew, Burke e Erzenhof) e LDA-PZ (LDA-PZ: Local Density Approximation - Perdew e Zunger) foram utilizados no desenvolvimento dos cálculos.

As interações entre os elétrons de caroço e o núcleo atômico como foi falado na seção 4.6 são representadas por pseudopotenciais ultrasuaves (Ultrasoft ou de Vanderbilt) (seção 4.6.2), o motivo da nossa escolha por pseudopotenciais ultrasuaves ao invés dos pseudopotenciais de norma conservada (seção 4.6.1) é o custo computacional que os pseudopotenciais de norma conservada nos proporciona (figura 13). A energia de corte das ondas planas foi fixada em 40 Ry enquanto o corte da densidade de carga era de 400 Ry.

Na otimização dos cristais, ou seja, momento em que o sistema é levado ao menor estado de energia, o que chamamos de relaxação de estrutura e geometria, nós utilizamos três metodologias diferentes para a realização dos cálculos: *Relax*, *vc-relax* e *Dofree*. Na

metodologia *Relax* a célula unitária é mantida fixa e somente as posições atômicas varia no processo de otimização, já as metodologias *vc-relax* e *Dofree* tanto célula unitária quanto as posições atômicas variam no processo de otimização. Na relaxação de estrutura *vc-relax* toda a célula é solta e o processo só termina quando a mesma encontra o mínimo de energia. Na otimização *Dofree* temos algumas possibilidades estruturais decorrentes da metodologia, usando *Dofree* podemos otimizar todos os parâmetros separadamente, assim como otimizar os parâmetros e manter os ângulos da célula unitária fixos. No presente trabalho nós a princípio utilizamos o *Relax*, em seguida otimizamos os cristais de DNTT e DNSS com *vc-relax* e *Dofree* com os ângulos mantidos fixos.

Para realizar os cálculos de otimização temos que respeitar um critério de convergência do processo de auto consistência (seção 4.3) que foi de 1×10^{-8} Ry. Nos cálculos de otimização de geometria o critério de convergência das forças interatômicas foi de 1×10^{-3} Ry \times Bohr $^{-1}$. A amostragem do espaço recíproco foi feita através da metodologia de Monkhorst-Pack (MP). Após exaustivos testes de convergência, concluímos que um “grid” contendo 32 pontos k especiais eram suficientes para descrevermos os sistemas aqui investigados.

Os cristais de DNTT e DNSS (figura 14) foram sintetizados recentemente e são iso-estruturais, ou seja, ambos se cristalizam em uma estrutura monoclinica. Para o DNTT, dados de difração de raios-X predizem que os parâmetros de rede e os ângulos da célula unitária monoclinica são: $a = 6.187$ Å; $b = 7.662$ Å; $c = 16.21$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 92.49^\circ$ (YAMAMOTO; TAKIMIYA, 2007). Não temos os valores dos parâmetros de rede experimentais para o DNSS, assim sendo, comparamos os nossos resultados com as célula unitária do DNTT.

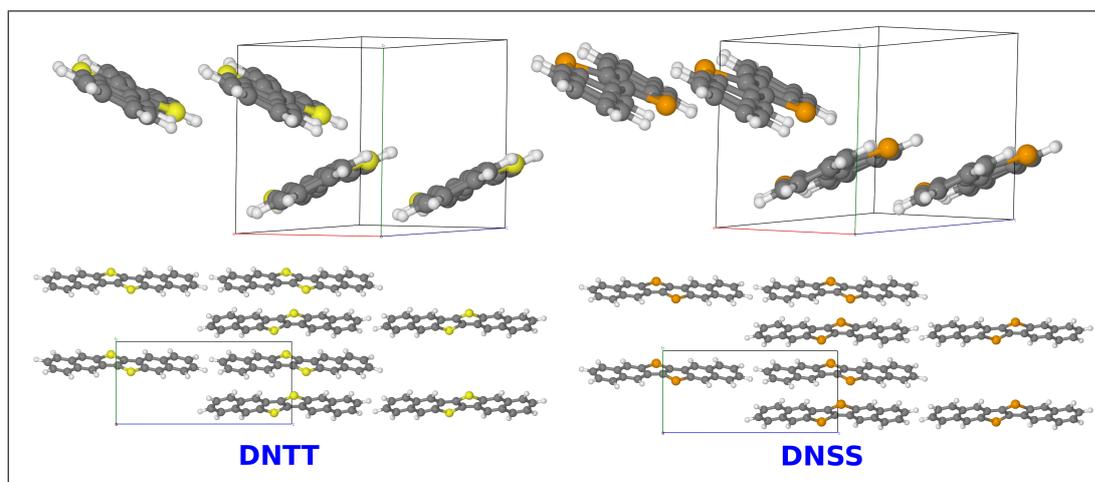


Figura 14 – Estrutura cristalina do DNTT e DNSS

5.2 Propriedades Estruturais

O DNTT e o DNSS são cristais moleculares que se cristalizam em uma estrutura tipo “herringbone” (HB - similar a uma “espinha de peixe”), comum a muitos outros semicondutores orgânicos, tais como o pentaceno, tiofeno, PPV (poli-parafenileno vinileno), entre outros. A célula unitária pode ser modelada por uma estrutura cristalina formada por uma rede tridimensional monoclínica na qual adicionamos como base 2 moléculas não equivalentes mostradas na figura 15 (moléculas de DNTT para o cristal de DNTT ou moléculas de DNSS para o cristal de DNSS). É possível identificar a estrutura HB ao longo do plano ab da célula unitária (ver Figura 15). O ângulo da estrutura monoclínica é quase igual a 90° , conforme predito por dados de difração de raios-X (YAMAMOTO; TAKIMIYA, 2007). Os dados experimentais para a célula unitária estão resumidos nas tabelas 3 para o DNSS. Conforme comentamos, não dispomos de tais dados para o DNSS e aqueles que listamos na tabela 4 foram obtidos pelo DNSS. O arranjo relativo entre as moléculas não equivalentes interagindo em HB é representado pelas setas vermelhas e corresponde à menor distância intermolecular na célula unitária (ver Figura 15). Analisando a estrutura do cristal, percebemos que a distância intermolecular indicadas pelas setas azuis são ligeiramente maior que a distância HB e, portanto, devem ser importantes na interação intermolecular. Nesta situação, as interação intermolecular é do tipo π ou "face a face" e é possível diferenciá-la do arranjo HB.

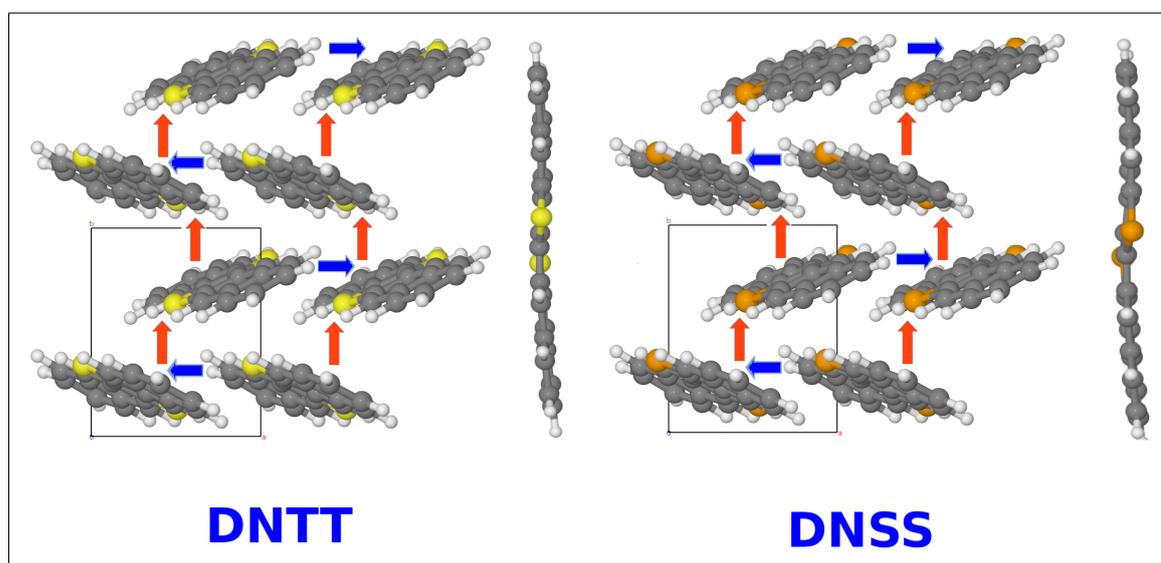


Figura 15 – Cristais de DNTT e DNSS

O primeiro passo para investigarmos as propriedades eletrônicas é obter a geometria otimizada (célula unitária e posições atômicas) com a metodologia *ab initio*. Nossos resultados estão resumidos nas tabelas 3 e 4. Reunimos os valores dos parâmetros de rede otimizados com as metodologias: PBE, DFT-D e vdW-DF. Os resultados foram subdi-

vididos em duas categorias: aqueles obtidos com metodologia DOFREE e VC-RELAX. Para facilitar a comparação com os dados experimentais e também para cotejamento entre as diferentes metodologias, valores de erros percentuais foram listados inclusive incluindo sinais. Assim, fica fácil saber se estamos subestimando ou sobreestimando os dados experimentais.

Lembramos que os funcionais PBE e DFT-D afetam as distâncias entre as cadeias não equivalentes na célula unitária. Foi constatado que, após a relaxação com o PBE, as cadeias de DNSS e DNTT afastaram-se uma das outras (ver tabela 2), enquanto tendência oposta foi obtida nos cálculos com DFT-D quando comparamos com as distâncias entre cadeias se a célula unitária estava fixa nos valores experimentais.

Tabela 2 – Menores Distâncias Intermoleculares nos empacotamentos Herringbone e π -stack para o cristal de DNTT

Herringbone							
DNTT				DNSS			
Átomos (Å)	PBE	DFT-D	vdW-DF	PBE-Expt.	PBE	DFT-D	PBE-Expt.
S - S	4.30	3.89	4.16	4.15	4.30	3.84	4.04
S - C	3.64	3.21	3.46	3.39	3.80	3.27	3.36
C - C	3.87	3.38	3.75	3.67	4.00	3.49	3.65
π -stack							
S - S	3.80	3.45	3.69	3.7	3.74	3.46	3.77
S - C	3.79	3.52	3.75	3.63	3.90	3.91	3.60
C - C	3.67	3.40	3.62	3.52	3.80	3.48	3.53

Os resultados nos indicam que a correção vdW-DF e a correção empírica DFT-D são muito bem sucedida na descrição das interações moleculares ou de longo alcance. Da análise dos erros relativos, constata-se que o desempenho da correção vdW-DF é excelente. Por outro lado, está evidente a falha da metodologia PBE para descrever as interações de longo alcance para a direção herringbone (HB) dos cristais de DNTT e DNSS (parâmetro de rede **b**). Para esta direção cristalográfica, os erros percentuais associados ao PBE são da ordem a 17 %, apesar do bom desempenho para descrever os valores de parâmetros de rede associados à direção de crescimento do cristal molecular (parâmetro **c**). Este comportamento ocorre em razão das interações mais fortes e, portanto, mais localizadas, associadas a esta região da célula unitária.

Para o DNSS o comportamento das metodologias PBE, DFT-D e vdW-DF segue o mesmo padrão descrito anteriormente. Mas, conforme comentamos anteriormente, as comparações foram feitas com dados experimentais obtidas para o DNTT. Como o DNTT e o DNSS são isoestruturais, acreditamos que desacordos percentuais listados na tabela 4 possam ser analisados como uma boa estimativa do desempenho das simulações, considerando que nossa única opção foi comparar nossos resultados com os dados experi-

Tabela 3 – Parâmetros de rede para o DNTT otimizados com PBE, DFT-D e vdW-DF utilizando o método *Dofree* (ângulos fixos) e *Vc-relax* (Variando toda a célula). Dados experimentais da literatura são mostrados para comparação (YAMAMOTO; TAKIMIYA, 2007).

Dofree							
(Å)	PBE	DFT-D	vdW-DF	Expt.	$E_{PBE}\%$	$E_{DFT-D}\%$	
a	6.230	6.069	-	6.187	-0.7	1.9	
b	8.977	7.244	-	7.662	-17.2	5.5	
c	16.210	15.780	-	16.210	0.0	2.7	
α	90°	90°	-	90°	-	-	
β	90°	90°	-	92.49°	-	-	
γ	90°	90°	-	90°	-	-	
Vc-Relax							
(Å)	PBE	DFT-D	vdW-DF	Expt.	$E_{PBE}\%$	$E_{DFT-D}\%$	$E_{vdW-DF}\%$
a	6.35	6.08	6.28	6.187	2.70	1.70	1.44
b	8.53	7.22	7.82	7.662	11.38	5.82	2.12
c	16.25	15.85	16.17	16.210	0.25	2.25	0.27
α	89.7° \approx 90°	90°	90.1°	90°	0.0	0.0	0.11
β	92.2°	91.2°	91.7°	92.49°	0.31	1.39	0.85
γ	89.9° \approx 90°	90°	90°	90°	0.0	0.0	0.0

Tabela 4 – Parâmetros de rede para o DNSS otimizados com DFT-padrão e DFT+vdW utilizando o método *Dofree* (ângulos fixos) e *Vc-relax* (Variando toda a célula). Dados experimentais da literatura são mostrados para comparação. (YAMAMOTO; TAKIMIYA, 2007)

Dofree						
(Å)	PBE	DFT-D	vdW-DF	Expt. (DNTT)	$E_{PBE}\%$	$E_{DFT-D}\%$
a	6.566	6.200	-	6.187	-6.1	-0.2
b	8.970	7.430	-	7.662	-17.1	3.0
c	16.110	15.740	-	16.210	0.6	2.9
α	90°	90°	-	90°	-	-
β	90°	90°	-	92.49°	-	-
γ	90°	90°	-	90°	-	-
Vc-Relax						
(Å)	PBE	DFT-D	vdW-DF	Expt. (DNTT)	$E_{PBE}\%$	$E_{DFT-D}\%$
a	6.39	6.230	-	6.187	3.29	-0.70
b	8.74	7.428	-	7.662	14.11	3.05
c	16.18	15.719	-	16.210	0.21	3.03
α	88.9°	90.6°	-	90.0°	1.22	-0.67
β	91.5°	90.0°	-	90.0°	1.07	2.69
γ	89.8°	90.2°	-	92.49°	0.22	-0.22

mentais do cristal de DNTT. O comportamento dos resultados quando comparados com o DNTT parece razoável: como o átomo de Se tem maior raio atômico que o S, espera-se

que a célula unitária tenha maiores valores de parâmetros a e b , corroborando com os dados da tabela 4.

Nos cálculos empregando a metodologia *Dofree*, os ângulos da célula unitária foram fixados em 90 graus. Comparativamente, nos cálculos *Vc-relax*, todos os parâmetros estavam livres. Assim sendo, espera-se que as estruturas resultantes de otimizações *Vc-relax* tenham energia total mais baixa. Para o DNTT e o DNSS, espera-se que esta diferença seja pequena, uma vez que os dados experimentais (ver tabelas 3 e 4) apontam que os valores de α , β e γ são próximos a 90° . Os valores de energia total para ambos os cristais estão listados na tabela 5. Para o PBE, a estrutura *Vc-relax* é a de mais baixa energia,

Tabela 5 – Valores da Energia Total dos cristais de DNTT e DNSS otimizados com *Dofree* e *Vc-relax*.

DNTT	Energia		
	PBE	DFT-D	Correção de vdW - E_{vdW}
$E_{tot-Dofree}$ (Ry)	-611.0220	-611.3922	-0.3702
$E_{tot-vc-relax}$ (Ry)	-611.0554	-611.3890	-0.4442
ΔE (eV)	0.4550	-0.0441	1.0076
DNSS	Energia		
	PBE	DFT-D	Correção de vdW - E_{vdW}
$E_{tot-Dofree}$ (Ry)	-603.9849	-604.3997	-0.4147
$E_{tot-vc-relax}$ (Ry)	-604.0515	-604.3993	-0.4563
ΔE (eV)	0.9054	0.005403	0.5656

mas os valores de ΔE são muito mais elevados do que esperaríamos. Após a correção de van der Waals, os valores de ΔE são, no mínimo, uma ordem de grandeza menores. Para o DNTT, os resultados DFT-D predizem que a estrutura *Dofree* tem energia ligeiramente mais baixa. Neste caso, os valores de E_{vdW} são bem diferentes. Para o DNSS, as duas estruturas têm praticamente a mesma energia e ΔE_{vdW} é menor.

Na próxima seção (seção 5.3), investigaremos como as propriedades eletrônicas dos cristais de DNTT e DNSS são afetadas pela geometria dos sistemas. Especialmente, temos interesse em analisar as consequências sobre os estados eletrônicos de fronteiras das peculiaridades do empacotamento cristalino.

5.3 Propriedades Eletrônicas

Discutimos na seção 5.2 que o PBE não é uma metodologia capaz de descrever as forças de interação intermolecular presentes na célula unitária dos cristais de DNTT e DNSS. Não é muito útil investigar as propriedades eletrônicas sabendo que as distâncias entre as cadeias adjacente não é realista. Entretanto, comprovadamente, as demais interações estão bem descritas com a DFT padrão. Nestes casos, podemos utilizar a metodologia PBE para investigar as propriedades eletrônicas do DNTT ou DNSS, desde que

fixemos os parâmetros de rede da célula unitária nos valores experimentais e só se faça a relaxação das posições atômicas. Esta estratégia tem sido adotada pela maioria dos trabalhos onde se simulam propriedades eletrônicas, vibracionais, ópticas e de transporte deste tipo de semicondutores orgânicos (SANCHEZ-CARRERA et al., 2010; Lelis-Sousa; Sotomayor; Dávila, 2013). Parte desta seção é devotada à análise das propriedades eletrônicas dos cristais de DNTT e DNSS, empregando a geometria PBE em conjunto com a célula unitária experimental.

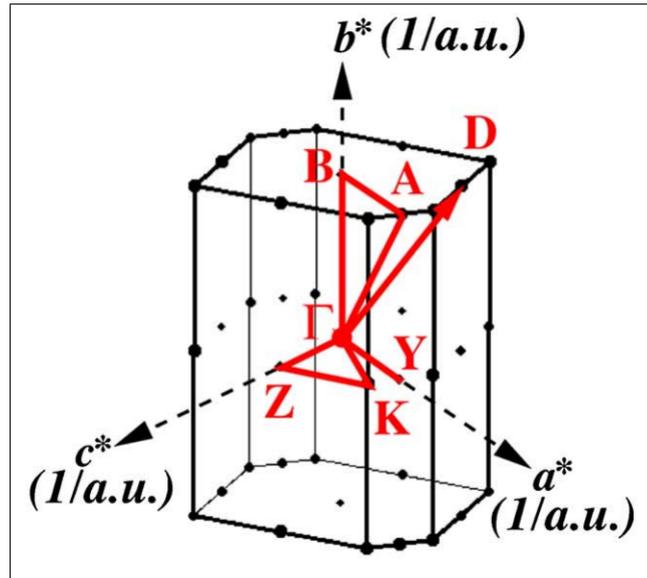


Figura 16 – Primeira zona de Brillouin para os sistemas estudados (HUMMER; AMBROSCH-DRAXL, 2005)

Para todas as estruturas de bandas analisadas, salvo dito o contrário, o topo da banda de valência (VBH), localizado no ponto Γ para ambos, DNTT e DNSS, foi definido como sendo o zero de energia para o gráfico da estrutura de bandas. O deslocamento do eixo de energia facilita a leitura dos valores de gap dos cristais. Os pontos de alta simetria onde varremos toda a estrutura foram escolhidos conforme mostra a figura 16.

Dada a importância e a influência da aproximação do termo de troca e correlação nos resultados utilizando DFT, apresentamos uma comparação entre as estruturas de banda dos cristais de DNTT e DNSS (ver figura 17) obtidas utilizando a aproximação LDA-PZ (linha vermelha) e PBE (linha preta), mas com a célula unitária experimental. Limitamos a visualização na região compreendida entre -1 e 3 eV, mas o acordo entre os funcionais LDA e PBE ocorre em toda a estrutura de bandas. Não identifica-se diferenças significativas entre os funcionais e ambos estão em acordo com cálculos teóricos publicados anteriormente para o DNTT (SANCHEZ-CARRERA et al., 2010; Lelis-Sousa; Sotomayor; Dávila, 2013).

As estruturas de bandas para o DNTT obtido com as células unitárias relaxadas (ver tabela 3) com as metodologias PBE, DFT-D e vdW-DF utilizando *Dofree* e *Vc-*

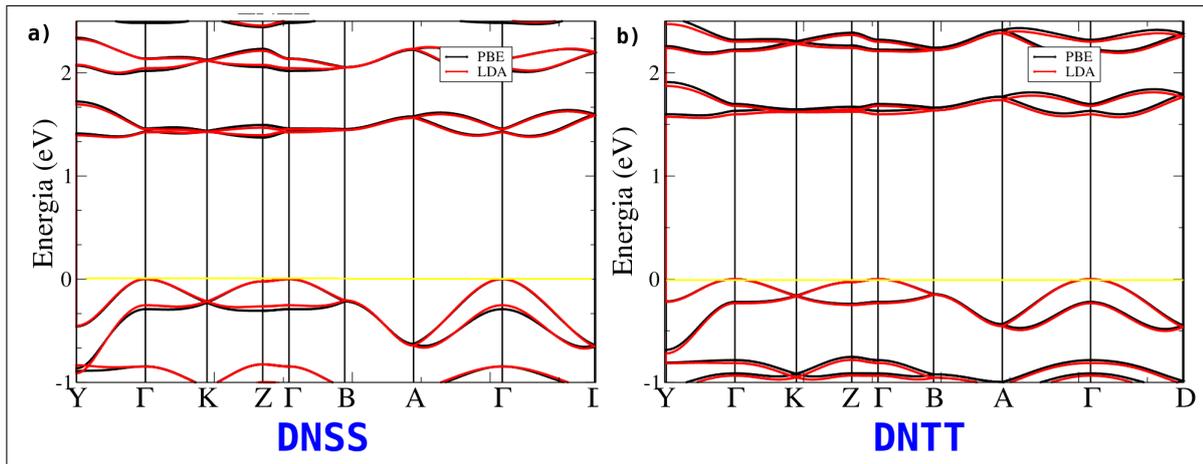


Figura 17 – Estrutura de bandas do cristal de DNSS com os parâmetros experimentais mantidos fixos

relax são apresentadas nas figuras 18 e 19. Resultados PBE são mostrados em laranja,

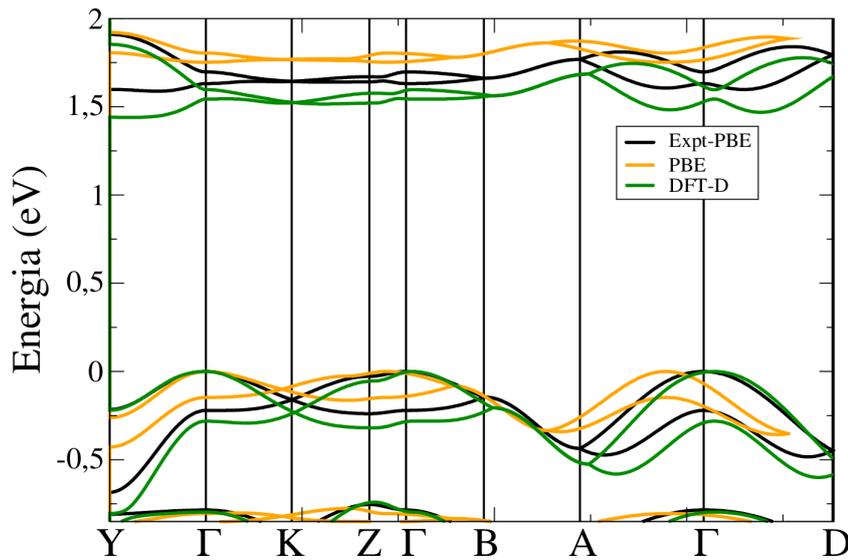


Figura 18 – Estrutura de bandas do cristal de DNTT com os parâmetros experimentais mantidos fixos comparados com as metodologia de relaxação *Dofree*

DFT-D em verde, vdW-DF em roxo e PBE com célula experimental em preto. Devido ao interesse em utilizar o DNTT como camada transportadora em eletrônica orgânica, temos interesse nos estados eletrônicos mais altos ocupados e mais baixo desocupados. Assim sendo, somente a região compreendida entre -1 e 3 eV é mostrada em ambos as figuras. Das figuras 18 e 19 está claro que os cristais são semicondutores e o gap entre a banda de valência e a banda de condução está claro. Para todas as metodologias empregadas aqui, identificamos que o DNTT tem gap ligeiramente indireto em $\Gamma \rightarrow Y$ (na realidade um ponto próximo ao ponto Y) e o topo da banda de valência está localizado em Γ .

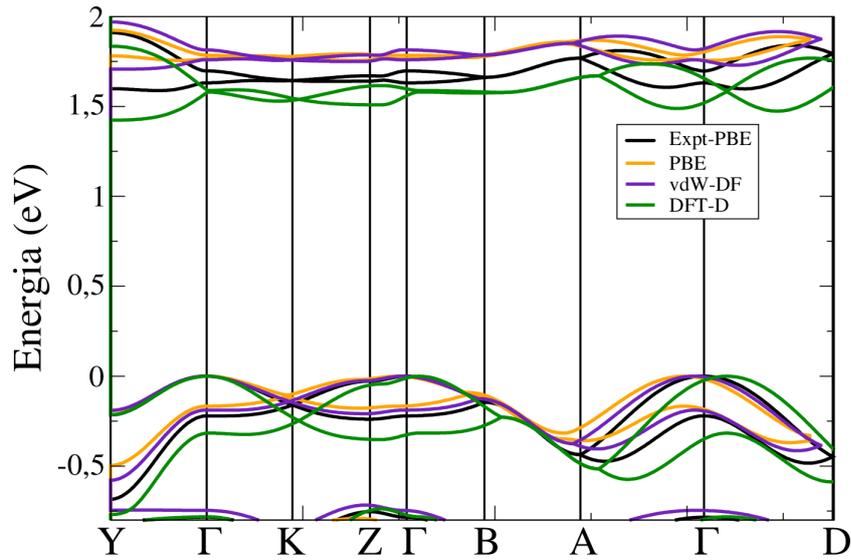


Figura 19 – Estrutura de bandas do cristal de DNTT com os parâmetros experimentais mantidos fixos comparados com as metodologias de relaxação *Vc-relax*.

Na tabela 6 há um resumo dos valores de gap elétrico e óptico calculados com nossa metodologia. Comparamos os dados com valores de gap óptico experimentais obtidos de experimentos de absorção UV-VIS. Os valores experimentais para o DNTT e o DNSS são, respectivamente, 2,9 e 3,0 eV. (YAMAMOTO; TAKIMIYA, 2007) Destacamos em negrito os casos para os quais o gap direto e indireto são degenerados e está claro que somente o PBE produz tal resultado. Os valores de gap do DNTT e DNSS calculados com DFT-D são degenerados para as metodologias *Dofree* ou *Vc-relax*. Como uma tendência geral, os valores PBE estão próximos ao vdW-DF e estes são maiores que os obtidos por DFT-D e PBE-Expt. Além disso e conforme esperado para cálculos de DFT, nossos valores são muito menores que o obtido experimentalmente. Este é um resultado esperado e decorre do fato de DFT ser uma teoria de estado fundamental e não adequada para descrição de estados excitados. Correções para este problema podem ser realizadas com as teorias denominadas “beyond-DFT”, tais como GW entre outras (WANG et al., 2012). Apesar de discordos nos valores de gap, as características da estrutura de bandas se comparam muito bem com dados experimentais, especialmente no que se refere a dispersão de banda. Comparação entre os resultados DFT e dados experimentais para o Si Bulk podem ser encontrados nesta referência (BARBOSA, 2013).

A estrutura de bandas para o DNSS obtida com as células unitárias relaxadas (ver tabela 3) com as metodologias PBE, DFT-D e PBE-Expt utilizando *Dofree* são apresentadas nas figuras 20.

Ainda analisando a estruturas de bandas dos cristais de DNTT e DNSS (ver figuras 18, 19 e 20), especialmente na região de gap, nota-se que as bandas de valência e

Tabela 6 – Gap de energia direto e indireto para os cristais de DNTT e DNSS com valores experimentais e relaxados com PBE e DFT-D, relacionados as linhas de alta simetria.

	E_{gap} (eV)	E_{gap} (eV)	E_{gap} (eV)
DNTT <i>Dofree</i>			
	$\Gamma \rightarrow \approx Y$	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	Expt. (UV-VIS)
PBE-Expt	1.59	1.63	2.9
PBE	1.75	1.75	2.9
DFT-D	1.43	1.54	2.9
DNSS <i>Dofree</i>			
	$\Gamma \rightarrow \approx Y$	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	Expt. (UV-VIS)
PBE-Expt	1.38	1.42	3.0
PBE	1.70	1.71	3.0
DFT-D	1.44	1.40	3.0
DNTT <i>Vc-Relax</i>			
	$\Gamma \rightarrow \approx Y$	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	Expt. (UV-VIS)
PBE-Expt	1.59	1.63	2.9
PBE	1.75	1.75	2.9
DFT-D	1.43	1.54	2.9
vdW-DF	1.70	1.75	2.9
DNSS <i>Vc-relax</i>			
	$\Gamma \rightarrow \approx Y$	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	Expt. (UV-VIS)
PBE-Expt	1.38	1.42	3.0
PBE	1.74	1.76	3.0
DFT-D	1.44	1.40	3.0

de condução são formadas por duas subbandas porque temos 2 moléculas inequivalentes dentro da célula unitária. Estas bandas exibem "desdobramentos" ("band splitting") na maior parte da zona de Brillouin. Este desdobramento está associado com a intensidade da interação entre as moléculas adjacentes e não equivalentes dentro da célula unitária. Para averiguar a origem da interação, basta comparar a estrutura de bandas do cristal tridimensional e a estrutura de bandas de um cristal unidimensional no qual temos apenas uma molécula por célula unitária (resultados não mostrados aqui). Tanto para o DNTT quanto para o DNSS, os desdobramentos só são nulos na linha de alta simetria $B \rightarrow A$ e no ponto K, indicando que para ambos há interação relevante entre as moléculas adjacentes em praticamente toda a zona de Brillouin. Este fato é um indicativo de que estes materiais devem apresentar mobilidade de transportadores de carga elevados. Os valores para os desdobramentos entre a banda de valência (VBH), a banda imediatamente inferior à banda de valência (VBH-1), a banda de condução (CBL) e a banda imediatamente superior à banda de condução (CBL+1) são maiores nas direções Γ e Y da banda de valência e foram obtidos para o DNTT-DFT-D. Os menores valores foram aqueles en-

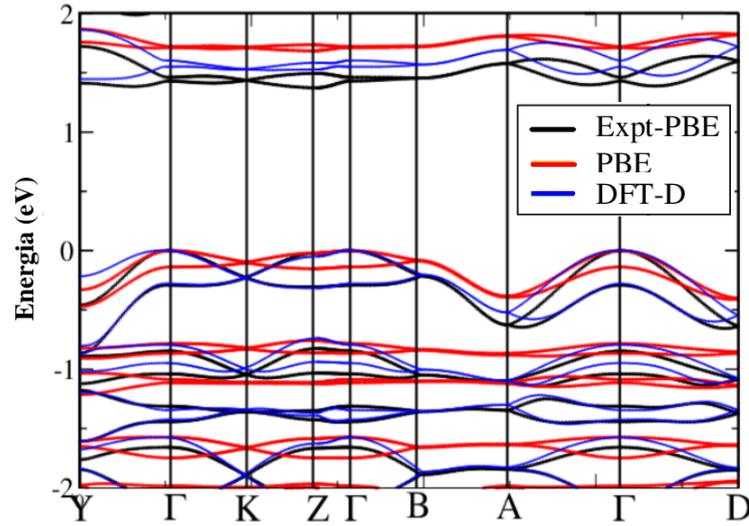


Figura 20 – Estrutura de bandas do cristal de DNSS com os parâmetros experimentais mantidos fixos comparados com as metodologias de relaxação de relaxação *Dofree*.

contrados para a estrutura DNTT-PBE. Para o cristal de DNSS (Figura 3b), notamos que o desdobramento das bandas de valência do DNSS para a geometria DFT-D teve os maiores valores de desdobramento, enquanto os menores foram obtidos para a morfologia DNSS-PBE. Para as estruturas otimizadas de DNTT e DNSS, os desdobramentos tiveram comportamentos semelhante.

Para aplicações em eletrônica orgânica, além da interação entre cadeias, a mobilidade de portadores de carga na camada ativa é fundamental. Assim sendo, é importante avaliar esta informação das estruturas de bandas dos cristais aqui investigados. Na tabela 7, reunimos valores de dispersão para os cristais de DNTT e DNSS obtidos para a estrutura eletrônica calculada para a célula unitária com parâmetros de rede fixados nos valores experimentais. Omitiremos os resultados as demais metodologias de cálculos, uma vez que os dados são numericamente diferentes, mas a tendência e as conclusões de nossas análises não mudam. Para facilitar a análise, os menores valores de dispersão foram sublinhados, os maiores valores estão em **negrito** e os segundos maiores em *itálico*. Os valores de dispersão podem ser relacionados com a massa efetiva do portador e , posteriormente, com a mobilidade destes portadores no material semiconductor (LEITCH et al., 2012): elevados valores de dispersão estão associados com altos valores de mobilidade de portadores. Nossa análise em relação a dispersão das bandas se limitou à região de valência da configuração eletrônica dos cristais, pois são estes os estados eletrônicos relevantes para o transporte de portadores de cargas em dispositivos com camada ativa do tipo orgânico. Para os valores listados na tabela 7, a linha de alta simetria $\Gamma \rightarrow A$ corresponde à direção de empacotamento “herringbone”, $\Gamma \rightarrow Y$ está associada ao empacotamento tipo Pi-Stack e $\Gamma \rightarrow Z$ à direção de crescimento do cristal molecular. Os resultados mos-

Tabela 7 – Valores de dispersões das bandas de valência (VBH-1, VBH) e condução (CBL, CBL+1) nas quatro linhas de alta simetria (ΓY , ΓZ , ΓB e ΓA) para os cristais de DNTT e DNSS com a célula unitária mantidas com os valores experimentais.

Bandas	DNTT				DNSS			
	"herringbone"		"π-stack"		"herringbone"		"π-stack"	
	ΓY	ΓB	ΓZ	ΓA	ΓY	ΓB	ΓZ	ΓA
VBH-1	463	76	<u>18</u>	<i>252</i>	572.1	<u>15.1</u>	75.5	<i>336.4</i>
VBH	<i>215</i>	144	<u>27</u>	436	<i>457.7</i>	<u>21.7</u>	214.8	626.5
CBL	<i>32</i>	30	<u>10</u>	162	<u>17.8</u>	<i>56.8</i>	24.5	146.8
CBL+1	213	35	<u>27</u>	<i>113</i>	260.9	33.5	<u>5.2</u>	<i>117.2</i>
Dofree								
	ΓY	ΓB	ΓZ	ΓA	ΓY	ΓB	ΓZ	ΓA
VBH-1	280.8	65.4	<u>25.6</u>	<i>187</i>	333.4	50.1	<u>14</u>	<i>255.3</i>
VBH	<i>261.4</i>	81.2	<u>16.3</u>	335.1	<i>329.2</i>	79	<u>21.3</u>	382.3
CBL	<i>53.6</i>	27.2	<u>10.1</u>	109.9	<i>45.3</i>	<u>4</u>	27.6	92.5
CBL+1	117.1	<u>24.5</u>	31.6	<i>58.3</i>	146.4	<u>3.4</u>	13.8	<i>90.6</i>
Dofree + vdW								
	ΓY	ΓB	ΓZ	ΓA	ΓY	ΓB	ΓZ	ΓA
VBH-1	523.4	75.4	<u>37.6</u>	<i>243.6</i>	568.3	53.1	<u>29.4</u>	<i>350.7</i>
VBH	<i>219.6</i>	205.6	<u>53.3</u>	524.2	<i>439.5</i>	235.6	<u>40.6</u>	639.8
CBL	<i>103.4</i>	<u>18.4</u>	23.3	141.5	47	<u>22.7</u>	<i>74.3</i>	160.1
CBL+1	257	34.2	<u>19.6</u>	<i>88.9</i>	294.1	<u>6.9</u>	15.7	<i>129.8</i>
Vc-Relax								
	ΓY	ΓB	ΓZ	ΓA	ΓY	ΓB	ΓZ	ΓA
VBH-1	329.3	61.2	<u>11.4</u>	<i>182.2</i>	-	=	-	-
VBH	<i>191.4</i>	91.1	<u>18.5</u>	316.9	-	=	-	-
CBL	<i>17</i>	<u>7.7</u>	8.5	85.3	=	-	-	-
CBL+1	138.9	<u>6</u>	7.9	<i>73.7</i>	-	-	=	-
Vc-Relax + vdW								
	ΓY	ΓB	ΓZ	ΓA	ΓY	ΓB	ΓZ	ΓA
VBH-1	452.9	87.5	<u>35.7</u>	<i>199.5</i>	564.8	50.2	<u>30</u>	<i>394.4</i>
VBH	<i>213.6</i>	227.6	<u>43.6</u>	514.8	<i>439.2</i>	231	<u>37.9</u>	621.7
CBL	<i>156.8</i>	<u>3.2</u>	71.5	89.7	36.4	<u>21.9</u>	<i>76.4</i>	164.1
CBL+1	246.8	<u>10.6</u>	27.9	<i>82.2</i>	298	<u>3.4</u>	13.3	<i>130.3</i>

tram que ambos os semicondutores apresentam valores elevados de dispersão em $\Gamma \rightarrow A$ ("herringbone") e $\Gamma \rightarrow Y$ (Pi-Stack) e os menores valores ocorrem em $\Gamma \rightarrow Y$. Estes resultados corroboram com um mecanismo de transporte bidimensional e confinado no plano **ab** do cristal, isto é, nas direções cristalográficas herringbone e Pi-Stack. Ou, em outras palavras, a direção de crescimento molecular não contribue de maneira significativa para a mobilidade. Estes resultados são bons e, quando comparados com aqueles obtidos para o pentaceno (Lelis-Sousa; Sotomayor; Dávila, 2013).

Por fim, as estruturas de bandas apresentadas figuras 18, 19 e 20 evidenciam que inclusão de correção de van der Waals é importante para descrever a estrutura eletrônica de semicondutores orgânicos como os investigados por nós. Mas, um ponto importante e um resultado bem interessante do nosso trabalho é comprovar a eficiência de se investigar estes sistemas com a DFT padrão, mas fixando os valores nos parâmetros de rede nos valores experimentais. Com base nos dados apresentados, recomendamos que, na impossibilidade de se incluir a interação de longo alcance ao funcional PBE, que se mantenha os parâmetros de rede fixos.

Na figura 21, também apresentados a DOS (Density of States) e a respectiva projeção sobre estados eletrônicos - PDOS (Project Density of States) para os cristais de DNTT e DNSS obtida com o PBE-Expt (parâmetros de rede fixados nos valores experimentais).

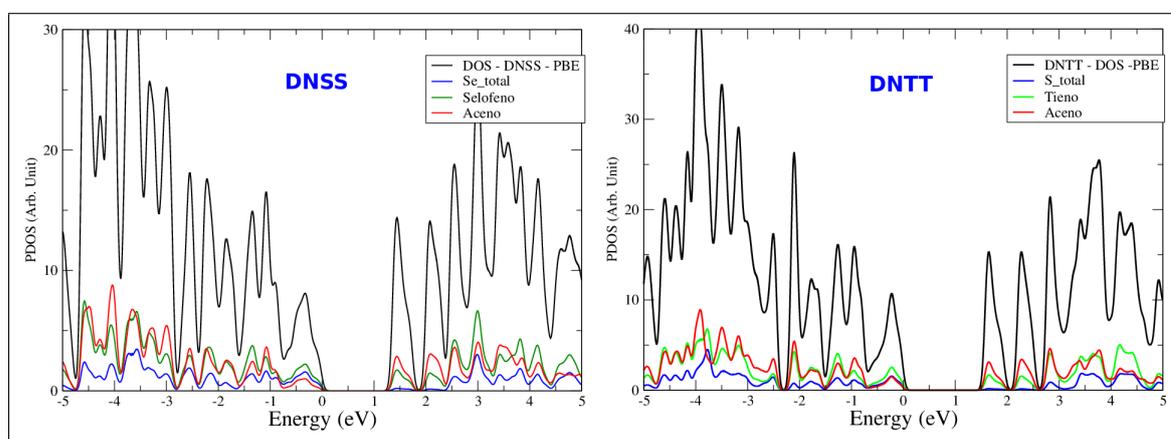


Figura 21 – Densidade de estados para os cristais de DNTT e DNSS com parâmetros de rede fixados nos valores experimentais.

A característica mais interessante é a contribuição do enxofre e do selênio para o topo da banda de valência. Esta contribuição não é identificada no tiofeno (JORGE; CALDAS, 2009) e pode ser mais uma propriedade eletrônica que torna este material um excelente camada ativa para dispositivos eletrônicos orgânicos.

6 Conclusão

O método de primeiros princípios baseado na Teoria do Funcional da Densidade tem sido extensivamente utilizado pela comunidade científica para a descrição das propriedades dos materiais. De fato, o sucesso da DFT se reflete nos nossos resultados para propriedades estruturais e eletrônicas do DNTT e DNSS. Entretanto, algumas correções precisaram ser feitas afim de melhor descrever nossos sistemas.

O interesse em estudar tais materiais deve-se aos altos valores de mobilidade de portadores de carga e a excelente estabilidade em ambiente, obtidos em alguns experimentos recentes. Para os cristais aqui estudados encontramos na literatura uma mobilidade de $8.3 \text{ cm}^2/V.s$ (SOKOLOV et al., 2011), para esses valores de mobilidade é necessário entender como que os portadores se comportam no cristal, por isso estudamos as propriedades desses cristais.

Nossos resultados para as propriedades estruturais mostram que a inclusão do S ou Se na estrutura molecular não afeta consideravelmente o comprimento de ligação C—C no aceno. Entretanto, para os funcionais PBE, DFT-D e vdW-DF as distâncias entre as cadeias não equivalentes na célula unitária são afetadas conforme é mostrado na tabela 2. A otimização dos cristais de DNTT e DNSS foram melhor descritas quando incluímos a correção de van der Waals e que a descrição da célula unitária tem influências consideráveis nas propriedades eletrônicas dos materiais.

Quanto às propriedades eletrônicas notamos que tanto o DNTT quanto o DNSS são semicondutores de gap ligeiramente indireto. Uma característica marcante na região próximo ao gap destes materiais é a presença de desdobramentos ou “splittings” das subbandas de energia, indicando a presença de forte interação entre as moléculas adjacentes não equivalentes dentro da célula unitária. Os altos valores de dispersão de banda, são indicativos de que o DNTT e o DNSS apresentam altos valores de mobilidade de portadores de carga. Nossos resultados apontam que o mecanismo de transporte é bidimensional e confinado no plano de empacotamento “herringbone” e na região de interação Pi-Stack. Comparativamente, o DNSS exibe valores de dispersão maiores que aqueles obtidos para o DNTT, indicando que pode ser um material interessante para ser testado como camada orgânica ativa em dispositivos eletrônicos.

Referências

BARBOSA, R. R. *Estudo das Propriedades Estruturais e Eletrônicas do Si Bulk Ênfase na Semicondução Intrínseca*. Monografia (Graduação) — Universidade Federal do Tocantins, Araguaína, 2013. Citado 5 vezes nas páginas 39, 40, 41, 42 e 55.

BARONE, V. et al. Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 30, n. 6, p. 934–939, 2009. ISSN 1096-987X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jcc.21112>>. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 44.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 38, p. 3098–3100, Sep 1988. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098>>. Citado na página 37.

Bragg, W. H. The Nature of X-Rays. *Nature*, v. 78, p. 665, out. 1908. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 24.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 45, p. 566–569, Aug 1980. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>>. Citado na página 37.

DION, M. et al. Van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 92, p. 246401, Jun 2004. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.246401>>. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 44.

GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=39/a=395502>>. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 47.

GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*. [S.l.]: Pearson, 2005. Citado na página 32.

GRIMME, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006. ISSN 1096-987X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20495>>. Citado na página 43.

HERRING, C. A new method for calculating wave functions in crystals. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 57, p. 1169–1177, Jun 1940. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.57.1169>>. Citado na página 38.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. Citado na página 34.

- HUMMER, K.; AMBROSCH-DRAXL, C. Electronic properties of oligoacenes from first principles. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 72, p. 205205, Nov 2005. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.205205>>. Citado 3 vezes nas páginas 14, 17 e 53.
- JORGE, L.; CALDAS, M. Effects of torsional disorder on poly-para-phenylene. *Synthetic Metals*, v. 159, n. 21–22, p. 2222 – 2224, 2009. ISSN 0379-6779. International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Porto de Galinhas Pernambuco, Brazil, July 6-11, 2008 {ICSM} 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677909004524>>. Citado na página 59.
- KANG, M. J. et al. Alkylated dinaphtho[2,3-b:2,3-f]thieno[3,2-b]thiophenes (cn-dntts): Organic semiconductors for high-performance thin-film transistors. *Advanced Materials*, WILEY-VCH Verlag, v. 23, n. 10, p. 1222–1225, 2011. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.201001283>>. Citado na página 17.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 37.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 37, p. 785–789, Jan 1988. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>>. Citado na página 37.
- LEITCH, A. A. et al. Functionalized tetrathienoanthracene: Enhancing pi–pi interactions through expansion of the pi-conjugated framework. *Crystal Growth Design*, v. 12, n. 3, p. 1416–1421, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cg201521w>>. Citado na página 57.
- LÉLIS-SOUSA, R. *Dissociação da molécula de água em superfícies de silício: um estudo teórico*. Tese (Doutorado) — USP, São Paulo, 2010. Citado na página 38.
- Lelis-Sousa, R.; Sotomayor, N. M.; Dávila, L. Y. A. Investigation of electronic properties of the thienoacenes using first principles methods. In: *American Institute of Physics Conference Series*. [S.l.: s.n.], 2013. (American Institute of Physics Conference Series, v. 1566), p. 43–44. Citado 3 vezes nas páginas 17, 53 e 58.
- NIIMI, K. et al. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 22, p. 8732–8739, 2011. PMID: 21528919. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja202377m>>. Citado na página 18.
- OLIVEIRA, I.; JESUS, V. D. *Introdução a Física do Estado Sólido*. LIVRARIA DA FÍSICA, 2005. ISBN 9788588325456. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=Lsl3naqT7ZYC>>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 23.
- PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 33, p. 8800–8802, Jun 1986. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.8800>>. Citado na página 37.

RAPPE, A. M. et al. The electronic structure of system complex. *Phys. Rev. Lett*, v. 41, n. 1227, 1990. Citado na página 42.

SANCHEZ-CARRERA, R. S. et al. Theoretical characterization of the air-stable, high-mobility dinaphtho[2,3-b:2-3-f]thieno[3,2-b]-thiophene organic semiconductor. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 5, p. 2334–2340, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp910102f>>. Citado na página 53.

SOKOLOV, A. N. et al. From computational discovery to experimental characterization of a high hole mobility organic crystal. *Nat Commun*, Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited. All Rights Reserved., v. 2, n. 437, 2011. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1451>>. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 61.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 43, p. 1993–2006, Jan 1991. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.1993>>. Citado na página 41.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 41, p. 7892–7895, Apr 1990. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.7892>>. Citado na página 42.

VIANNA, J.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. [S.l.]: Livraria da Física, 2004. Citado na página 37.

WANG, C. et al. Semiconducting pi-conjugated systems in field-effect transistors: A material odyssey of organic electronics. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 4, p. 2208–2267, 2012. PMID: 22111507. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cr100380z>>. Citado na página 55.

YAMAMOTO, T.; TAKIMIYA, K. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 8, p. 2224–2225, 2007. PMID: 17279756. Citado 6 vezes nas páginas 15, 18, 48, 49, 51 e 55.