



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA
CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E
TECNOLÓGICO - CNPq



**PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA -
PIBIC**

Cálculos ab initio e métodos iterativos basais - potencial obtenção de propriedades optoeletrônicas

Victor Oliveira Piedade Bustos

RELATÓRIO FINAL DE ATIVIDADES

Orientador:
André Jorge Chaves

SETEMBRO / 2022



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA
CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E
TECNOLÓGICO - CNPq

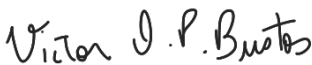


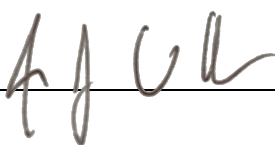
**PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA -
PIBIC**

Relatório Final de Atividades

**Cálculos ab initio e métodos iterativos basais
- potencial obtenção de
propriedades optoeletrônicas**

São José dos Campos, 01 / 10 / 2022

Nome do aluno	Victor Oliveira Piedade Bustos
Assinatura do aluno	

Nome do orientador	André Jorge Chaves
Assinatura do orientador	

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA -
PIBIC

Formulário de Aprovação de Relatório pelo Orientador

Relatório:

☐

Rel. Parcial

☒

Rel. Final

1- CONSIDERO O RELATÓRIO APROVADO COM BASE NOS SEGUINTE
ASPECTOS

O relatório mostra o progresso do aluno no estudo da teoria do funcional da densidade e no pacote QEH (Quantum Electrostatic Heterostructure Model), sendo capaz de simular no VASP sólidos simples, como o GaN, e sistemas plasmônicos no QEH de diferentes complexidades.

2- APRECIÇÕES DO ORIENTADOR SOBRE O DESEMPENHO DO BOLSISTA NA
EXECUÇÃO DO TRABALHO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

O aluno precisou aprender a utilizar dois códigos computacionais de certa complexidade durante essa iniciação, além de jupyter e ferramentas em python para tratar os resultados obtidos. O aluno mostrou desempenho razoável para uma iniciação científica, considerando os resultados obtidos.

Local e data: São José dos Campos, 2 de Outubro de 2022

Assinatura do Orientador:





INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA
CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E
TECNOLÓGICO - CNPq



PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - PIBIC

Índice

i.	<u>Resumo</u>	5
ii.	<u>Descrição do Problema</u>	6
iii.	<u>Resultados Obtidos</u>	10
iv.	<u>Conclusões</u>	15
v.	<u>Agradecimentos</u>	15
vi.	<u>Bibliografia</u>	16



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA
CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E
TECNOLÓGICO - CNPq



PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - PIBIC

Resumo

- **Plano Inicial**

Elaboração de um projeto envolvendo o estudo de diferentes empilhamentos bidimensionais com enfoque no uso do pacote em *Python* denominado QEH – *Quantum Electrostatic Heterostructure*. Proposta inicial de estudo e simulação computacional de heteroestruturas de materiais aproximadamente bidimensionais e anisotrópicos, averiguando modos ressonantes de fótons incidentes confinados na superfície destes materiais e de carga em movimento na superfície do material – *plasmons*.

- **Atividades Realizadas**

Reuniões periódicas com proposições de novos empilhamentos bidimensionais foram feitas, aliadas a estudos teóricos de fundamentos de Plasmônica. Gráficos gerados em grandes quantidades foram filtrados segundo recomendação do professor orientador, procurando resultados cuja similaridade com a literatura é maior. Os empilhamentos foram crescendo em complexidade até o ponto a partir do qual o processamento dos cálculos, no computador de uso pessoal utilizado, não foi mais possível.



PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - PIBIC

Descrição do Problema

Com o intuito maior de estudar materiais 2D e suas nanoestruturas, buscou-se investigar propriedades optoeletrônicas deles por meio de cálculos *ab initio* em conjunto com fundamentos da plasmônica, aplicados por meio do uso do pacote QE3D.

A aplicação de primeiros princípios da mecânica quântica – o supracitado cálculo *ab initio*, trata do uso computacional de algumas teorias desenvolvidas para o estudo, livre de parâmetros empíricos, de sistemas físicos em escala nanométrica e atômica, envolvendo a interação de múltiplos corpos interagentes. A revisão bibliográfica a seguir aborda em específico a teoria desenvolvida por *Hartree-Fock* e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), bem como bases da Plasmônica utilizadas nas práticas desenvolvidas ao longo do período desta Iniciação Científica.

- **Revisão Bibliográfica**

- i. **Método *Hartree-Fock***

Consiste numa aproximação da função de onda $\psi(r)$ solução da Equação de Schroedinger aplicada num sistema atômico de muitos corpos pautada na aplicação de algumas simplificações físicas coerentes. Considerando um sistema de N elétrons e M núcleos, o operador energia é descrito por:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{j=1}^M \frac{1}{2M_j} \nabla_j^2}_{\hat{T}_M} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}}_{\hat{V}_e} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_j Z_i}{|R_j - R_i|}}_{\hat{V}_{MM}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|r_i - R_j|}}_{\hat{V}_{NM}}, \quad (1)$$

Onde \hat{T}_e é o operador energia cinética eletrônica, \hat{T}_M é o operador energia cinética nuclear, \hat{V}_e o operador energia potencial elétron-elétron, \hat{V}_{MM} , o operador energia potencial núcleo-núcleo e \hat{V}_{NM} é o operador relativo à atração elétron-núcleo. A começar pela aproximação adiabática, despreza-se a movimentação dos núcleos por envolver energias de diversas ordens de magnitude menor que as interações elétron-elétron, atenuando o número de graus de liberdade do sistema em questão e eliminando \hat{T}_M e \hat{V}_{MM} da expressão anterior. Supondo a atuação de um campo elétrico médio sob as partículas do sistema, o potencial de interação coulômbica usual torna-se aproximado e podemos associar a cada um dos N elétrons uma função de onda $\phi_i(\vec{r})$. Assim sendo, a função de onda de cada estado fundamental de energia é descrita como um único determinante Slater, técnica matemática usada para representar a natureza fermiônica dos elétrons, dotada da propriedade de antissimetria:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \det \begin{pmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \dots & \phi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_N) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \quad (2)$$

O método Hartree-Fock usufrui destas simplificações numa resolução numérica, gerando uma solução auto-consistente cujas iterações são, a priori, computacionalmente onerosas. ([ROCHA](#), 2017)

ii. Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

Nesta abordagem, dá-se enfoque maior à densidade eletrônica total $n(\vec{r})$ em detrimento à função de onda Ψ calculada no método de *Hartree-Fock*. Propõe-se uma solução baseada em cálculo variacional, introduzindo funcionais atrelados aos observáveis que estão intimamente relacionados à densidade eletrônica do sistema, segundo os dois teoremas de *Kohn-Sham*:

1º Teorema: O potencial externo $V(r)$ sentido pelos elétrons é único e determinado pela densidade eletrônica $n(r)$ do estado fundamental.

2º Teorema: A densidade eletrônica $n(r)$ do estado fundamental é a que minimiza o funcional de energia $E[n]$.

Assim sendo, substitui-se o sistema inicial de N elétrons interagentes por outro fictício, de mesma densidade eletrônica (e, logo, mesmos observáveis físicos) e composto por elétrons não interagentes. Tal simplificação é matematicamente representada pela Equação de Kohn-Sham a seguir:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_e(\vec{r}) + V_{EXC}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (3)$$

Onde $V_e(\vec{r})$ é o potencial oriundo de interações coulômbicas usuais, $V_{ext}(\vec{r})$ é relativo às interações elétron-núcleo e V_{EXC} é o potencial de troca e correlação, escalar puramente quântico advindo do funcional de energia de troca e correlação e equivalente à diferença do sistema real para o sistema fictício não interagente. ([ROCHA](#), 2017)

iii. Fundamentos de Plasmônica

As definições aqui explicitadas têm a finalidade de elucidar os modos de excitação estudados na seção de resultados e as vantagens da propagação da luz em interfaces cristalinas. Os plasmons, tópico-base de estudo da Plasmônica, é semi-classicamente definido como um *quantum* de oscilação de um mar de elétrons, ou seja, uma quasipartícula oriunda da frequência natural de oscilação de sistemas eletrônicos. A excitação de tais partículas via incidência de luz eletromagnética propagando na interface entre um dielétrico e um condutor (metálico ou não) gera os chamados plasmons polaritons de superfície (SPPs). Confinados de forma evanescente na direção ortogonal à interface, SPPs são modos TM de propagação de luz pela interface que têm comprimento

de onda menor que o da luz no vácuo para uma mesma frequência, com aplicações extensas em biosensoriamento, espectroscopia e microscopia óptica.

No caso mais simples com interface única entre um metal (aqui denotado pelo índice 1) e dielétrico (índice 2), a relação de dispersão destas quasipartículas é dada por

$$\beta = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (4)$$

O comportamento típico da parte real desta relação de dispersão tende para uma assíntota horizontal para valores crescentes de número de onda β e se aproxima da relação linear $\omega = \beta \cdot c$ para β pequeno. O valor limítrofe no eixo das ordenadas corresponde à frequência característica de plasmons de superfície,

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_2}} \quad (5)$$

Definido em função da frequência ressonante de plasma $\omega_p = \left(\frac{n(r)e^2}{\epsilon_0 m_{eff}} \right)^{\frac{1}{2}}$ do modelo de gás de elétrons livres.

O gráfico a seguir, normalizado pela frequência ressonante de plasma, resume o comportamento brevemente descrito: ([MAIER, 2007](#))

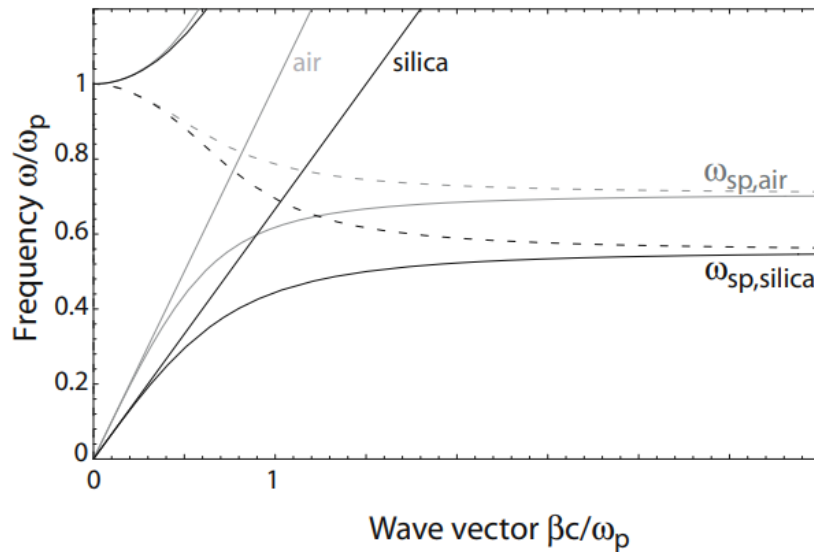


Figura 01: Relação de dispersão de SPPs de um metal com ar tomado como dielétrico

(curvas cinza) e depois com sílica enquanto dielétrico (curvas pretas). Partes

imaginárias ilustradas pelas curvas pontilhadas. **Fonte:** [MAIER, 2007](#).



PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - PIBIC

Resultados Obtidos

Iniciando-se com resultados preliminares, obteve-se o gráfico relativo à estrutura de bandas do nitreto de gálio (GaN) tomando, como caminho de alta simetria, a sequência de pontos $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$ da rede cristalina recíproca. Isto, de forma a ilustrar a aplicação computacional do DFT e de outros métodos de natureza igualmente iterativa:

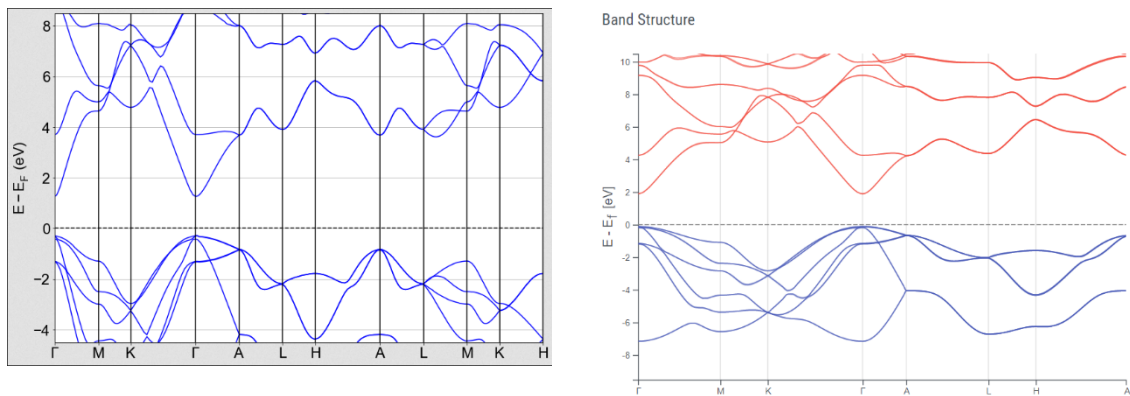


Figura 02: *Bandplot* GaN – material tipo semiconductor direto. À esquerda, resultado obtido, comparado com referência da literatura, à direita. **Fonte:** Topological Quantum Chemistry, ICSD 25676.

Com o progresso em direção aos materiais aproximadamente bidimensionais, iniciou-se o uso do pacote QEH em *Python* com a obtenção dos modos de plasmons de grafeno dopado em 0.5eV empilhado com 3 camadas de nitreto de boro hexagonal (hBN). A espessura de cada camada adotada é um valor *default* e dado por 0.33Å.



**PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA -
PIBIC**

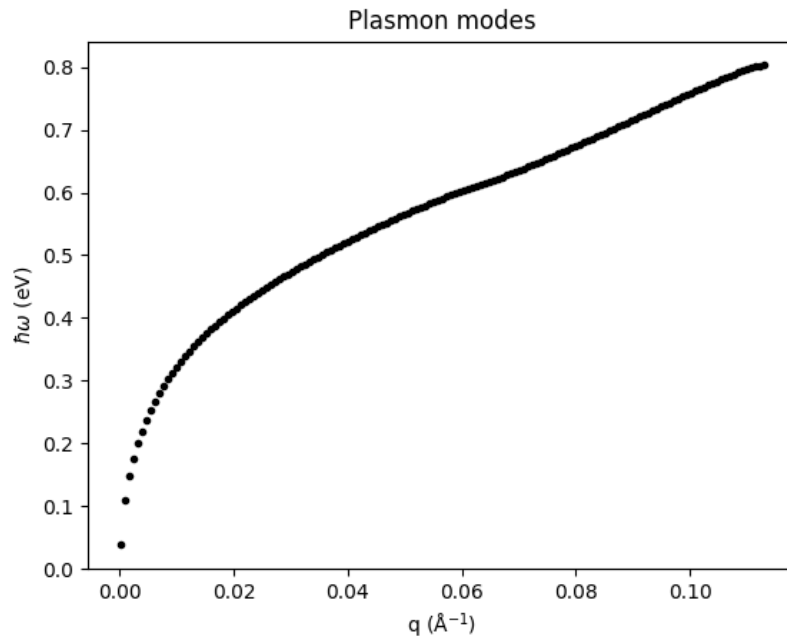


Figura 03: Modos de plasmon de grafeno seguido de três camadas de hBN.

Na sequência, exploraram-se empilhamentos compostos somente por hBN, estudando a contribuição dos modos atrelados aos fônons, quasipartículas oriundas da ressonância na rede cristalina do material.

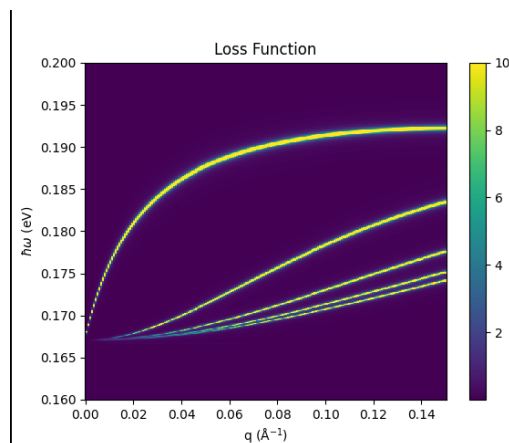


Figura 04: Modos de plasmon-fônons de 5hBN. O gradiente de cor corresponde à função perda do empilhamento simulado, o efeito evanescente sobre o campo elétrico ortogonal à amostra.



PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - PIBIC

Ao dobrar-se o número de camadas de nitreto de boro hexagonal, os modos de vibração observados foram similares:

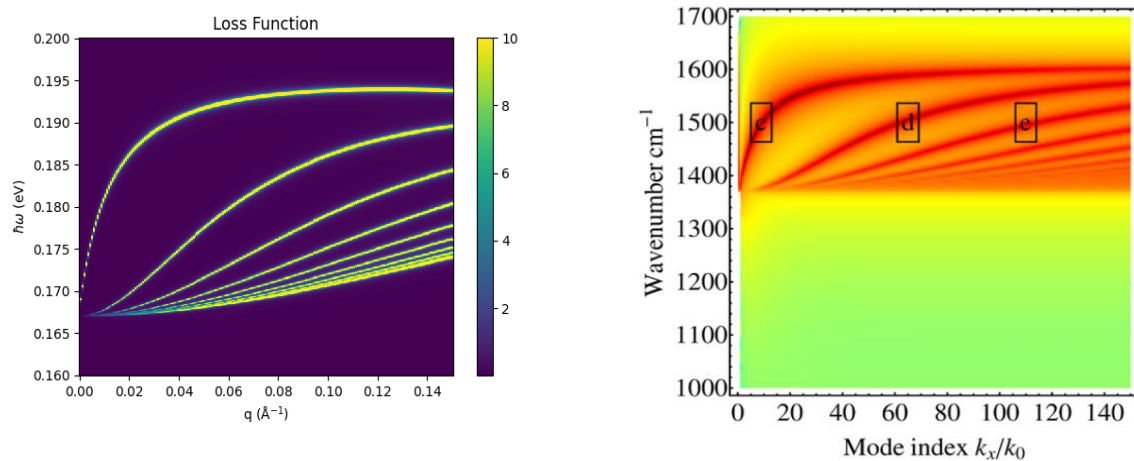


Figura 05: Modos de plasmon-fônons de 5hBN. Comparação com referência em literatura. A discrepância dos eixos adotados tão somente delimita faixas de valores distintas, não havendo prejuízo para a comparação qualitativa. **Fonte:** [KUMAR](#), 2015.

A última etapa de resultados consistiu na introdução de camadas de grafeno intercalando o nitreto de boro hexagonal, exibindo modos híbridos ressonantes de plasmons-fônons polaritons com qualidades ópticas elevadas em relação aos seus constituintes: alto grau de confinamento e aprimoramento dos modos de plasmon via dopagem do grafeno, unido à baixa função perda característica do hBN. ([KUMAR](#), 2015)

O empilhamento adotado consistiu em grafeno dopado em 0,1eV, seguido de 10 camadas de hBN+fônons, e grafeno dopado em 0,25eV. Variou-se a dopagem da primeira camada de grafeno, segundo orientação do professor:



**PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA -
PIBIC**

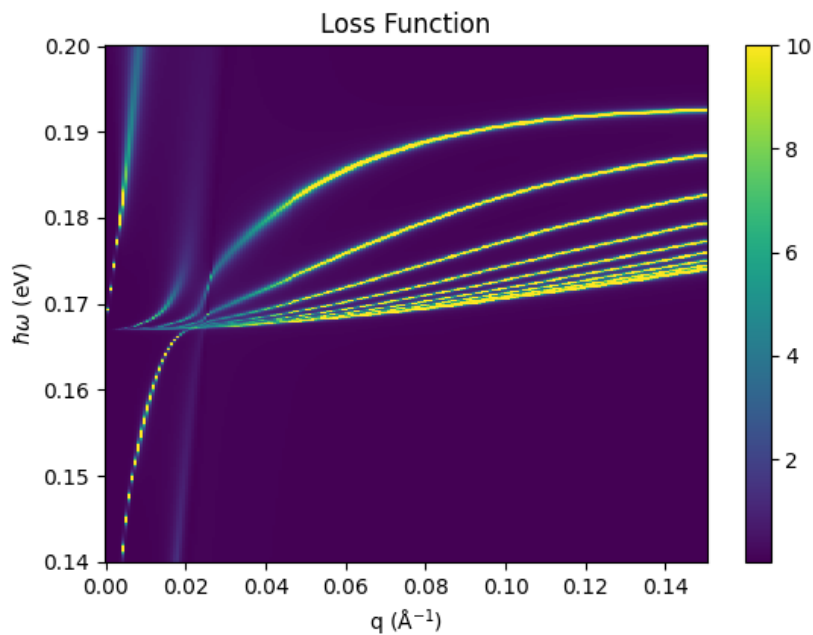


Figura 06: Modos híbridos plasmons-fônons de grafeno+doping=0.1eV, 10hBN e
grafeno+doping=0.25eV.

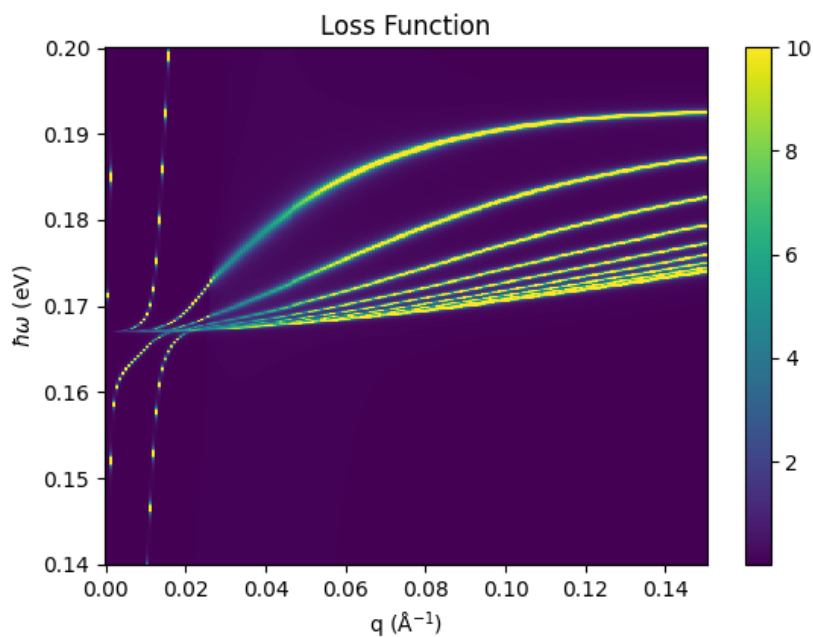


Figura 07: Modos híbridos plasmons-fônons de grafeno+doping=0.5eV, 10hBN e
grafeno+doping=0.25eV.



PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - PIBIC

O custo computacional dos cálculos envolvidos na obtenção dos modos híbridos de tais empilhamentos passou a ser bem maior que o esperado, e houve dificuldades para continuidade dos resultados ao tentar-se aumentar o número de camadas de hBN ou de grafeno. Assim sendo, mantendo-se em 10 camadas de hBN e monocamadas de grafeno, em comparação com a literatura, averiguou-se os modos híbridos de grafeno intercalado somente com hBN, obtendo resultados satisfatórios:

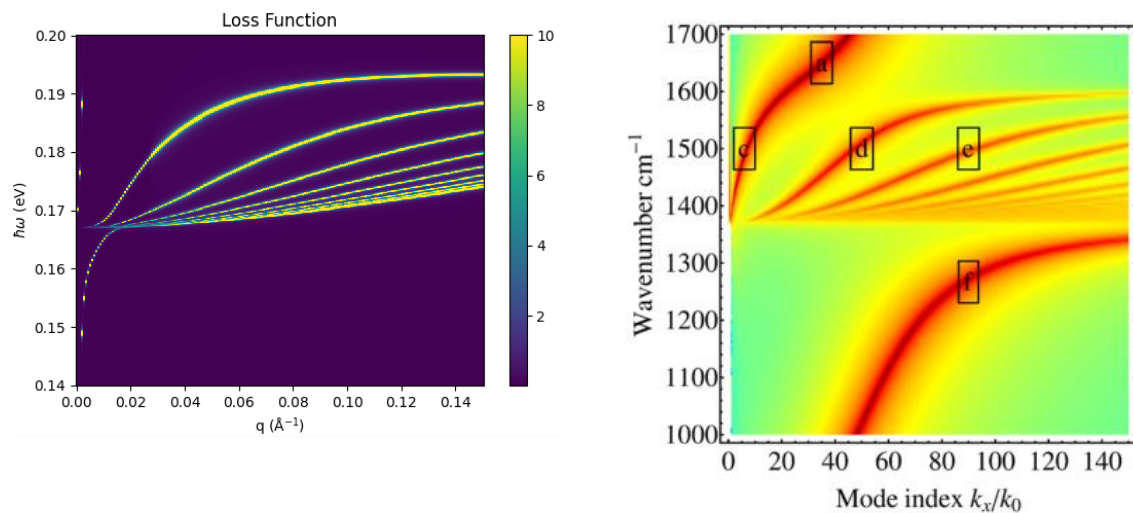


Figura 08: Modos ressonantes híbridos do empilhamento grafeno+doping=0.5eV e 10hBN: à esquerda, resultado oriundo do QEH, e à direita, referência em literatura –

Fonte: [KUMAR](#), 2015.



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA
CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E
TECNOLÓGICO - CNPq



PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – PIBIC

Conclusões

O trabalho até aqui desenvolvido elucidou averiguações qualitativas da potencial obtenção de propriedades optoeletrônicas de materiais aproximadamente bidimensionais com uso de ferramentas computacionais eficientes, promovendo resultados similares às da literatura em consoância com o proposto. Devem ser ressaltadas o embasamento teórico em construção feito em paralelo às atividades computacionais desenvolvidas, desde as teorias envolvendo o estudo de sistemas físicos multi-corpos interagentes até princípios da Plasmônica e algumas de suas aplicações exemplificadas nos empilhamentos 2D propostos.

Agradecimentos

Reconhecemos e agradecemos o aporte financeiro realizado pela agência CNPq de fomento à Produtividade e à Pesquisa, bem como ao LAB-CCAM do ITA pelo suporte computacional fornecido nos passos iniciais do desenvolvimento do projeto.



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA
CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E
TECNOLÓGICO - CNPq



PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – PIBIC

Bibliografia

ROCHA, I. G. M. Thermodynamical, electronic, and optical properties of 2D hexagonal disordered systems. n. 147, 2017;

MAIER, S. A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. [S.l.]: Springer Science+Business Media LLC, 2007. ISBN 9780387331508;

KUMAR, A; LOW, T.; *et al.* Tunable Light–Matter Interaction and the Role of Hyperbolicity in Graphene–hBN System. Nano Letters, 2015.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.5b01191>.