

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

Victor Oliveira Piedade Bustos\*, André Jorge Chaves†, Lara Kühl Teles‡, Ivan Guilhon Mitoso Rocha§

XXVII Encontro de Iniciação Científica do ITA – XXVII ENCITA/2022

## Resumo

O estudo de materiais com *bandgap* ajustável já é objeto de interesse de longa data do meio acadêmico, e cada vez mais do meio industrial. Investigar propriedades eletrônicas e ópticas por meio de cálculos *ab initio* vem ganhando preferência na comunidade científica, sobretudo com a possibilidade de modelar propriedades eletrônicas em função do empilhamento bidimensional simulado computacionalmente - com potencial para formulação de materiais de destaque em toda a área de Eletrônica e além dela, na Plasmônica. Métodos iterativos que servem de base para esta abordagem teórica - Hartree-Fock, DFT, dentre outros - têm raízes em aproximações simples porém pragmáticas, sendo aplicados via *softwares* diversos porém limitados, aqui, ao VASP - *Vienna ab initio Simulation Package*.

**Palavras-chave:** *ab initio*. DFT. VASP. Plasmônica.

## 1 Introdução

O uso constante de elementos dos grupos 13 a 15 da tabela periódica para síntese de semicondutores e subsequente confecção de transistores, capazes de processamento de informações cada vez maior, gera interesses crescentes tanto do meio acadêmico quanto do meio industrial. Os esforços de pesquisa para obtenção de novas estruturas tridimensionais e bidimensionais têm sido direcionados à aplicação dos primeiros princípios da mecânica quântica - conhecidos como cálculos *ab initio*. Tais cálculos, em conjunto com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), ainda que exijam poder computacional considerável, fornecem meios não dependentes de resultados experimentais prévios para obtenção de estruturas atômicas e moleculares de interesse à comunidade científica. Paulatinamente, cresce como uma

alternativa a simulações e métodos semi-empíricos. À luz deste contexto, apresenta-se, neste breve artigo, uma introdução a conceitos teóricos fundamentais por trás de estudos feitos acerca de propriedades optoeletrônicas de materiais diversos.

## 2 Materiais e Métodos

### 2.1 Materiais

A aplicação dos cálculos *ab initio* transcorreu via uso do *software* VASP - *Vienna ab initio Simulation Package*, o qual implementa métodos de resolução da equação de Schrodinger como DFT e Hartree-Fock via programação em paralelo, isto é, com o uso de computadores multi-núcleos a fim de diminuir o tempo de operação total com uma performance de vários cálculos simultâneos. (KRESSE, 2016)

### 2.2 Método de Hartree-Fock

Suponha um sistema de muitos corpos composto de  $N_e$  elétrons e  $N_Z$  núcleos numa rede cristalina hipotética. O método Hartree-Fock implementa a aproximação de *Born-Oppenheimer*, também conhecida como aproximação adiabática, para simplificar tal problema. 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 de  $3(N_e + N_Z)$  para  $3N_e$ . Ademais, com o uso da propriedade de anti-simetria das funções de onda do sistema remanescente, cujas partículas atuantes são precisamente elétrons e, logo, de natureza fermiônica, chega-se à Eq. 1 para o hamiltoniano do sistema proposto, considerando unidades atômicas Hartree-Fock,  $\hbar = e = m_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon} = 1$ :

$$\hat{H} = \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right) + V_{EXC}[\cdot], \quad (1)$$

onde, classicamente,  $-\frac{1}{2}\nabla^2$  é o termo relativo à energia cinética dos elétrons,  $V_{ext}(\vec{r})$  é relativo às interações elétron-núcleo e  $V_H(\vec{r})$  é o potencial Hartree, oriundo de interações coulômbicas usuais, dado pela Eq. 2 abaixo (ROCHA, 2017):

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d^3r' \quad (2)$$

\*Instituto Tecnológico de Aeronáutica, bolsista PIBIC-CNPq, bustos@ita.br.

†Instituto Tecnológico de Aeronáutica, orientador, professor, andre.chaves@gp.ita.br.

‡Instituto Tecnológico de Aeronáutica, co-orientadora, professora, lara.teles@gp.ita.br.

§Instituto Tecnológico de Aeronáutica, professor, ivan.rocha@gp.ita.br.

O termo  $V_{EXC}[\cdot]$  não possui correspondente clássico, sendo um escalar puramente quântico denominado termo de correlação que corresponde à diferença entre a energia total do sistema desconsiderando a aproximação adiabática, e o sistema adiabático correspondente, bem como efeitos de correção relativística (LOWDIN, 1955).

### 2.3 Teoria do Funcional de Densidade - DFT

Diferentemente do enfoque dado no método Hartree-Fock à função de onda total  $\Psi$ , o DFT é uma abordagem via cálculo variacional que busca obter o escalar densidade eletrônica do estado fundamental e os observáveis relacionados como funcionais de tal escalar. Para tanto, dá-se destaque aos dois teoremas de Hohenberg-Kohn sobre os quais essa teoria se baseia: o primeiro afirma ser único o potencial  $V_{ext}$  atuante no elétron para um sistema de  $N_e$  elétrons, determinado pela densidade eletrônica do estado fundamental,  $n(\vec{r})$ . O segundo teorema garante que tal densidade minimiza o funcional de energia total dado pela Eq. 3 abaixo, substituindo um sistema multi-interativo de  $N_e$  elétrons por outro fictício, de mesma densidade eletrônica, composto por elétrons não interagentes (MARTIN, 2004).

$$E[n] = \langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi[n] \rangle + \int n(\vec{r}) V_{ext}[n](\vec{r}) d^3r \quad (3)$$

### 2.4 QEH - Quantum Electrostatic Heterostructure Model

Processo de duas etapas onde, tomando resultados de cálculos *ab initio* usando DFT, modelamos materiais bidimensionais chamados de heteroestruturas para obtermos aspectos quantitativos acerca de propriedades ópticas deles, baseando-se no campo de estudo da Plasmônica, cujo enfoque é na interação entre a radiação eletromagnética e elétrons de condução em interfaces metálicas ou nanoestruturas metálicas. Uma visão clássica de tais interações é a geração de buracos positivos no mar de elétrons do metal como consequência da interação das cargas com o momento da radiação incidente. A oscilação de tais buracos leva à confinamento dos campos eletromagnéticos na direção ortogonal à interface de separação entre dielétrico e metal, gerando efeitos ópticos aprimorados de escala menor à do comprimento de onda incidente (MAIER, 2007).

## 3 Resultados Preliminares, Discussão e Próximos Passos

A seguir, diagramas resultantes da aplicação dos métodos iterativos supracitados, em conjunto com outras aproximações inclusas no VASP, para potencial obtenção de propriedades optoeletrônicas do nitreto de gálio (GaN), bem como da heteroestrutura de grafeno com 3 camadas de nitreto de boro hexagonal (hBN).

A Figura 1 deixa explícito o bandgap direto de GaN pelo caminho  $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$ , enquanto que a quantização do *plasmon* de superfície - carga em

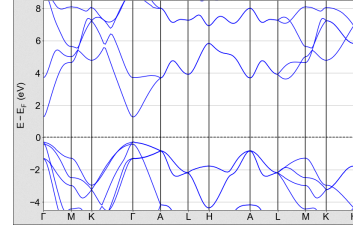


Figura 1 – Bandplot GaN - material tipo semiconductor direto

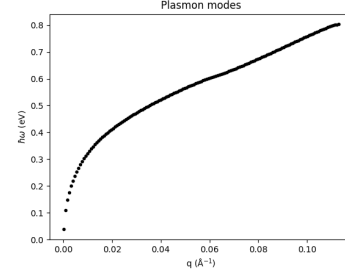


Figura 2 – Modos de *plasmon* para Grafeno + 3hBN

movimento na superfície da heteroestrutura usada -, mostrada na Fig. 2 a seguir, é válida para valores de momentos incidentes  $q$  de até aproximadamente  $0.11 \text{ \AA}^{-1}$ . Com estas análises preliminares em direção ao cálculo de propriedades optoeletrônicas basais, almeja-se, como continuação, cálculos de heteroestruturas cada vez mais complexas a fim de elaborar, futuramente, proposições de materiais para estudo com aplicação de destaque na área da Plasmônica.

## 4 Agradecimentos

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

### Referências

- KRESSE, G. *VASP the GUIDE*. [S.l.]: Faculty of Physics, Universität Wien, 2016. ISBN 9780198520115.
- LOWDIN, P.-O. Quantum Theory of Many-Particle Systems. [III. extension of the hartree-fock scheme to include degenerate systems and correlation effects]. *Physical Review*, v. 97, n. 6, 1955.
- MAIER, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. [S.l.]: Springer Science+Business Media LLC, 2007. ISBN 9780387331508.
- MARTIN, R. M. *Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004. ISBN 0521782856.
- ROCHA, I. G. M. Thermodynamical, electronic, and optical properties of 2D hexagonal disordered systems. n. 147, 2017.