



Instituto de Física - INFIS
Pós-graduação em Física

**Simulação Computacional Aplicada à Sistemas 2D:
Design de Redes via Impurezas e Defeitos em Eletrenos**

FELIPE AMORIM BORHER

Uberlândia - MG, 2023

FELIPE AMORIM BORHER

Simulação Computacional Aplicada à Sistemas 2D

Design de Redes via Impurezas e Defeitos em Eletrenos

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Física do Instituto de Física, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Roberto Hiroki Miwa

Julho de 2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

B734 Borher, Felipe Amorim, 1998-
2023 Simulação Computacional Aplicada à Sistemas 2D
[recurso eletrônico] : Design de Redes via Impurezas e
Defeitos em Eletrenos / Felipe Amorim Borher. - 2023.

Orientador: Roberto Hiroki Miwa.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Física.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.375>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Física. I. Miwa, Roberto Hiroki,1964-, (Orient.).
II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em
Física. III. Título.

CDU: 53

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 213 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902

Telefone: (34) 3239-4309 - www.infis.ufu.br - cpgfisica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado				
Data:	Vinte e sete de junho de 2023	Hora de início:	16:00	Hora de encerramento:	17:40
Matrícula do Discente:	12012FIS001				
Nome do Discente:	Felipe Amorim Borher				
Título do Trabalho:	Simulação Computacional Aplicada à Sistemas 2D: Design de Redes via Impurezas e Defeitos em Eletrenos				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Estrutura eletrônica e simulações computacionais				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Simulação Computacional Aplicada à Sistemas 1D e 2D: Estabilidade estrutural, Transporte eletrônico, Fases Topológicas e a interação com superfícies sólidas (FAPEMIG)				

Reuniu-se no Anfiteatro do Bloco 1X, Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Raimundo Lora Serrano - INFIS/UFU, Dominike Pacine de Andrade Deus - UFTM e Roberto Hiroki Miwa - INFIS/UFU, orientador do discente.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Roberto Hiroki Miwa, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Hiroki Miwa, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/06/2023, às 10:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Raimundo Lora Serrano, Professor(a) do Magistério Superior**, em 03/07/2023, às 15:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Dominike Pacine de Andrade Deus, Usuário Externo**, em 06/07/2023, às 14:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4615047** e o código CRC **7324B2D9**.

DEDICATÓRIA

Eu dedico este trabalho aos meus finados avôs Argemiro e Tomé, que infelizmente se foram recentemente. O peso de suas influências em minha vida são inimagináveis, e as lições de vida que aprendi com ambos desde pequeno implicam muito em como sou hoje. Obrigado por todo amor e conhecimento que recebi de vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, meus amigos e amada, pelo apoio incondicional e força por me estimularem a persistir o programa da pós, mesmo enfrentando sérios problemas. Vocês são especiais para mim.

Agradeço ao meu orientador Roberto Hiroki Miwa, pelo trabalho que me foi confiado e pela ótima orientação.

Agradeço aos meus colegas da sala X12, Gustavo e Pedro, que me ajudaram a dar meus primeiros passos na pesquisa e foram muito pacientes em me ajudar. Também agradeço aos colegas Dominike, Emmanuel e Victor, pela grande companhia.

Agradeço ao projeto "Projeto proteger-se" da UFU, a Camilla Cristina Sgarbi de Souza e ao Dr. Romulo Enokibara pela ajuda profissional nos momentos difíceis que passei.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro e confiança em minha pesquisa.

Agradeço a todos que não foram citados aqui, mas que de alguma forma me ajudaram a construir este trabalho.

“Physics isn’t the most important thing. Love is.” - Richard P. Feynman

RESUMO

Esta dissertação se concentra no estudo de materiais bidimensionais (2D) usando simulações computacionais e métodos de primeiros princípios (Ab initio), com o objetivo de investigar as propriedades eletrônicas do eletreno Ca_2N , este já sintetizado em sua fase 2D. O estudo deste material é significativo devido às suas propriedades únicas, os eletrenos em questão são cristais iônicos onde os elétrons exercem o papel dos ânions, assim denominados de elétrons aniônicos (EA), isto os tornam candidatos promissores para uma ampla gama de aplicações. Para realizar esta pesquisa, usamos métodos de primeiros princípios e teoria do funcional densidade (DFT) para resolver a equação de Kohm-Sham. Especificamente, estudamos as propriedades eletrônicas do Ca_2N na forma de camada única e multicamada, bem como os efeitos de defeitos em sua rede cristalina e da adsorção de átomos metálicos e não metálicos em sua superfície. Nossas descobertas indicam que Ca_2N apresenta propriedades eletrônicas interessantes tanto na forma de camada única quanto na multicamada, como baixa função trabalho e energias de adsorção negativas, e também que defeitos e adsorção têm efeitos significativos em suas propriedades. Especificamente, descobrimos que defeitos podem introduzir sítios contendo magnetização local, enquanto a adsorção pode modificar suas propriedades eletrônicas e até mesmo induzir uma transição metal-semicondutor e metal-meio metal.

Palavras-chave: Eletreno; Ca2N; DFT; 2D; Ab initio.

ABSTRACT

This dissertation focuses on the study of two-dimensional (2D) materials using computational simulations and first-principles methods (Ab initio), with the aim of investigating the electronic properties of the Ca_2N electride, which has already been synthesized in its 2D phase. The study of this material is significant due to its unique properties. The electrides in question are ionic crystals where electrons play the role of anions, thus called anionic electrons (AE), which make them promising candidates for a wide range of applications. To carry out this research, we used first-principles methods and density functional theory (DFT) to solve the Kohn-Sham equation. Specifically, we studied the electronic properties of Ca_2N in the form of single and multilayer, as well as the effects of defects in its crystal lattice and the adsorption of metallic and non-metallic atoms on its surface. Our findings indicate that Ca_2N exhibits interesting electronic properties in both single-layer and multilayer forms, such as low workfunction and negative adsorption energies, also we have found that defects and adsorption have significant effects on its properties. Specifically, we discovered that defects can introduce sites containing local magnetization, while adsorption can modify its electronic properties and even induce a metal-semiconductor and metal-halfmetal transition.

Key-Words: Electride; Ca_2N ; DFT; 2D; Ab initio.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Visão superficial e lateral da célula unitária do Ca2N.	17
Figura 1.2 – Projeção atômica dos orbitais de Ca e N nas bandas de energia.	18
Figura 1.3 – Densidade parcial de carga em torno de $\pm 0.5\text{eV}$ (Isosurface = $0.001\text{e}/\text{\AA}^3$) e Projeção atômica dos orbitais de Ca e N nas densidades de estados.	19
Figura 1.4 – Visão superficial e lateral do Ca2N em sua fase de monocamada.	20
Figura 1.5 – Projeção atômica dos orbitais de Ca e N nas bandas de energia.	20
Figura 1.6 – Densidade parcial de carga em torno de $\pm 0.5\text{eV}$ (Isosurface = $0.001\text{e}/\text{\AA}^3$) e Projeção atômica dos orbitais de Ca e N nas densidades de estados.	21
Figura 1.7 – Simulação de STM com DDP de 1.0eV e altura da agulha constante a 2.0 \AA acima da superfície do Ca2N.	22
Figura 1.8 – Visão superficial e lateral do <i>Ca₂N</i> com adátomos de Au em rede triangular.	23
Figura 1.9 – Rede de Kagome à esquerda e Rede CT à direita.	23
Figura 1.10–Bandas de Kagome ao longo de um caminho $\Gamma – M – K – \Gamma$	24
Figura 1.11–Projeção dos orbitais atômicos na estrutura de bandas <i>Ca₂N-Au</i>	25
Figura 1.12– $\Delta\rho$ das transferências de carga no sistema Ca2N-Au.	25
Figura 1.13–Densidade eletrônica da superfície do sistema <i>Ca₂N-Au</i>	26
Figura 2.1 – Exemplo de conceitos necessários.	31
Figura 2.2 – Sólido hipotético de hidrogênio.	31
Figura 2.3 – O aumento das dimensões da função de onda.	34
Figura 2.4 – Exemplo do uso do programa.	51
Figura 2.5 – Método auto-consistente.	51
Figura 3.1 – Sítios de adsorção na super célula.	53
Figura 3.2 – Visão superficial e lateral do <i>Ca₂N</i> com adátomos em rede triangular. .	55
Figura 3.3 – Estrutura de bandas e projeção de spin do <i>Ca₂N</i> e suas adsorções. . .	57
Figura 3.4 – Densidade de estados Projetada do <i>Ca₂N</i> e suas adsorções.	59
Figura 3.5 – Densidade parcial de carga em torno de $\pm 0.5\text{eV}$ do <i>Ca₂N</i> + adátomos. .	60
Figura 3.6 – Transferência de cargas($\Delta\rho$) do <i>Ca₂N</i> + adátomos.	61
Figura 3.7 – Polarização da densidade eletrônica($\Delta\rho_{\uparrow\downarrow}$) no <i>Ca₂N</i> + adátomos. . . .	63
Figura 3.8 – Visão superficial e lateral do <i>Ca₂N</i> parcialmente oxidado, fluorado e hidrogenado	65
Figura 3.9 – Visão superficial e lateral do <i>Ca₂N</i> totalmente oxidado, fluorado e hidrogenado.	67
Figura 3.10–Estrutura de bandas do <i>Ca₂N</i> parcialmente oxidado, fluorado e hidro- genado.	69
Figura 3.11–Estrutura de bandas do <i>Ca₂N</i> totalmente oxidado, fluorado e hidrogenado. .	71

Figura 3.12–Densidade de estados Projetada do Ca_2N parcialmente oxidado, fluorado e hidrogenado.	73
Figura 3.13–Densidade de estados Projetada do Ca_2N totalmente oxidado, fluorado e hidrogenado.	75
Figura 3.14–Densidade parcial de carga em torno de $\pm 0.5\text{eV}$ do Ca_2N parcialmente oxidado, fluorado e hidrogenado.	77
Figura 3.15–Densidade parcial de carga em torno de $\pm 0.5\text{eV}$ do Ca_2N totalmente oxidado, fluorado e hidrogenado.	78
Figura 3.16–Transferência de cargas(Δ_ρ) do Ca_2N parcialmente oxidado, fluorado e hidrogenado.	80
Figura 3.17–Transferência de cargas(Δ_ρ) do Ca_2N totalmente oxidado, fluorado e hidrogenado.	81
Figura 3.18–Polarização da densidade eletrônica($\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$) no Ca_2N parcialmente oxidado.	82
Figura 3.19–Polarização da densidade eletrônica($\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$) no Ca_2N totalmente oxidado, fluorado e hidrogenado.	83
Figura 3.20–Visão superficial e lateral do Ca_2N mono camada com vacâncias.	86
Figura 3.21–Visão superficial e lateral do Ca_2N <i>bulk</i> com vacâncias.	87
Figura 3.22–Estrutura de bandas do Ca_2N mono camada com vacâncias.	88
Figura 3.23–Estrutura de bandas do Ca_2N <i>bulk</i> com vacâncias.	90
Figura 3.24–Densidade de estados Projetada do Ca_2N mono camada com vacâncias.	91
Figura 3.25–Densidade de estados Projetada do Ca_2N <i>bulk</i> com vacâncias.	92
Figura 3.26–Densidade parcial de carga em torno de $\pm 0.5\text{eV}$ do Ca_2N mono camada com vacâncias.	93
Figura 3.27–Densidade parcial de carga em torno de $\pm 0.5\text{eV}$ do Ca_2N <i>bulk</i> com vacâncias.	94
Figura 3.28–Transferência de cargas(Δ_ρ) do Ca_2N mono camada com vacâncias.	95
Figura 3.29–Transferência de cargas(Δ_ρ) do Ca_2N <i>bulk</i> com vacâncias.	96
Figura 3.30–Polarização da densidade eletrônica($\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$) no Ca_2N mono camada com vacâncias.	97
Figura 3.31–Polarização da densidade eletrônica($\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$) no Ca_2N mono camada com vacâncias.	98
Figura A.1–Caminho K dos sistemas analizados.	113
Figura B.1–Otimização da estrutura.	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

INFIS	Instituto de Física
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
2D	Bidimensional
DFT	Density Functional Theory
EA	Elétrons aniônicos
TFD	Thomas-Fermi-Dirac
PDOS	Projected Density of states
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TB	Tight-Binding
CT	Coloring-Triangle
LDA	Local Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PAW	Projector Augmented Wave
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
eV	Elétron-Volt

SUMÁRIO

Lista de Figuras	10
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Ca ₂ N	17
1.2 Recentes aplicações	22
1.3 Proposta de Simulações	27
2 Metodologia	30
2.1 Equação de Schrodinger	30
2.2 Aproximação de Thomas-Fermi-Dirac	34
2.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn	37
2.4 Equações de Kohn-Sham	42
2.5 Funcionais e aproximações	45
2.6 Método auto-consistente e VASP	51
3 RESULTADOS	53
3.1 Ca ₂ N - Adsorções de metais	53
3.1.1 Relaxação da estrutura	55
3.1.2 Estrutura de bandas	57
3.1.3 PDOS e densidade parcial de carga	59
3.1.4 Transferência de carga (Δ_ρ e $\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$)	61
3.2 Ca ₂ N - Oxidação, Fluoração e Hidrogenação	64
3.2.1 Relaxação da estrutura	65
3.2.2 Estrutura de bandas	69
3.2.3 PDOS e densidade parcial de carga	73
3.2.4 Transferência de carga (Δ_ρ e $\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$)	80
3.3 Ca ₂ N - Vacâncias	85
3.3.1 Relaxação da estrutura	86
3.3.2 Estrutura de bandas	88
3.3.3 PDOS e densidade parcial de carga	91
3.3.4 Transferência de carga (Δ_ρ e $\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$)	95
3.4 Resultados e discussão	99
4 CONCLUSÕES	102
Referências	104
APÊNDICE A Detalhes importantes	111
A.0.1 Entendendo os gráficos	111
A.0.2 Isosurface	112

A.0.3	Caminho na zona de Brillouin	113
A.0.4	Carga de Bader	114
A.0.5	Correção de Van der Waals e Hubbard	115
APÊNDICE B	Detalhes da simulação	116
B.0.1	INPUTS	116
B.0.2	Otimização Ca ₂ N	116

1 INTRODUÇÃO

O estudo da ciência dos materiais é uma área crucial de pesquisa que tem um impacto significativo no desenvolvimento de novas tecnologias e no avanço de muitos campos, incluindo eletrônica, energia, medicina e indústria do transporte, sendo essencial sua pesquisa pois fornece a compreensão sobre as propriedades, estrutura e comportamento dos materiais. Ao entender essas características, os pesquisadores podem desenvolver novos materiais com propriedades e aplicações específicas, como materiais mais condutivos, duráveis ou resistentes ao desgaste. O desenvolvimento de novos materiais com essas propriedades pode levar a avanços significativos em uma ampla gama de tecnologias, como semicondutores, baterias e células de combustível.

Além disso, a ciência dos materiais desempenha um papel crítico na abordagem de preocupações ambientais e de segurança. O uso de materiais sustentáveis e ecologicamente viáveis pode ajudar a reduzir o impacto da fabricação e de outras atividades industriais no meio ambiente. Por isso, a pesquisa em ciência dos materiais pode ajudar a identificar potenciais riscos e perigos de segurança associados ao uso de certos materiais, levando a produtos e tecnologias mais seguros e eficazes.

Desse modo, estudar a ciência dos materiais é crucial para o desenvolvimento de materiais novos e melhorados e o avanço de muitos campos. As tecnologias de ponta estão constantemente sendo otimizadas por meio de pesquisas contínuas, desde componentes eletrônicos até a síntese de compostos químicos para a agricultura. Entre esses campos de estudo, sistemas bidimensionais (2D) têm atraído atenção por seu potencial de aplicações na tecnologia, bem como por sua capacidade de revelar novos fenômenos físicos. Por exemplo, materiais 2D têm sido desenvolvidos para uso em nanoeletrônica [1, 2], incluindo dispositivos magnéticos que empilham sistemas 2D [3], controle de dopagem por meio de campos elétricos [4] e uma variedade de catalisadores, como aqueles usados para geração de hidrogênio por meio da quebra da molécula da água [5].

Em termos de novos fenômenos físicos, os pesquisadores têm explorado fases topológicas em redes 2D [6], incluindo aquelas encontradas em materiais organometálicos na forma de redes Kagome [7, 8], fases quirais em redes de Arquimedes [9, 10], propriedades supercondutoras em estruturas rotacionadas de bicamadas de grafeno, ângulos mágicos [11], e mais recentemente o *design* de estruturas com propriedades topológicas em eletrenos [12, 13].

Os eletrenos são caracterizados pelo confinamento 2D de elétrons aniónicos, resultando em um sistema de gás de elétrons 2D quase livres que apresenta uma função trabalho extremamente baixa (2-3 eV), alta condutividade elétrica e superfícies altamente

reativas [14]. Em recentes resultados de simulação computacional baseados em métodos de primeiros princípios, dentro do formalismo de DFT, apresentam vários candidatos de estudo [15, 16] que foram identificados como adequados para estudar eletrenos, como Y_2C , Sr_2N , Gd_2C , Ca_2N . Há propostas para a proteção das superfícies dos eletrenos, como a cobertura com grafano [17] ou passivação com Ag [18] para preservar os elétrons aniónicos. Entende-se, portanto, que há grandes expectativas de estudos envolvendo essa classe de material, pois apresentam características diversas que podem ser aproveitadas no mercado da nanoeletrônica.

Nessa dissertação iremos focar no eletrônico Ca_2N . O nitrogênio é um elemento não metálico que contém cinco elétrons em sua camada de valência([He]2s²2p³), tornando-o altamente reativo. O nitrogênio é essencial para a vida na Terra, pois é um componente fundamental de aminoácidos, ácidos nucleicos e outras biomoléculas importantes. Além disso, é amplamente utilizado na produção de fertilizantes, explosivos e outros produtos químicos.

Já o cálcio é um elemento metálico que contém dois elétrons em sua camada de valência([Ar]4s²). É um metal alcalino-terroso que é abundante na crosta terrestre e é comumente encontrado em minerais como calcário, gesso e fluorita. O cálcio desempenha um papel vital em muitos processos biológicos, incluindo a contração muscular, a função nervosa e a formação óssea. Além disso, é usado em uma variedade de aplicações industriais, como a produção de cimento e a refinação de alumínio e cobre.

Em combinação, os elementos N e Ca podem formar uma ampla variedade de compostos, incluindo nitreto de cálcio (Ca_3N_2), que é um material fundamental na síntese do Ca_2N [19], visto que este material já foi previamente sintetizado [20, 21]. A sua síntese pode ser realizada de várias maneiras, a supracitada em questão tem-se os seguintes passos.

Mistura de pós: Os materiais em pó desejados são misturados juntos nas proporções específicas para formar uma mistura de Ca_3N_2 e pedaços de Ca puro, em uma proporção molar de 1.02:1.

Compactação: A mistura é então prensada em uma forma e tamanho específicos usando uma prensa hidráulica a 0.56GPa. Isso compacta o composto e aumenta sua densidade.

Aquecimento: A peça compactada é então colocada em um forno e aquecida a uma temperatura de 1100K. Isto faz com que os grânulos se unam através de um processo chamado sinterização, que envolve a difusão de átomos entre as partículas de pó. A temperatura e a duração do processo de aquecimento de 48 horas são cuidadosamente controladas para garantir que a peça seja adequadamente sinterizada sem ser superaquecida, onde temos a ideia da seguinte reação química ocorrendo :



Resfriamento: Após o processo de aquecimento, a peça é deixada esfriar lentamente até a temperatura ambiente no forno por 24 horas. Isso ajuda a evitar trincas ou deformações da peça devido ao choque térmico.

Acabamento: Finalmente, a peça é usinada ou de outra forma acabada para alcançar o acabamento superficial e dimensões desejadas, tendo o Ca_2N em forma pristine apenas restando o processo de esfoliação.

Nota-se que estes procedimentos foram realizados com a presença de uma câmara rica em gás nitrogênio, pois o nitrogênio é um dos componentes do composto de interesse, como no caso do Ca_2N . Uma atmosfera rica em nitrogênio é essencial para garantir a formação adequada do composto durante a síntese. Além disso, em processos que envolvem altas temperaturas, a presença de nitrogênio pode ajudar a evitar a oxidação dos materiais utilizados, como também ajudar a controlar a pureza do produto final e garantir que ele esteja livre de impurezas indesejáveis.

1.1 Ca_2N

O Ca_2N bulk é um material com propriedades únicas devido à sua natureza de eletreno. Como já dito, eletrenos são materiais em que elétrons são localizados em espaços vazios ou zonas intersticiais na estrutura cristalina, em vez de pertencerem a átomos específicos do material. No Ca_2N , os elétrons são localizados nos interstícios das camadas de Ca_2N , ou seja, entre as camadas, criando um estado de alta densidade eletrônica e dando origem a muitas propriedades interessantes.

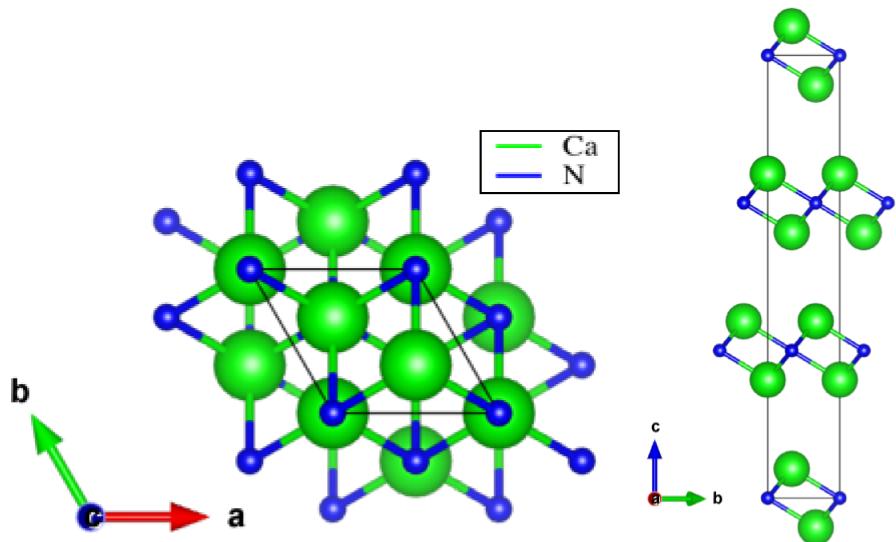


Figura 1.1 – Visão superficial e lateral da célula unitária do Ca_2N .

Uma das propriedades notáveis do Ca_2N é sua alta condutividade elétrica, que pode ser atribuída à presença dos elétrons aniónicos.

Em nosso *benchmark* do Ca_2N em *bulk*, temos que o Ca_2N tem uma estrutura trigonal semelhante à ω^1 , no grupo espacial $R3m^2$, que com o auxílio do programa VESTA³ [22], vemos na Figura 1.1. A estrutura cristalina *bulk* simulada consiste em três camadas periódicas de Ca_2N orientadas na direção [001], cada átomo de Ca está ligado a três átomos equivalentes de N em uma geometria em forma de T distorcida, com todos os comprimentos de ligação Ca-N sendo de 2,43. Já os átomos de N estão ligados a seis átomos de Ca equivalentes para formar octaedros NCa_6 que compartilham arestas, o espaçamento entre as camadas é de 4,00 Å. Sua célula unitária possui vetores de rede igual à $a=b=3.6\text{\AA}$, $c=19.0\text{\AA}$ onde $\gamma = 120^\circ$ e $\alpha = \beta = 90^\circ$, com base hexagonal.

Obtendo a sua estrutura de bandas, podemos observar mais precisamente a dispersão dos elétrons aniónicos como vemos na figura a seguir:

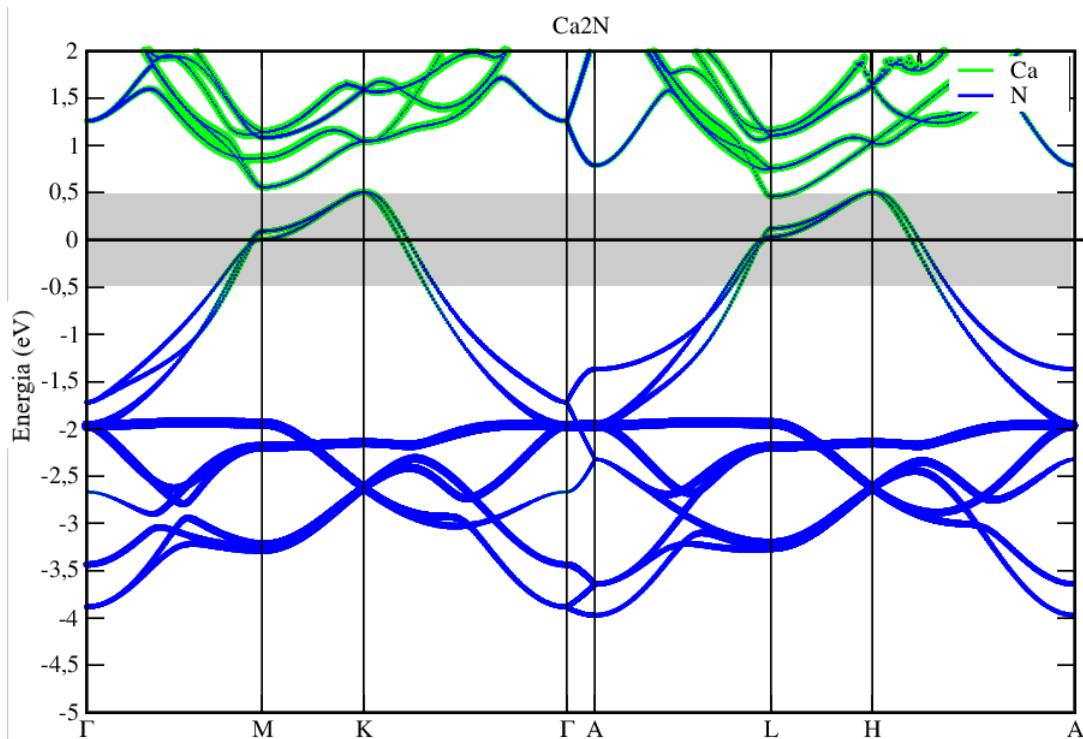


Figura 1.2 – Projeção atômica dos orbitais de Ca e N nas bandas de energia.

¹ Uma estrutura trigonal semelhante à ômega refere-se a uma disposição cristalina de átomos em que as camadas se repetem em um arranjo trigonal, e as camadas individuais estão empilhadas em uma sequência que lembra a letra grega ômega.

² O grupo espacial $R3m$ é um grupo de simetria tridimensional que descreve as operações de simetria de uma estrutura cristalina. O $R3m$ pertence ao sistema de cristal trigonal.

³ VESTA e P4VASP são programas de computador para visualização de estruturas cristalinas, amplamente utilizado na área de ciência de materiais. Será usado em todas imagens que remetem estrutura cristalina na dissertação e análise de DOS e bandas, veja o apêndice A.

Podemos observar que na região hachurada de ± 0.5 eV em torno do nível da energia de Fermi, há bandas localmente parabólicas em (M-K). Isto é esperado, visto que em uma análise simples de sua estequiometria, os estados de oxidação dos átomos de cálcio são Ca^{2+} e do nitrogênio N^{3-} , obtemos o composto químico gerado $[Ca_2N]^+$, isso implica que para cada camada há um elétron aniónico para cada célula unitária do cristal que se comporta semelhante à eletrons livres, cujo diagrama de dispersão tem forma parabólica.

Fazendo uma projeção da densidade de carga neste intervalo de energia, e projeção atômica dos orbitais na densidade de estados, obtemos a figura seguinte:

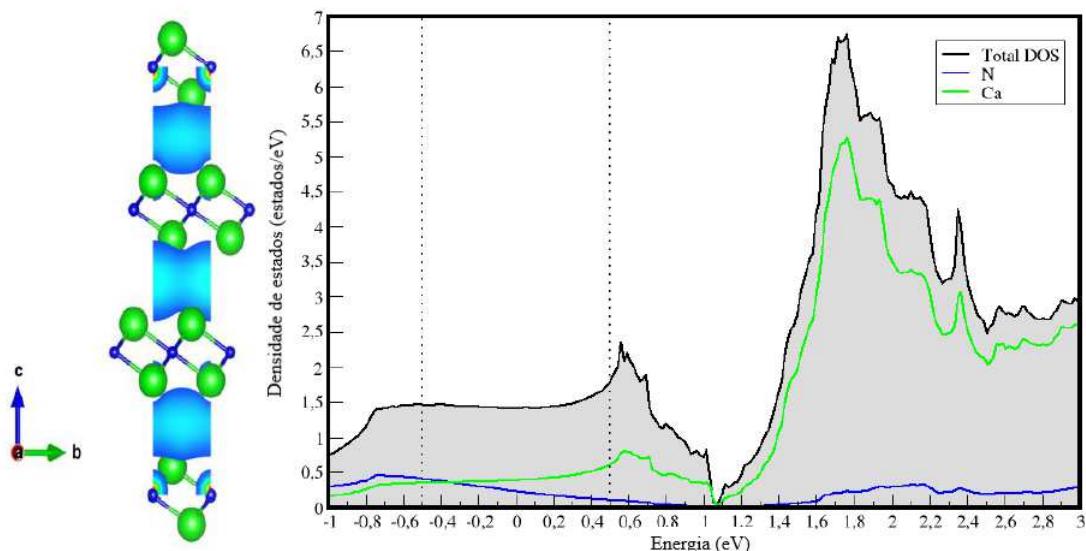


Figura 1.3 – Densidade parcial de carga em torno de ± 0.5 eV (Isosurface = $0.001e/\text{\AA}^3$) e Projeção atômica dos orbitais de Ca e N nas densidades de estados.

Nota-se que na densidade de estados (DOS), em torno da energia de Fermi, a soma das projeções dos orbitais de Ca e N, não resultam a DOS total. Isso é uma observação comum nos eletrenos, pois devido ao fato de os elétrons aniónicos não pertencerem a nenhum átomo específico, mas sim à rede, sua contribuição não é observada quando projetada em orbitais atômicos. É possível também notar que a projeção dos estados parabólicos no cristal na isosurface⁴ revelam que estão localizados entre as camadas na estrutura cristalina.

Analogamente, podemos estudar o material em sua fase de monocamada. Para isso, podemos alternar o caminho escolhido na zona de brillouin⁵ em (K-Γ-M-K) para observar melhor as bandas parabólicas perto da energia de Fermi, bem como observar se os elétrons aniónicos são preservados nesta variação de geometria.

⁴ Veja no apêndice o significado da Isosurface.

⁵ O caminho na zona de brillouin está explicada no apêndice.

No *benchmark* realizado para sua fase de monocamada, foi preservados o módulo dos vetores de rede, porém agora adicionado um vácuo de 16 Å entre as camadas:

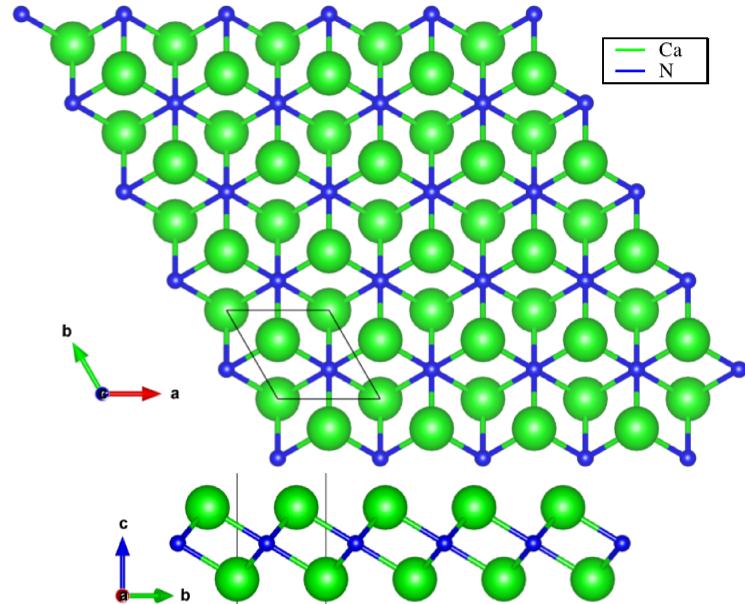


Figura 1.4 – Visão superficial e lateral do Ca2N em sua fase de monocamada.

A estrutura de banda adquirida no caminho (K-Γ-M-K) é:

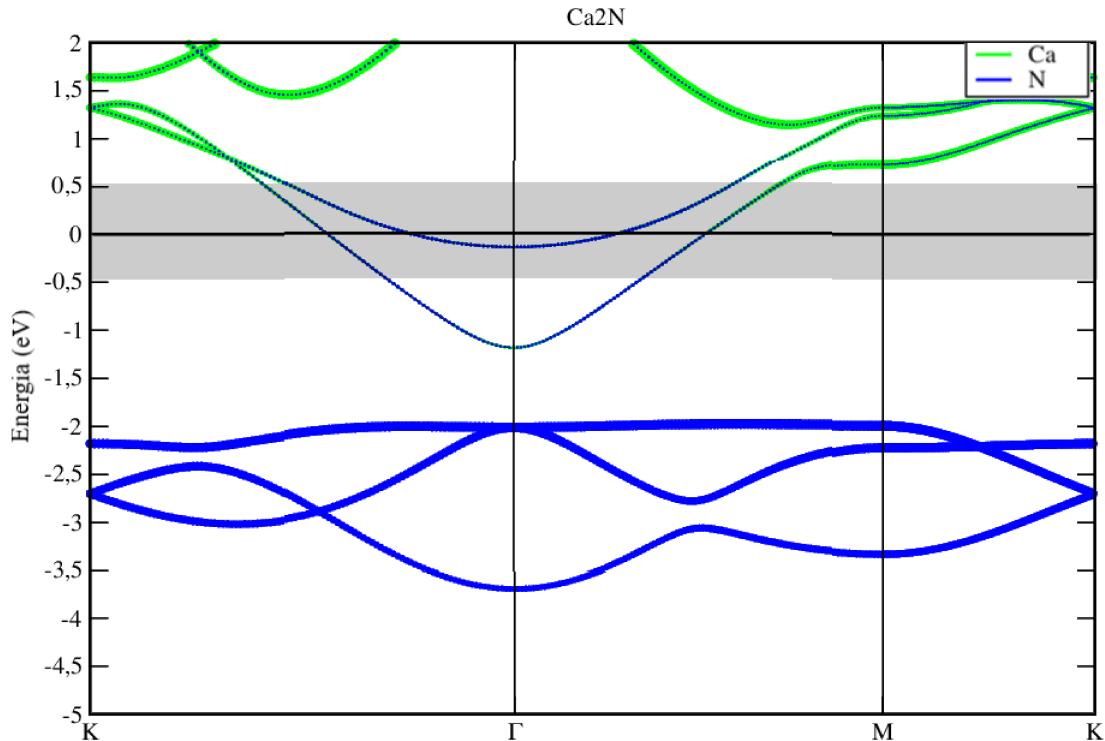


Figura 1.5 – Projeção atômica dos orbitais de Ca e N nas bandas de energia.

Neste caminho sugerido⁶, é notável a presença das bandas parabólicas perto da

⁶ Veja no apêndice a otimização da fase de monocamada do *Ca₂N*

energia de Fermi, e seguindo o mesmo processo realizado na fase de *bulk*, podemos fazer uma projeção espacial da densidade eletrônica e projeção dos orbitais na PDOS para o mesmo intervalo de energia. Obtemos, então:

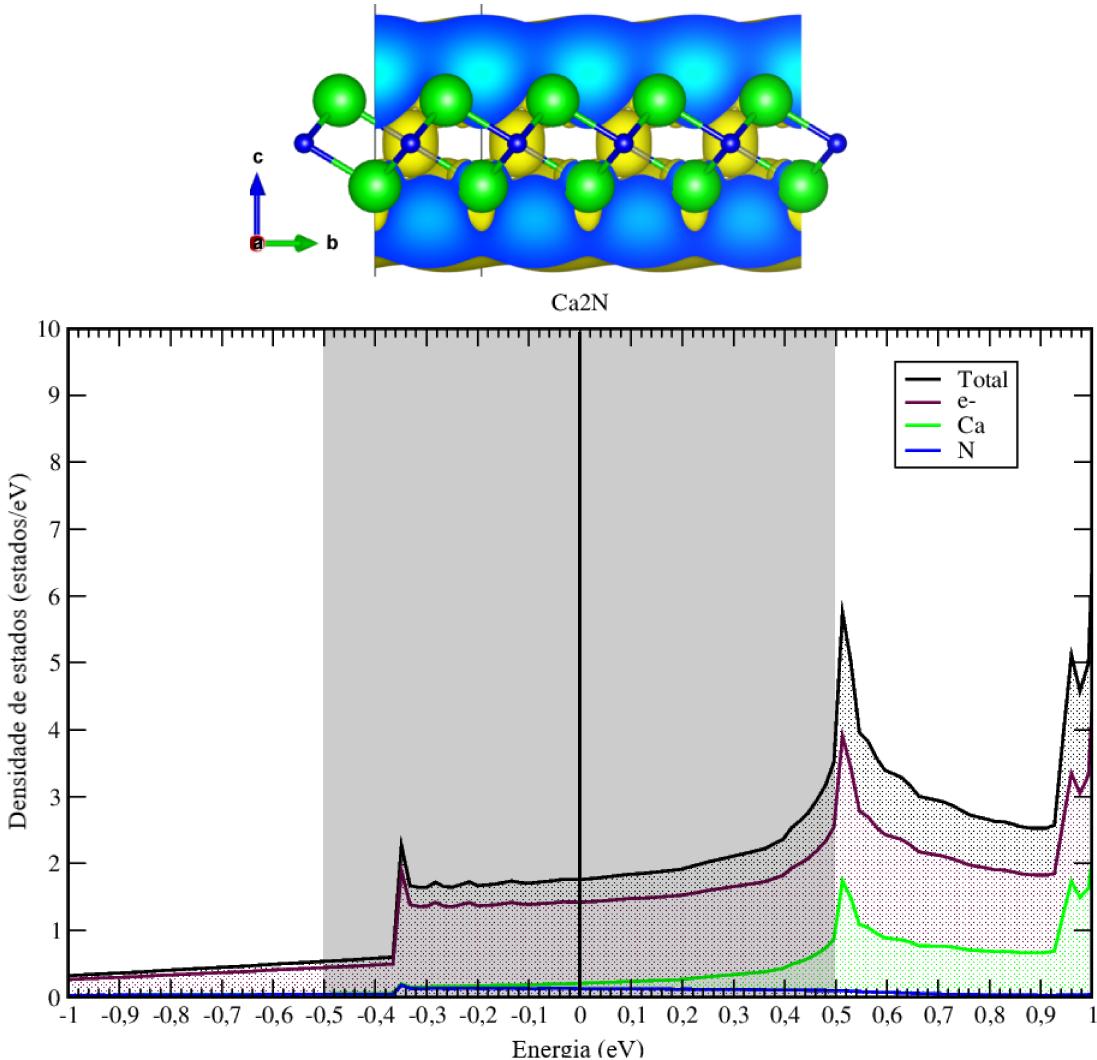


Figura 1.6 – Densidade parcial de carga em torno de $\pm 0.5\text{eV}$ (Isosurface $= 0.001\text{e}/\text{\AA}^3$) e Projeção atômica dos orbitais de Ca e N nas densidades de estado.

Como observado na figura 1.6, os elétrons aniónicos são preservados na fase de monocamada, mas que se fizermos a diferença da DOS total em relação às espécies atômicas, temos uma DOS dos elétrons aniónicos em marrom. É interessante notar que a influência desses elétrons aniónicos é forte perto da energia de Fermi, onde apenas acima de 0.5eV começamos ver estados forte de Ca. Portanto caso seja interessante obter uma imagem de STM (do inglês Scanning Tunneling Microscopy) da sua superfície, um bom intervalo de DDP seria entre a energia de Fermi (ϵ_f) e 1.0eV, como segue a figura a seguir:

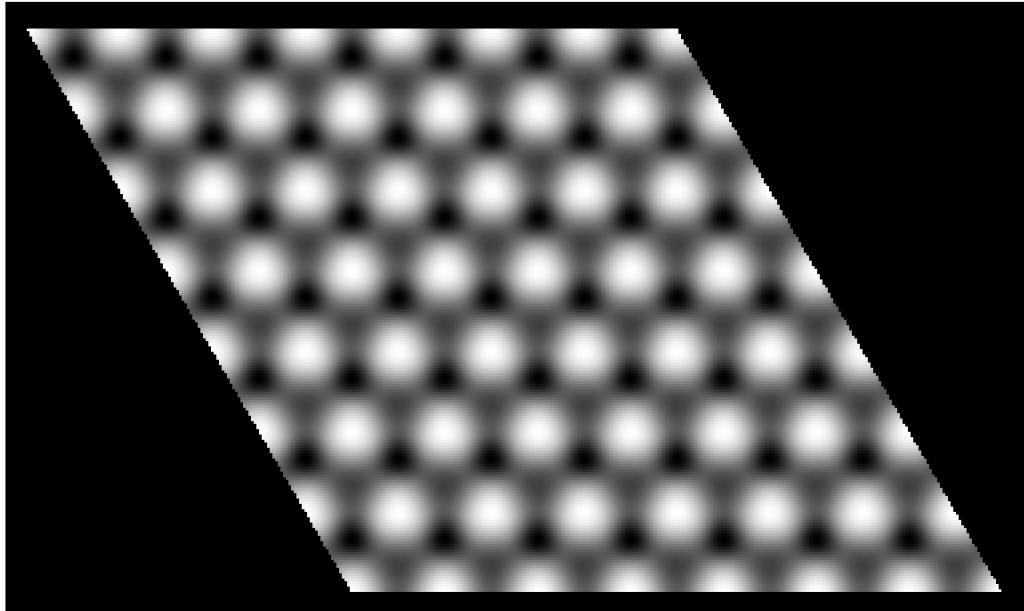


Figura 1.7 – Simulação de STM com DDP de 1.0eV e altura da agulha constante a 2.0Å acima da superfície do Ca₂N.

Podemos observar a estrutura na Figura 1.7 e notar a camada superior dos átomos de Ca do *Ca₂N*, como os níveis abaixos de Fermi são concentrados nos N e estes estão abaixo dos átomos de Ca, não é visível na Figura 1.7 estes estados.

Além de obter dados do tipo, também podemos calcular outra característica do *Ca₂N*, como sua função trabalho, onde calculamos a energia necessário para retirar um elétron da superfície, este processo é tipicamente obtido usando a E_{vac} (energia do nível de vácuo) e E_F (energia de Fermi) obtidas nos cálculos via DFT. A função trabalho⁷ pode ser expressa como:

$$\Phi = E_{vac} - E_F \quad (1.2)$$

em que no *Ca₂N* em questão foi obtido o valor de 3.21 eV, um valor considerado baixo em relação a outros metais [23], típico para materiais da classe dos eletrenos, cuja vantagem é a fácil remoção desses elétrons, isso abre sugestões para possíveis dispositivos. Em suma, as características obtidas no *benchmark* estão condizentes com as referências [24, 25].

1.2 RECENTES APLICAÇÕES

Em um recente artigo [13] publicado em Março de 2019 na *Physical Review B*, a fase de monocamada do *Ca₂N* foi utilizada para estudar bandas de Kagome por meio da adsorção de átomos de *Au* em sua superfície em um padrão trigonal como segue a Figura 1.8. A pesquisa aponta uma alternativa para se estudar a física de sistemas do tipo

⁷ A função trabalho é uma propriedade de superfície e depende da orientação cristalográfica da superfície, portanto é importante especificar a orientação da superfície ao realizar o cálculo.

Kagome, visto que há uma escassez de materiais que apresente bandas deste tipo, como também indica que bandas desse tipo podem ser obtidas seguindo o padrão de rede de Kagome numa base de padrão trigonal dos átomos adsorvidos, sem exclusividade para o dopante de Au.

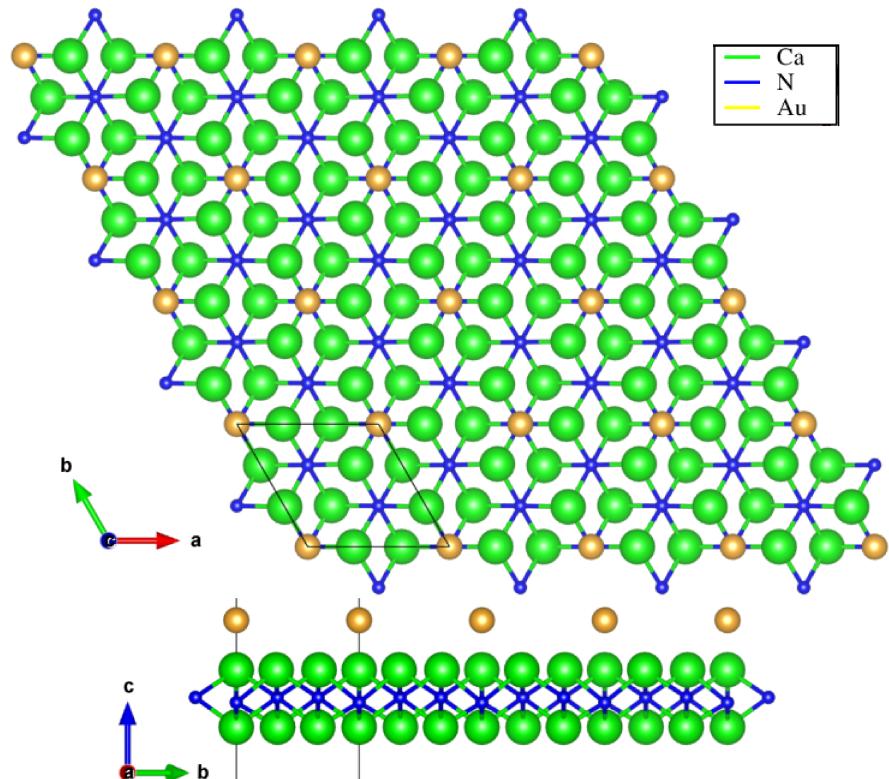


Figura 1.8 – Visão superficial e lateral do Ca_2N com adátomos de Au em rede triangular.

A rede kagome mencionada é uma rede geométrica bidimensional composta por triângulos equiláteros que se interconectam em uma disposição hexagonal, como demonstra a Figura 1.9. Essa rede é conhecida por suas propriedades magnéticas interessantes e é frequentemente estudada em materiais magnéticos.

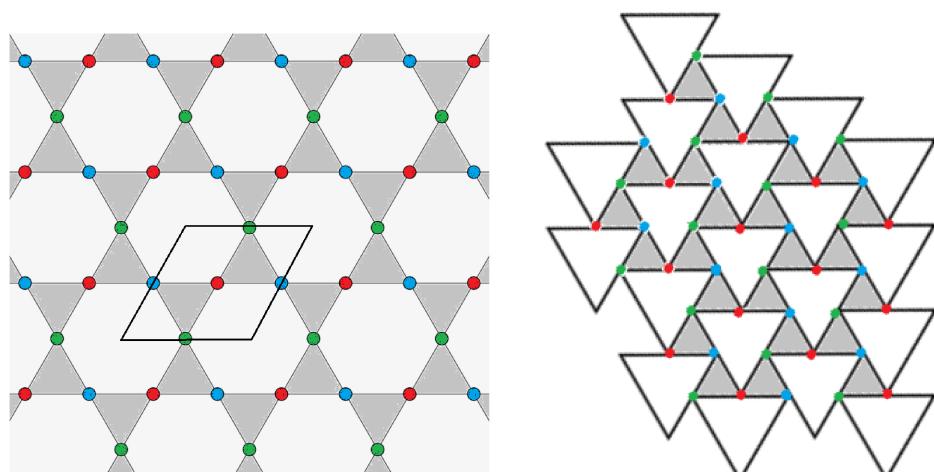


Figura 1.9 – Rede de Kagome à esquerda e Rede CT à direita.

A similaridade é demonstrada no artigo ao estudar o modelo Tight-Binding(TB) associado à rede triangular ou CT⁸, onde é observado que é análoga ao modelo TB de uma rede Kagome. O Hamiltoniano TB para as bandas de kagome é representado como:

$$H^K(\vec{k}) = \begin{bmatrix} 0 & 2t_1 \cos(\vec{k} \cdot \vec{v}_3/2) & 2t_1 \cos(\vec{k} \cdot \vec{v}_1/2) \\ 2t_1 \cos(\vec{k} \cdot \vec{v}_3/2) & 0 & 2t_1 \cos(\vec{k} \cdot \vec{v}_2/2) \\ 2t_1 \cos(\vec{k} \cdot \vec{v}_1/2) & 2t_1 \cos(\vec{k} \cdot \vec{v}_2/2) & 0 \end{bmatrix} \quad (1.3)$$

Onde após diagonalizar é obtido:

$$E_0 = -2t_1; E_{\pm}(\vec{k}) = -t_1 \pm t_1 \sqrt{8 \cos(\vec{k} \cdot \vec{v}_1/2) \cos(\vec{k} \cdot \vec{v}_2/2) \cos(\vec{k} \cdot \vec{v}_3/2) + 1} \quad (1.4)$$

Similarmente, o Hamiltoniano para a rede CT, pode ser representado como:

$$H^{CT}(\vec{k}) = \begin{bmatrix} 0 & t_1 \left[e^{-i\vec{k} \cdot \frac{\vec{v}_1 - \vec{v}_3}{3}} + e^{-i\vec{k} \cdot \frac{\vec{v}_3 - \vec{v}_2}{3}} \right] & t_1 \left[e^{-i\vec{k} \cdot \frac{\vec{v}_3 - \vec{v}_2}{3}} + e^{-i\vec{k} \cdot \frac{\vec{v}_2 - \vec{v}_1}{3}} \right] \\ t_1 \left[e^{-i\vec{k} \cdot \frac{\vec{v}_1 - \vec{v}_3}{3}} + e^{-i\vec{k} \cdot \frac{\vec{v}_3 - \vec{v}_2}{3}} \right] & 0 & t_1 \left[e^{-i\vec{k} \cdot \frac{\vec{v}_2 - \vec{v}_1}{3}} + e^{-i\vec{k} \cdot \frac{\vec{v}_1 - \vec{v}_3}{3}} \right] \\ t_1 \left[e^{-i\vec{k} \cdot \frac{\vec{v}_3 - \vec{v}_2}{3}} + e^{-i\vec{k} \cdot \frac{\vec{v}_2 - \vec{v}_1}{3}} \right] & t_1 \left[e^{-i\vec{k} \cdot \frac{\vec{v}_2 - \vec{v}_1}{3}} + e^{-i\vec{k} \cdot \frac{\vec{v}_1 - \vec{v}_3}{3}} \right] & 0 \end{bmatrix} \quad (1.5)$$

Onde é demonstrado no artigo que obtemos novamente a equação 1.4 ao diagonalizar, tendo então a seguinte estrutura de banda:

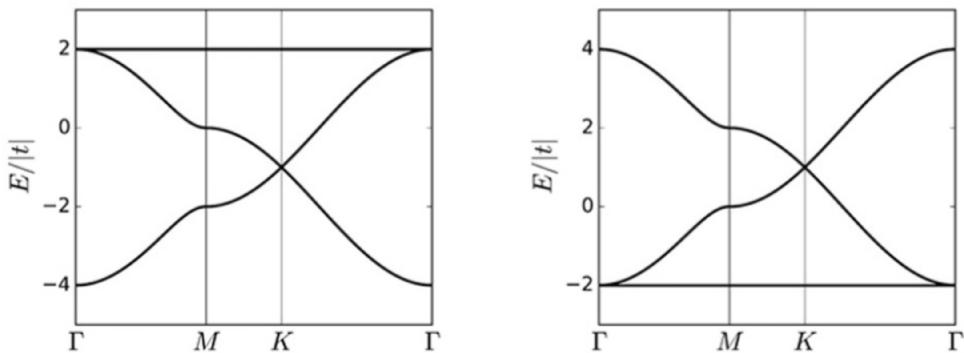


Figura 1.10 – Bandas de Kagome ao longo de um caminho $\Gamma - M - K - \Gamma$.

Em que a posição das bandas flat depende do sinal da integral de hopping.

Nesse *benchmark*, relacionado às bandas de Kagome, estudou-se uma super célula $\sqrt{3}x\sqrt{3}x1$ de Ca_2N , onde $a=b=6.25\text{\AA}$ e um vácuo $c=16.00\text{\AA}$, estando em fase de monocamada contendo adátomos de Au nos sítios de N da super célula, localizados em um plano 3.30 \AA acima da superfície, onde em comparação ao artigo, espera-se obter as seguintes bandas de energia.

⁸ CT significa Coloring-triangle, partindo do estudo de "tilings", padrões em arranjos regulares de formas ou objetos que preenchem um plano ou espaço sem deixar lacunas, veja em detalhes em [13].

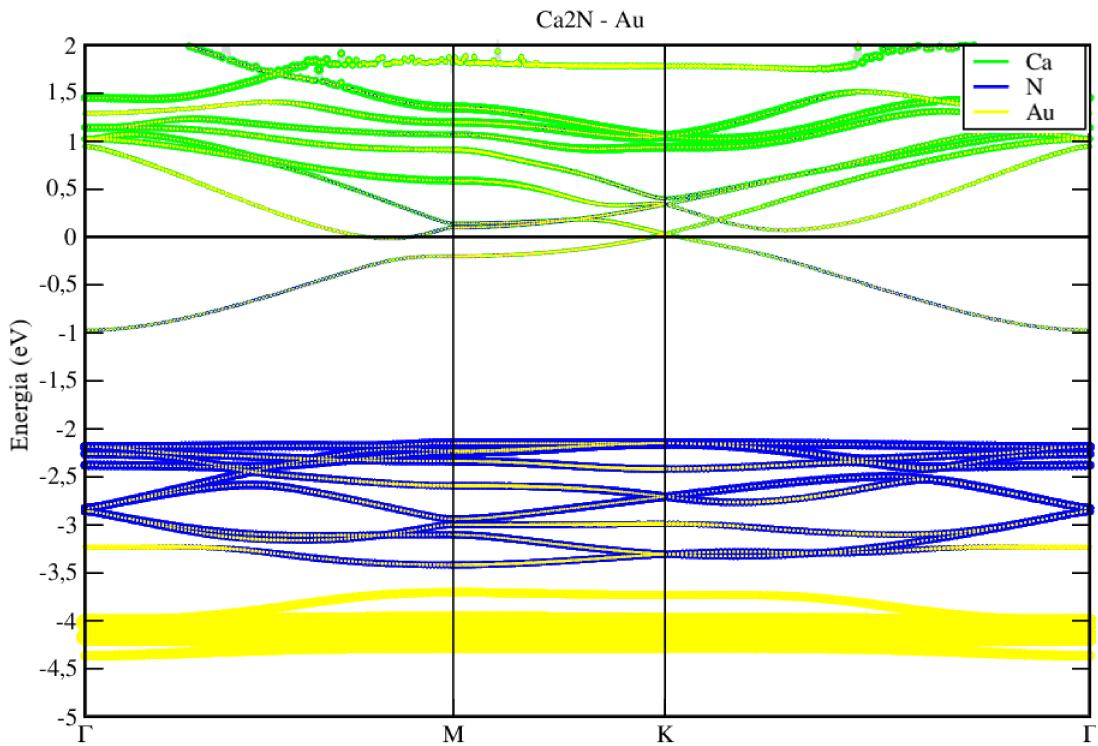


Figura 1.11 – Projeção dos orbitais atômicos na estrutura de bandas Ca_2N -Au.

Após a relaxação, o adátomo passou de um plano 3.30 Å, para um plano 2.20 Å acima da superfície, contendo uma variação das ligações de $Ca - N$ de 2.43 Å à 2.49 Å. A estrutura de banda apresenta uma dispersão cônica nas proximidades do ponto **K** no nível de Fermi, em uma região onde pode-se observar os orbitais do Ca em destaque.

Estudando a diferença de carga no sistema ($\Delta\rho$), isto é, a transferência de elétrons após o fim da simulação, e também sua densidade eletrônica, podemos notar a transferência de carga dos elétrons aniónicos da superfície do Ca_2N para os adátomos de Au (Fig 1.12).

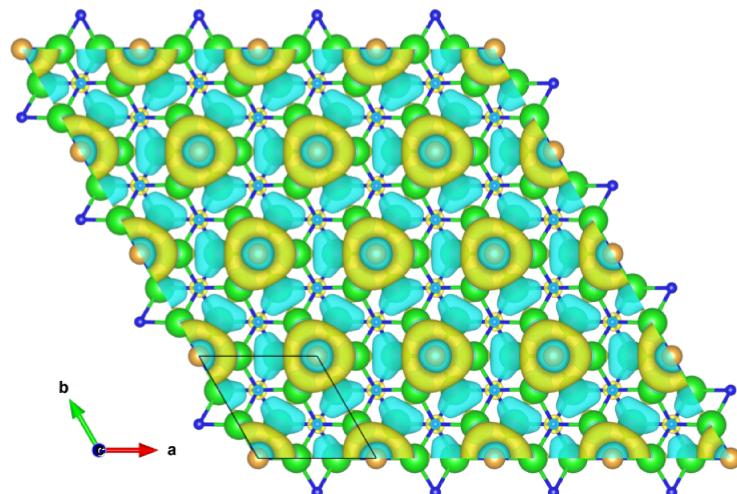
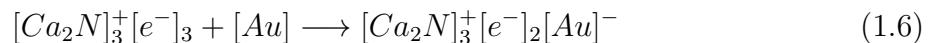


Figura 1.12 – $\Delta\rho$ das transferências de carga no sistema Ca2N-Au.

A região demarcada em azul na Figura 1.12 simboliza um decréscimo na densidade de carga, ou seja, a estrutura está tendo um decréscimo de elétrons aniónicos, visto que o decréscimo também é na região da superfície do sistema. A região em amarelo simboliza um balanço positivo na densidade de carga, isso simboliza um acréscimo de elétrons nessa região. Estudando a carga de Bader⁹, conferimos que houve uma transferência de 1.02 e^- ao átomo de *Au*, podemos interpretar que o átomo de *Au* completa seu orbital, visto que se sua configuração eletrônica é $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$, o balanço estequiométrico para a supercélula pós-adsorção pode ser interpretado como:



Já estudando sua densidade eletrônica na superfície do material, podemos observar a geometria da rede CT descrita na Figura 1.9.

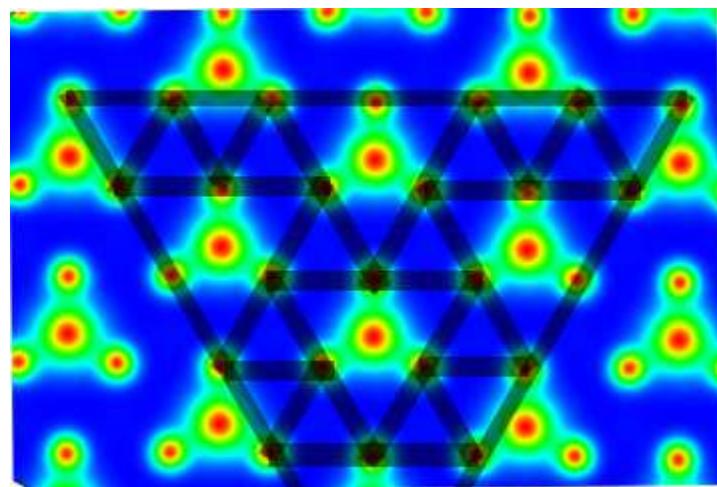


Figura 1.13 – Densidade eletrônica da superfície do sistema *Ca*₂*N*-*Au*.

Em suma, nosso benchmark está condizente com os resultados apresentados no artigo [13], porém, torna-se interessante o estudo deste sistema usando adátomos alternativos, como também estudar o comportamento do *Ca*₂*N* e seus elétrons aniónicos na presença de vacâncias e interações com matérias não magnéticos.

⁹ Veja o significado da carga de Bader no apêndice.

1.3 PROPOSTA DE SIMULAÇÕES

Como visto nas primeiras subseções, o material Ca_2N possui características interessantes a serem estudadas, como é um material relativamente novo, há extensas possibilidades de pesquisas. Neste trabalho optou-se em explorar as propriedades relacionadas ao artigo [13] mencionado anteriormente, onde iremos explorar as diferenças ao utilizar adátomos alternativos ao *Au* nas bandas de *Kagome*, mas também estudaremos a oxidação, fluoração e hidrogenação do Ca_2N e efeitos de vacâncias em sua fase de monocamada e *bulk*.

Os seguintes adátomos¹⁰ alternativos foram escolhidos, e também segue sua motivação do uso:

Cobre (Cu): O cobre é um excelente condutor de eletricidade, tornando-se um material popular para fiação e componentes elétricos. Também é usado na fabricação de placas de circuito impresso (PCBs) [27], que são a base da eletrônica moderna. A alta condutividade elétrica e o baixo custo do cobre o tornam uma escolha atraente para uma ampla gama de aplicações eletrônicas.

Platina (Pt): A platina é um metal nobre com excelente estabilidade química e resistência à corrosão, tornando-a útil para contatos e conectores eletrônicos que precisam manter conexões elétricas estáveis ao longo do tempo. A Pt também é usada em vários dispositivos eletrônicos, como células de combustível e sensores de oxigênio [28, 29].

Ósmio (Os): O ósmio tem propriedades eletrônicas únicas que o tornam potencialmente útil em aplicações eletrônicas. Por exemplo, o Os tem sido usado como material de eletrodo condutor em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) [30] de alto desempenho. Além disso, compostos que contêm Os exibem propriedades magnéticas e eletrônicas interessantes [31, 32] que poderiam ser úteis no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos de próxima geração.

Tungstênio (W): O tungstênio tem um alto ponto de fusão e é um dos metais mais duros e duráveis, tornando-o útil para contatos eletrônicos e outros componentes que precisam suportar altas temperaturas e estresse mecânico. Também é usado na produção de dispositivos semicondutores de alto desempenho [33] e como material para eletrodos em displays de plasma [34].

É importante mencionar que a adsorção de metais em materiais tem sido amplamente estudada devido às suas implicações na funcionalidade e desempenho de dispositivos eletrônicos. No caso do Ca_2N , a adsorção de metais pode alterar significativamente suas propriedades eletrônicas e catalíticas. No artigo mencionado, a fase de monocamada do Ca_2N foi utilizada para obter bandas de *Kagome* por meio da adsorção de átomos de

¹⁰ Elementos como Pt, Os, W requerem correções DFT+U [26], vide no apêndice A.

Au em sua superfície em um padrão trigonal. Dito isto, é necessário explorar os sítios de adsorção dos adátomos para cada espécie atômica e achar o sítio de adsorção mais estável para o sistema de interesse. Isso pode ser obtido ao analisar a energia total do sistema após a simulação, a energia total obtida após uma simulação corresponde à energia eletrônica total do sistema. Ela inclui as energias cinética e potencial de todos os elétrons do sistema, bem como as interações eletrostáticas entre eles e entre os íons com seu devido pseudo-potencial. A energia total pode ser usada para comparar a estabilidade de diferentes configurações do sistema ou para calcular outras propriedades, como forças, tensões ou quantidades termodinâmicas como entalpia e entropia. Em geral, uma energia total mais baixa indica uma configuração ou estrutura mais estável do sistema.

Seguindo a proposta de estudo, a oxidação, fluoração e hidrogenação são processos químicos que podem afetar a eletrônica de várias maneiras, dependendo do material e da aplicação envolvida. Os elementos O (oxigênio), F (flúor) e H (hidrogênio) são importantes na microeletrônica devido às suas propriedades químicas e elétricas.

Oxigênio (O): O oxigênio é um elemento altamente reativo que pode formar ligações covalentes com a maioria dos outros elementos, incluindo os utilizados na microeletrônica, como Si, Al, Cu e outros. Na microeletrônica, o oxigênio é frequentemente utilizado em processos de oxidação, onde uma camada fina de SiO₂ é formada na superfície do silício, criando uma camada isolante que pode ser usada para isolar componentes eletrônicos em um circuito [35]. Além disso, o oxigênio é frequentemente usado como um agente de limpeza em processos de litografia, onde é usado para remover resíduos orgânicos e outros contaminantes da superfície do substrato [36].

Flúor (F): O flúor é um elemento altamente reativo que pode formar ligações covalentes fortes com muitos outros elementos, incluindo os usados na microeletrônica. É frequentemente usado em processos de fluoração, onde é usado para introduzir átomos de flúor nas camadas superficiais de um material [37]. Isso pode mudar as propriedades químicas do material, tornando-o mais resistente à corrosão, mais hidrofóbico ou mais aderente a outros materiais [38].

Hidrogênio (H): O hidrogênio é o elemento mais simples e mais abundante no universo. Na microeletrônica, o hidrogênio é frequentemente usado em processos de hidrogenação, onde é usado para introduzir átomos de hidrogênio nas camadas superficiais de um material [39]. Além disso, o hidrogênio pode ser armazenado em nanomateriais para uso posterior através de mecanismos inovadores [40].

Por último, a criação de vacâncias¹¹ em sistemas, é uma técnica usada na engenharia de materiais para alterar as propriedades físicas e químicas de um material. A vacância é a ausência de um átomo em uma rede cristalina, o que cria um sítio de defeito no

¹¹ Estudamos também sistemas como o *bulk*, contendo correção de Van der Walls [41], dê uma olhada no apêndice A.

material. Essa técnica pode ser realizada por meio de processos como irradiação por íons e tratamento térmico.

Em suma, iremos estudar as seguintes características em nossos sistemas:

- Fase de Adsorção;
- Energia de Adsorção;
- Função Trabalho;
- Magnetização;
- Transferência de Carga;
- Estrutura de bandas;
- Densidade de Estados.

A fase de adsorção é relacionada a em qual sítio cristalino um adátomo ou molécula possui uma preferência energética, com isso podemos achar o sítio com maior estabilidade energética e observar a diferença com possíveis fases de adsorção meta-estáveis ou não.

A energia de adsorção é a energia necessária para adsorver uma molécula ou átomo em uma superfície. Esse parâmetro é importante em estudos de catálise, onde a adsorção é um dos primeiros passos do processo catalítico.

A função trabalho é a energia mínima necessária para remover um elétron de um material, sendo importante na descrição de processos de emissão de elétrons, como na emissão termiônica em diodos.

A magnetização é a medida da intensidade do campo magnético de um material, é uma propriedade importante em materiais magnéticos e é influenciada por fatores como a estrutura cristalina e a temperatura.

A transferência de carga é o processo de transferência de elétrons entre átomos ou moléculas, sendo importante na formação de ligações químicas e em reações redox.

A estrutura de bandas é a distribuição de energia permitida dos estados eletrônicos em um material, sendo importante para entender a condutividade elétrica e outras propriedades eletrônicas dos materiais.

Por fim, a densidade de estados é a distribuição de estados eletrônicos permitidos em um material em relação à sua energia, sendo importante para entender a estrutura eletrônica e as propriedades eletrônicas dos materiais.

2 METODOLOGIA

Neste capítulo, apresentamos uma introdução geral à área da nossa pesquisa. Discutimos os aspectos matemáticos e físicos que são relevantes para as simulações computacionais, incluindo DFT e as aproximações utilizadas para o tratamento de sistemas periódicos.

2.1 EQUAÇÃO DE SCHRODINGER

Os conceitos abordados para a compreensão desta dissertação envolvem física do estado sólido e mecânica quântica, cuja combinação destes dois campos torna possível extrair as informações necessárias da Equação de Schrödinger e assim conseguir descrever nosso sistema com clareza. Começando pela equação de Schrödinger, é uma equação fundamental na mecânica quântica que descreve a evolução temporal da função de onda de um sistema. A função de onda contém toda a informação sobre o sistema, incluindo sua energia, momento e posição. Resolver a equação de Schrödinger para um determinado sistema nos permite calcular essas propriedades e fazer previsões sobre o comportamento do sistema.

A equação em si é uma equação diferencial parcial, o que significa que ela pode ser resolvida numericamente ou analiticamente para sistemas simples. No entanto, para sistemas mais complexos, soluções analíticas muitas vezes não são possíveis e métodos numéricos, como o método dos elementos finitos ou o método das diferenças finitas, são utilizados para resolver a equação. A mesma possui muitas aplicações na mecânica quântica e é usada para calcular as propriedades de átomos, moléculas, sólidos e outros sistemas quânticos. É também a base para muitos modelos teóricos importantes, como DFT e o método de Hartree-Fock.

Em sistemas microscópicos e não relativísticos, a dinâmica dos elétrons é muito bem descrita através da equação de Schrödinger, sendo esta:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\vec{r}, t). \quad (2.1)$$

\hat{H} é nosso operador Hamiltoniano que contém a informação da energia cinética e potencial do sistema. Através de uma separação de variáveis, podemos descrever $\Psi(\vec{r}, t)$ como um produto de funções $\psi(\vec{r}) T(t)$, obtendo a equação de Schrödinger independente do tempo.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \longrightarrow \hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (2.2)$$

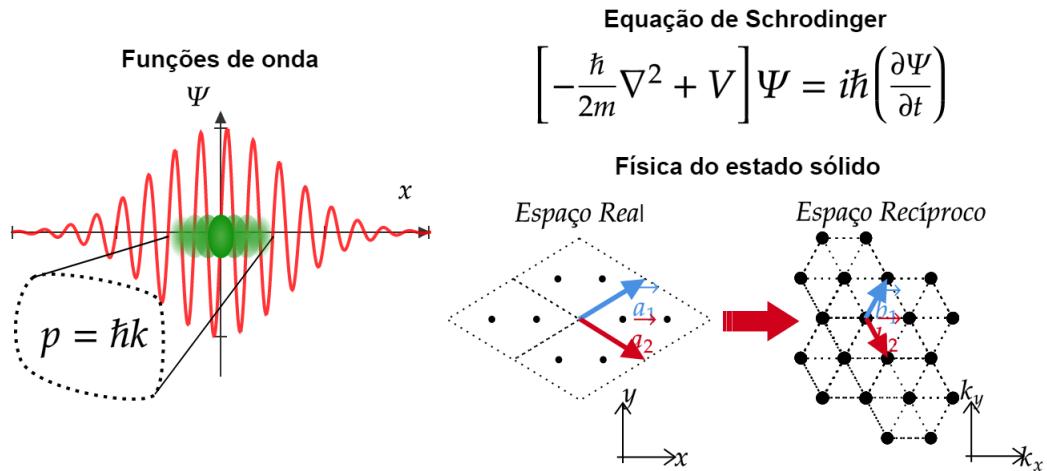


Figura 2.1 – Exemplo de conceitos necessários.

A relação obtida na equação (2.1) implica que $\psi(\vec{r})$ equivale à parte espacial dos autoestados de \hat{H} . Já E corresponde aos autovalores, em que obtemos a informação das energias possíveis do sistema.

Um sistema conhecido e que possui solução é o átomo de hidrogênio, este tem sua equação de Schrodinger expressa como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi = E\Psi \quad (2.3)$$

Porém o sistema torna-se complexo quando incluímos muitos corpos interagentes, em outras palavras, um sólido, pois ao estudar este sistema, estaremos procurando o estado fundamental de N átomos e N elétrons como visto no exemplo seguinte na Figura (2.2).

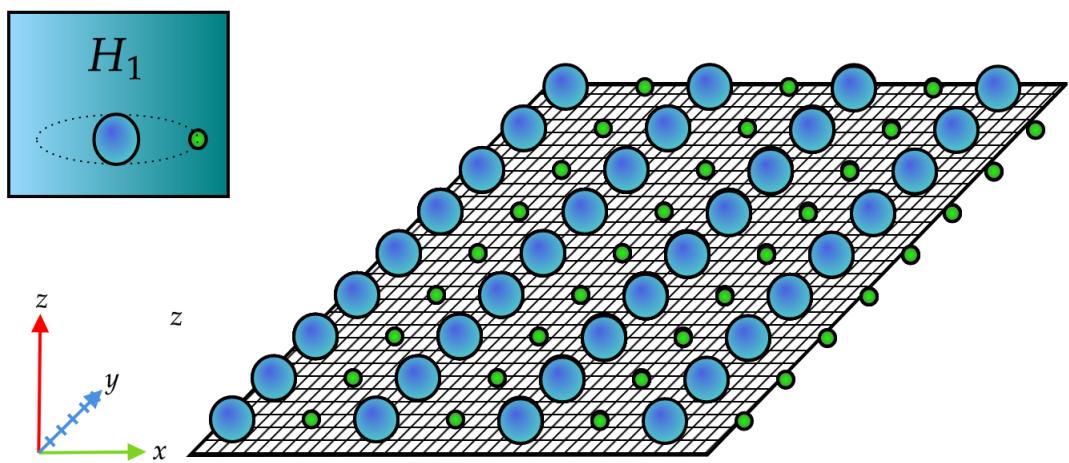


Figura 2.2 – Sólido hipotético de hidrogênio.

Nossa equação de Schrodinger passa a ser então:

$$\hat{H}\Psi(\{r_i\}, \{R_i\}) = E\Psi(\{r_i\}, \{R_i\}) \quad (2.4)$$

Uma maneira de contornar este sistema é o uso de uma aproximação onde podemos desacoplar o núcleo dos elétrons, isto é, a aproximação de Born-Oppenheimer [42]. Esta aproximação, também conhecida como aproximação adiabática, é um método utilizado para simplificar a equação de Schrödinger ao lidar com sistemas que envolvem núcleos pesados e elétrons. Em tais sistemas, os núcleos se movem muito mais lentamente que os elétrons devido à sua massa muito maior, ou seja, isso nos permite fazer a aproximação de que os núcleos estão estacionários.

A ideia básica da aproximação de Bohm-Oppenheimer é separar a função de onda do sistema em duas partes: uma para os elétrons e outra para os núcleos. A função de onda para os elétrons é tratada como uma função das posições dos núcleos e a equação de Schrödinger é resolvida para os elétrons com as posições dos núcleos mantidas fixas. Isso nos dá uma função de onda eletrônica para cada configuração dos núcleos.

Em seguida, resolvemos as equações clássicas de movimento para os núcleos, tratando a função de onda eletrônica como uma superfície de energia potencial para os núcleos. A energia de cada estado eletrônico é então computada integrando a função de onda eletrônica sobre as coordenadas nucleares e as funções de onda eletrônicas e nucleares são combinadas para fornecer a função de onda total do sistema.

Mais formalmente, a aproximação de Bohm-Oppenheimer pode ser expressa de modo que temos a função de onda total do sistema como produto das funções de onda nuclear e eletrônica:

$$\Psi(\{r_i\}, \{R_i\}) = \chi(\{R_i\}) \phi(\{r_i\}, \{R_i\}) \quad (2.5)$$

onde R representa as coordenadas nucleares, r representa as coordenadas eletrônicas, $\chi(\{R_i\})$ é a função de onda nuclear e $\phi(\{r_i\}, \{R_i\})$ é a função de onda eletrônica. Substituindo esta função de onda na equação de Schrödinger independente do tempo para o sistema:

$$H(R, r)\Psi(R, r) = E\Psi(R, r) \quad (2.6)$$

onde $H(R, r)$ é o hamiltoniano total do sistema. Divide-se então por $\chi(R)$ e multiplica-se por $\phi^*(r, R)$:

$$\phi^*(r, R)H(R, r)\phi(r, R) = E\phi^*(r, R) \quad (2.7)$$

O lado esquerdo desta equação representa o hamiltoniano eletrônico, $H_{elétrons}$, que é uma função das coordenadas nucleares:

$$H_{elétrons}(R)\phi(r, R) = \epsilon(R)\phi(r, R) \quad (2.8)$$

onde $\epsilon(R)$ é a energia do estado eletrônico para um determinado conjunto de coordenadas nucleares. A função de onda eletrônica pode então ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger eletrônica para cada conjunto de coordenadas nucleares:

$$H_{eletrons}(R)\phi_n(r, R) = \epsilon_n(R)\phi_n(r, R) \quad (2.9)$$

onde n é um índice que rotula os diferentes estados eletrônicos. A função de onda nuclear é obtida resolvendo as equações clássicas de movimento para os núcleos, com a função de onda eletrônica como superfície de energia potencial:

$$-\nabla_R(\epsilon_n(R) + V_{nuclear}(R)) = 0 \quad (2.10)$$

onde $V_{nuc}(R)$ é a energia de repulsão núcleo-núcleo. Finalmente, a função de onda total é obtida combinando as funções de onda eletrônica e nuclear:

$$\Psi_n(R, r) = \phi_n(r, R)\chi_n(R) \quad (2.11)$$

e a energia total do sistema é dada por:

$$E = \epsilon_n(R) + E_{nuclear}(R) \quad (2.12)$$

onde $E_{nuclear}(R)$ é a energia cinética e potencial nuclear.

Entretanto, apesar da aproximação, nota-se que ainda há problemas pela quantidade de elétrons no sistema, em que a expressão da nossa equação de Schrödinger se torna :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_i^{N_e} V(r_i) + \sum_i \sum_{j < i}^{N_e} U(r_i, r_j) \right] \Psi = E\Psi \quad (2.13)$$

Onde V e U são a interação elétron-elétron e elétron-núcleo. Isto é um sistema hipotético, um exemplo, ainda assim podemos notar a dificuldade e o quanto o número de elétrons aumenta conforme vemos outras estruturas como segue a Figura (2.3).

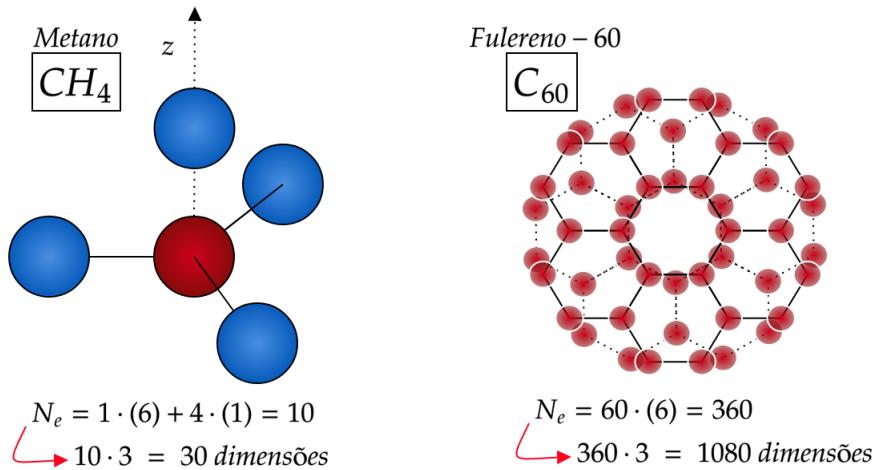


Figura 2.3 – O aumento das dimensões da função de onda.

Após desacoplarmos o núcleo, temos uma função de onda que depende apenas dos elétrons, porém todos os elétrons do sistema interagem de diferentes maneiras, isso infere que nossa função de onda tenha $3N_e$ dimensões, o que torna necessário o uso de alguma ferramente matemática para resolver estes sistemas que iremos abordar posteriormente.

2.2 APROXIMAÇÃO DE THOMAS-FERMI-DIRAC

A aproximação de Thomas-Fermi-Dirac [43–45] (TFD) é um método utilizado no DFT para calcular a densidade eletrônica de um sistema. É uma simplificação do método de Kohn-Sham (descrito em 2.4) da DFT, que é baseado na solução da equação de Schrödinger. A aproximação TFD é nomeada em homenagem a três físicos: Llewellyn Thomas, Enrico Fermi e Paul Dirac, que desenvolveram o método de forma independente nas décadas de 1920 e 1930.

A aproximação TFD é baseada em duas suposições principais. A primeira suposição é que os elétrons no sistema são tratados como um gás eletrônico uniforme, o que significa que são considerados tendo uma densidade constante em todo o sistema. A segunda suposição é que a energia de troca e correlação, que leva em conta as interações elétron-elétron, é tratada usando uma aproximação de densidade local (LDA).

O método TFD começa assumindo que a densidade eletrônica de um sistema é dada pela aproximação de Thomas-Fermi, que é uma fórmula simples para a energia cinética dos elétrons. A aproximação de Thomas-Fermi assume que a energia cinética dos elétrons é proporcional à densidade eletrônica elevada a 5/3. Essa aproximação negligencia a natureza ondulatória dos elétrons e os trata como partículas clássicas.

Uma vez que a densidade eletrônica é determinada usando a aproximação de Thomas-Fermi, a energia de troca e correlação é calculada usando a LDA. A LDA assume que a energia de troca e correlação em um ponto do espaço é determinada pela densidade eletrônica naquele ponto.

O método é muito mais simples do que o método Kohn-Sham, pois não requer a solução da equação de Schrödinger. No entanto, tem limitações. O método TFD assume que a densidade eletrônica é uniforme em todo o sistema, o que nem sempre é o caso. Apesar de suas limitações, o método TFD ainda é usado hoje como uma maneira rápida e eficiente de calcular a estrutura eletrônica de materiais. É frequentemente usado como uma primeira aproximação em cálculos mais complexos e pode fornecer um ponto de partida útil para métodos mais precisos. O primeiro passo no método TFD é derivar uma expressão para a energia total deste gás uniforme de elétrons.

Referente a sua abordagem matemática, a energia total do gás de elétrons pode ser expressa como a soma da energia cinética e da energia potencial. A energia cinética dos elétrons é dada pela aproximação de Thomas-Fermi:

$$E_{TF} = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int (\rho)^{5/3}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.14)$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de elétrons na posição \mathbf{r} . Essa expressão é derivada assumindo que a energia cinética dos elétrons é proporcional à densidade de elétrons elevada à potência de 5/3. A constante na frente da integral é escolhida para que a expressão dê o resultado correto no limite de um gás uniforme de elétrons.

A energia potencial dos elétrons pode ser expressa em termos da densidade de elétrons usando a equação de Poisson:

$$\nabla^2 V(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

onde $V(\mathbf{r})$ é o potencial eletrostático, e é a carga elementar, e ∇^2 é o operador laplaciano. A energia potencial dos elétrons pode então ser escrita como:

$$U_{pot} = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (2.16)$$

Essa expressão pode ser simplificada assumindo que a densidade de elétrons é esfericamente simétrica. Nesse caso, a energia potencial pode ser escrita como:

$$U_{pot} = -\frac{3}{5}(3\pi^2)^{2/3} \frac{e^2}{a_B} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.17)$$

onde a constante é escolhida para que a expressão dê o resultado correto no limite de um gás uniforme de elétrons.

Combinando as expressões para a energia cinética e a energia potencial, a energia total do gás de elétrons uniforme pode ser escrita como:

$$E_{TF} = T_{TF} + U_{pot} = \frac{3}{5} \left(\frac{3}{2}\right)^{2/3} \frac{e^2}{a} \int \rho^{5/3}(r) d^3r - \frac{1}{2} \int \rho(r) \int \rho(r') \frac{e^2}{|r - r'|} d^3r d^3r' \quad (2.18)$$

Esta expressão para a energia total do gás de elétrons é então minimizada em relação à densidade de elétrons sujeita à restrição de um número fixo de elétrons:

$$\int \rho(r) d^3r = N; \delta(E_{TF} - \mu N) = 0 \quad (2.19)$$

Isso leva à equação de Thomas-Fermi:

$$\nabla^2 V(\mathbf{r}) = \frac{m^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} (\mu - eV(\mathbf{r}))^{3/2} \quad (2.20)$$

onde μ é o potencial químico, \hbar é a constante reduzida de Planck, m é a massa do elétron e $V(\mathbf{r})$ é o potencial eletrostático. Esta equação relaciona a densidade eletrônica com o potencial eletrostático e o potencial químico.

O próximo passo no método TFD é introduzir a energia de troca-correlação de Dirac, que leva em conta os efeitos do spin do elétron e das interações elétron-elétron. A energia de Dirac pode ser expressa como uma função da densidade eletrônica usando uma funcional de densidade, que é uma funcional que mapeia a densidade eletrônica para a energia do sistema. A funcional de densidade mais comumente usada é o LDA, que assume que a energia de troca-correlação depende apenas da densidade eletrônica local.

É importante mencionar que os multiplicadores de Lagrange são usados para impor a restrição de que o número total de elétrons no sistema é fixo. Em outras palavras, são introduzidos para garantir que a densidade eletrônica satisfaça a condição de normalização visto a equação 2.19, onde N é o número total de elétrons no sistema. Essa condição é necessária para garantir que a carga total do sistema seja conservada.

Em outra abordagem, podemos incluir a restrição na funcional de energia, pode-se adicionar o termo do multiplicador de Lagrange à funcional de energia:

$$E[n] = T_{TF}[n] + U_{ee}[n] + \int n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \int \lambda[n(\mathbf{r}) - N] d^3\mathbf{r} \quad (2.21)$$

onde λ é o multiplicador de Lagrange. Ao minimizar esta funcional em relação a $n(\mathbf{r})$ e λ , sujeito à restrição de normalização, pode-se obter a densidade eletrônica do estado

fundamental e o potencial eletrostático correspondente, onde a energia total do sistema pode ser expressa como:

$$E[n] = T_{TF}[n] + U_{ee}[n] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + E_{xc}[n] \quad (2.22)$$

em que $U_{ee}[n]$ é a energia de interação elétron-elétron, $V_{ext}(\mathbf{r})$ é o potencial externo e $E_{xc}[n]$ é a energia de troca-correlação.

O método TFD envolve resolver a equação de Thomas-Fermi e a equação de Poisson de forma autoconsistente para obter a densidade eletrônica e o potencial eletrostático. Isso é feito de forma iterativa, partindo de uma suposição inicial para a densidade eletrônica e atualizando-a com base na solução anterior até que a convergência seja alcançada.

2.3 TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN

Os teoremas de Hohenberg-Kohn são um conjunto de dois teoremas que formam a base do DFT na química quântica e física da matéria condensada [46]. Esses teoremas fornecem um quadro rigoroso para relacionar a densidade eletrônica de um sistema de muitos elétrons com sua energia de estado fundamental.

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn afirma que a densidade eletrônica de um sistema de muitos elétrons determina unicamente sua energia de estado fundamental. Isso significa que se dois sistemas diferentes têm a mesma densidade eletrônica, eles devem ter a mesma energia de estado fundamental.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn afirma que existe uma função universal da densidade eletrônica que, quando minimizada em relação à densidade, produz a energia exata do estado fundamental do sistema. Essa função é conhecida como a função de Hohenberg-Kohn e depende apenas da densidade eletrônica e não dos detalhes específicos do sistema.

Fazendo uma abordagem mais analítica, o teorema de Hohenberg-Kohn é uma prova matemática complexa que envolve argumentos matemáticos e técnicas de análise funcional e mecânica quântica. Abordando o primeiro teorema, suponha que temos dois sistemas de muitos elétrons com diferentes hamiltonianas, H_1 e H_2 , mas com a mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Queremos mostrar que as energias dos estados fundamentais desses dois sistemas são iguais.

Primeiramente, usamos o princípio variacional para obter um limite superior para a energia do estado fundamental de cada sistema. Para qualquer função de onda de muitos elétrons Ψ , o valor esperado da energia é dado por:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.23)$$

onde H é a hamiltoniana de muitos elétrons. Como a energia do estado fundamental é o mínimo do valor esperado da energia sobre todas as possíveis funções de onda, temos:

$$E_{\min}[H] = \min_{\Psi} \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.24)$$

Podemos reescrever essa expressão em termos da densidade eletrônica da seguinte maneira, onde o valor esperado da energia pode ser expresso como uma integral sobre a densidade eletrônica:

$$E[\Psi] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\Psi}(\mathbf{r}), d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

onde $\varepsilon_{\Psi}(\mathbf{r})$ é a densidade de energia local no ponto \mathbf{r} :

$$\varepsilon_{\Psi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\rho(\mathbf{r})} \langle \Psi | \hat{H}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \quad (2.26)$$

e $\hat{H}(\mathbf{r})$ é a hamiltoniana local no ponto \mathbf{r} . Portanto, temos:

$$E_{\min}[H] = \min_{\rho} \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{local}}(\mathbf{r}), d\mathbf{r} \quad (2.27)$$

onde $\varepsilon_{\text{local}}(\mathbf{r})$ é a densidade mínima de energia local sobre todas as possíveis funções de onda que produzem a mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

Em seguida, usamos o fato de que a densidade eletrônica é a mesma para ambos os sistemas para mostrar que as energias dos estados fundamentais devem ser iguais. Suponha que $E_1[\rho(\mathbf{r})]$ e $E_2[\rho(\mathbf{r})]$ sejam as energias do estado fundamental dos dois sistemas com hamiltonianas H_1 e H_2 , respectivamente. Então, temos:

$$E_1[\rho(\mathbf{r})] \geq E_2[\rho(\mathbf{r})] \geq E_1[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.28)$$

pelo princípio variacional. Portanto, concluímos que $E_1[\rho(\mathbf{r})] = E_2[\rho(\mathbf{r})]$, o que mostra que a densidade eletrônica determina de forma única a energia do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons.

Essa conclusão é baseada no fato de que, para dois sistemas diferentes com a mesma densidade eletrônica, a energia total dos sistemas depende apenas da densidade eletrônica e não da forma exata dos potenciais externos ou dos detalhes dos hamiltonianos que governam a dinâmica dos elétrons.

Em observação à equação 2.33, pelo princípio variacional, sabemos que a energia do estado fundamental é maior do que ou igual à energia mínima da hamiltoniana:

$$E_1 \geq E_{\min}[H_1] \quad \text{e} \quad E_2 \geq E_{\min}[H_2] \quad (2.29)$$

Como a densidade eletrônica é a mesma para ambos os sistemas, temos que $\rho(\mathbf{r})$ é a mesma para H_1 e H_2 , então:

$$\int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{local},1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_{\min}[H_1] \quad \text{e} \quad \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{local},2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_{\min}[H_2] \quad (2.30)$$

Substituindo essas expressões na desigualdade anterior, temos:

$$E_1[\rho(\mathbf{r})] \geq \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{local},1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_{\min}[H_1] \quad \text{e} \quad E_2[\rho(\mathbf{r})] \geq \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{local},2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_{\min}[H_2] \quad (2.31)$$

Portanto, temos que $E_1[\rho(\mathbf{r})] \geq E_{\min}[H_1]$ e $E_2[\rho(\mathbf{r})] \geq E_{\min}[H_2]$, ou seja:

$$E_1[\rho(\mathbf{r})] \geq E_{\min}[H_1] \geq E_2[\rho(\mathbf{r})] \geq E_{\min}[H_2] \geq E_1[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.32)$$

E, como vimos anteriormente, $E_{\min}[H_1]$ e $E_{\min}[H_2]$ são iguais, então podemos simplificar a desigualdade para:

$$E_1[\rho(\mathbf{r})] \geq E_2[\rho(\mathbf{r})] \geq E_1[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.33)$$

Isso mostra que a energia do estado fundamental do sistema 2 é maior do que ou igual à energia do estado fundamental do sistema 1, que por sua vez é maior do que ou igual à energia do estado fundamental do sistema 2. Portanto, concluímos que as energias dos dois sistemas são iguais.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn afirma que a energia total do sistema pode ser expressa como uma função única da densidade eletrônica. Matematicamente, isso pode ser escrito como:

$$E[\rho] = F[\rho] \quad (2.34)$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica do sistema e $E[\rho]$ é a energia total do sistema, que é uma funcional da densidade eletrônica. $F[\rho]$ é uma função chamada de funcional universal, que contém todas as informações necessárias para calcular a energia total do sistema.

Para provar este teorema, é necessário mostrar que qualquer outra densidade eletrônica diferente da densidade eletrônica fundamental do sistema leva a uma energia

total maior. Para isso, utiliza-se o princípio variacional, que afirma que a energia total do sistema é minimizada quando a densidade eletrônica é a densidade eletrônica real do sistema.

Assim, suponha que exista uma outra densidade eletrônica ρ' que não é a densidade eletrônica fundamental do sistema. A energia total do sistema correspondente é $E[\rho']$. O objetivo é mostrar que $E[\rho']$ é maior do que $E[\rho]$, onde ρ é a densidade eletrônica fundamental do sistema.

Pode-se definir a diferença entre as duas densidades eletrônicas como $\delta\rho = \rho' - \rho$. A energia total correspondente à diferença $\delta\rho$ pode ser escrita como:

$$E[\rho + \delta\rho] = F[\rho + \delta\rho] \quad (2.35)$$

Com base no artigo de Matthias Ernzerhof [47], podemos expandir $F[\rho + \delta\rho]$ em uma série de Taylor em torno de ρ , onde temos:

$$F[\rho + \delta\rho] = F[\rho] + \int \frac{\delta F[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\delta^2 F[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} \delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \dots \quad (2.36)$$

Onde $\delta F[\rho] = F[\rho'] - F[\rho]$ é a diferença entre os funcionais $F[\rho']$ e $F[\rho]$ avaliados nas densidades eletrônicas ρ' e ρ , respectivamente. A primeira integral é igual a zero porque ρ é a densidade eletrônica fundamental do sistema e, portanto, minimiza o funcional $F[\rho]$. A segunda integral é positiva sempre que $\delta\rho$ é diferente de zero.

Assim, a energia total correspondente à diferença $\delta\rho$ é dada por:

$$E[\rho + \delta\rho] = E[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\delta^2 F[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} \delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \dots \quad (2.37)$$

Note que a segunda integral é sempre positiva definida, o que significa que $E[\rho + \delta\rho] > E[\rho]$ para qualquer $\delta\rho$ diferente de zero. Portanto, a densidade eletrônica que minimiza a energia total é a densidade eletrônica fundamental do sistema, o que implica que a energia total é uma função única da densidade eletrônica:

$$E[\rho] = F[\rho] \quad (2.38)$$

Este é o segundo teorema de Hohenberg-Kohn. Ele estabelece que a energia total do sistema é uma função única da densidade eletrônica, e que a densidade eletrônica real do sistema minimiza a energia total. Isso significa que, se soubermos a densidade eletrônica, podemos calcular a energia total do sistema sem conhecer os detalhes do potencial externo ou da interação entre os elétrons. Por outro lado, se soubermos a energia total do sistema,

podemos obter a densidade eletrônica única correspondente a ela, e isso contém todas as informações necessárias sobre o sistema.

Em observação, a integral que aparece na expansão em série de Taylor de $F[\rho + \delta\rho]$ é uma integral de convolução entre as variações de densidade $\delta\rho(\mathbf{r})$ e $\delta\rho(\mathbf{r}')$, e a função de resposta linear $\frac{\delta^2 F[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')}$.

Para entender como essa integral surge, primeiro precisamos entender o significado da função de resposta linear $\frac{\delta^2 F[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')}$, que é a segunda derivada funcional da energia de troca-correlação $F[\rho]$ em relação a duas variações infinitesimais na densidade eletrônica $\delta\rho(\mathbf{r})$ e $\delta\rho(\mathbf{r}')$.

Essa função de resposta linear pode ser interpretada como uma medida de como a energia de troca-correlação $F[\rho]$ muda quando a densidade eletrônica é variada em diferentes pontos do espaço. Em outras palavras, ela mede a sensibilidade da energia de troca-correlação à variação da densidade eletrônica em diferentes regiões do espaço.

Agora, voltando à expansão em série de Taylor de $F[\rho + \delta\rho]$, a segunda integral representa o termo de ordem quadrática na expansão, que surge da seguinte forma: a variação de densidade $\delta\rho(\mathbf{r})$ e $\delta\rho(\mathbf{r}')$ aparecem multiplicadas na expansão, e a função de resposta linear $\frac{\delta^2 F[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')}$ mede a sensibilidade da energia de troca-correlação à variação simultânea de densidade em \mathbf{r} e \mathbf{r}' . A integral de convolução é usada para somar as contribuições de todas as possíveis combinações de variações de densidade em diferentes pontos do espaço, resultando no termo de ordem quadrática na expansão.

2.4 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Em menção ao final da secção 2.1, a ideia por trás da teoria de Kohn-Sham é transformar um sistema de elétrons interagentes em um sistema de elétrons não-interagentes, mas com a mesma densidade eletrônica. Isso é feito por meio da introdução de uma função de densidade eletrônica fictícia, a qual é utilizada para calcular um potencial externo que produz a mesma densidade eletrônica que o sistema original. Essa função fictícia é chamada de densidade eletrônica de Kohn-Sham.

As equações de Kohn-Sham [48] são um conjunto de equações diferenciais parciais que descrevem o comportamento dos elétrons em um sistema molecular. Elas são compostas pela equação de Schrödinger para cada elétron do sistema, junto com uma equação para a densidade eletrônica de Kohn-Sham. Essas equações podem ser resolvidas numericamente por meio de técnicas de computação, permitindo o cálculo de diversas propriedades eletrônicas do sistema molecular em questão.

Essas equações foram propostas pela primeira vez em 1965 por Walter Kohn e Lu Sham como uma maneira de tornar a teoria do DFT prática para uso em cálculos da estrutura eletrônica de materiais. As equações fornecem uma maneira de determinar a densidade eletrônica de um material resolvendo um conjunto de equações envolvendo um conjunto de funções de onda de partícula única auxiliares. Essas funções de onda são referidas como orbitais de Kohn-Sham, onde assumem a forma:

$$\hat{H}_{\text{KS}}\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

onde \hat{H}_{KS} é o Hamiltoniano de Kohn-Sham, $\psi_i(\mathbf{r})$ é o i-ésimo orbital de Kohn-Sham e ϵ_i é seu valor próprio de energia correspondente.

O Hamiltoniano de Kohn-Sham pode ser expresso como:

$$\hat{H}_{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

onde ∇^2 é o operador Laplaciano, e $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ é o potencial efetivo sentido por um elétron no material. Este potencial efetivo inclui o potencial externo devido aos núcleos no material, bem como o potencial devido aos outros elétrons no material. O desafio em resolver as equações de Kohn-Sham é encontrar uma maneira precisa e eficiente de determinar o potencial efetivo.

Uma vez que os orbitais de Kohn-Sham são determinados, a densidade eletrônica pode ser calculada como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.41)$$

onde N é o número total de elétrons no material. Essa densidade eletrônica pode então ser usada para calcular a energia total do material, bem como outras propriedades eletrônicas, como a estrutura de bandas e as propriedades ópticas.

A energia total do sistema pode ser expressa como uma funcional da densidade eletrônica:

$$E_{\text{total}}[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.42)$$

onde T_s é a energia cinética dos elétrons, V_{ee} é a energia de interação eletrônica, V_{ext} é o potencial externo (por exemplo, devido aos núcleos dos átomos que compõem o material), e E_{xc} é a energia de correlação e troca, que representa a interação entre elétrons que não é tratada explicitamente nas equações de Kohn-Sham.

A energia cinética dos elétrons pode ser escrita como:

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.43)$$

A energia de interação eletrônica pode ser expressa como:

$$V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.44)$$

onde o primeiro termo representa a interação coulombiana entre elétrons, o termo E_{H} é a energia de Hartree, que é a energia eletrostática gerada pela densidade de carga dos elétrons, e o termo E_{xc} é a energia de correlação e troca.

O potencial externo V_{ext} é dado pelo potencial gerado pelos núcleos dos átomos que compõem o material:

$$V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^{N_{\text{átomos}}} \frac{-Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \quad (2.45)$$

onde Z_i é a carga nuclear do i -ésimo átomo e \mathbf{r}_i é a posição do i -ésimo núcleo.

A energia de correlação e troca é uma das principais fontes de erro em DFT e é difícil de ser calculada de forma precisa. Existem diversas aproximações para E_{xc} , que variam em termos de precisão e custo computacional.

Como sabemos, as equações de Kohn-Sham são resolvidas através da minimização da energia total do sistema, que é uma expressão que depende da densidade eletrônica e

dos potenciais externos e internos. Para incluir as restrições que garantem que a densidade eletrônica obtida seja a correta para o sistema, é necessário utilizar multiplicadores de Lagrange.

Os multiplicadores de Lagrange são coeficientes que são adicionados às equações de Kohn-Sham para garantir que a energia total seja minimizada, sujeita a algumas restrições. Essas restrições são incluídas na forma de condições de contorno para as funções de onda de Kohn-Sham, que precisam satisfazer determinadas condições para que a densidade eletrônica resultante seja a correta para o sistema.

A importância dos multiplicadores de Lagrange na solução das equações de Kohn-Sham é que eles garantem que a energia total seja minimizada, levando em conta as restrições impostas pela teoria da função densidade. Sem eles, a solução das equações de Kohn-Sham poderia levar a densidades eletrônicas incorretas, o que levaria a resultados físicos inconsistentes.

O significado físico dos multiplicadores de Lagrange é que eles representam a energia necessária para incluir as restrições na solução das equações de Kohn-Sham. Essas restrições incluem, a condição de que a densidade eletrônica resultante seja a correta para o sistema, a conservação do número total de elétrons e que todos os orbitais sejam ortogonais entre si. Incluir essas restrições de uma maneira consistente é garantir que a solução das equações de Kohn-Sham leve a resultados físicos confiáveis.

Os multiplicadores de Lagrange, μ e ϵ , são introduzidos para impor as seguintes restrições:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}, \quad (2.46)$$

onde N é o número total de elétrons e δ_{ij} é a delta de Kronecker.

As equações de Kohn-Sham com os multiplicadores de Lagrange são expressas como:

$$\left(\hat{H}_{\text{KS}}[\rho(\mathbf{r})] - \epsilon_i + \mu - \sum_{j=1}^{\text{occ}} \epsilon_j \right) \psi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.47)$$

onde occ é o número de orbitais ocupados.

As equações de Kohn-Sham com os multiplicadores de Lagrange são resolvidas autoconsistentemente iterando entre a determinação da densidade eletrônica a partir das funções de onda de Kohn-Sham e a determinação das funções de onda de Kohn-Sham a partir da densidade eletrônica.

2.5 FUNCIONAIS E APROXIMAÇÕES

Aproximação LDA

O LDA [48](do inglês Local Density Approximation) é uma aproximação amplamente utilizada na teoria do funcional de densidade, que permite calcular a energia total de um sistema em termos da densidade eletrônica local. Especificamente, o funcional LDA é definido como:

$$E_{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}^{LDA}[\rho], \quad (2.48)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica local, $\epsilon_{xc}(\vec{r})$ é o potencial de troca e correlação, $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ é o funcional de troca e correlação local de LDA e o segundo termo é a energia de Coulomb.

O potencial de troca e correlação $\epsilon_{xc}(\vec{r})$ é definido como a derivada funcional do funcional de energia de troca e correlação em relação à densidade eletrônica local:

$$\epsilon_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.49)$$

O funcional de troca e correlação local $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ é uma função da densidade eletrônica local e é dado por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.50)$$

onde $\epsilon_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ é a energia de troca e correlação por elétron em um ponto \vec{r} .

Essa aproximação considera que a energia de troca e correlação em um ponto do espaço depende apenas da densidade eletrônica local nesse ponto. Ou seja, a energia de troca e correlação é dada por uma função da densidade eletrônica, e não depende de gradientes ou curvaturas da densidade eletrônica. A principal vantagem do funcional LDA é a sua simplicidade e eficiência computacional, tornando-o uma escolha popular para cálculos de sistemas complexos em diferentes áreas da física e da química. No entanto, é importante ressaltar que o funcional LDA é uma aproximação e pode apresentar limitações em certos sistemas, especialmente em sistemas de geometrias complexas. Nesses casos, outros funcionais mais sofisticados, como o funcional GGA ou híbridos, podem ser mais adequados.

Aproximação GGA

O GGA [49] (do inglês Generalized Gradient Approximation) é uma aproximação mais sofisticada, que leva em conta os gradientes da densidade eletrônica. Essa aproximação permite uma melhor descrição de sistemas com geometrias mais complexas, como moléculas e superfícies, em comparação com a aproximação LDA.

A energia do sistema é escrita em termos da densidade eletrônica e do gradiente da densidade eletrônica. A ideia por trás da GGA é incluir informações sobre o gradiente da densidade eletrônica, que não são consideradas na LDA, para melhorar a precisão dos cálculos.

A expressão geral para a energia funcional GGA é dada por:

$$E_{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}^{\text{GGA}}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.51)$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica, $\epsilon_{\text{xc}}^{\text{GGA}}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}))$ é o potencial de troca e correlação generalizado, que depende da densidade eletrônica e do gradiente da densidade eletrônica. O potencial de troca e correlação generalizado é geralmente escrito como uma soma de três termos:

$$\epsilon_{\text{xc}}^{\text{GGA}}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) = \epsilon_{\text{x}}^{\text{GGA}}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) + \epsilon_{\text{c}}^{\text{GGA}}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) + \Delta \epsilon_{\text{xc}}^{\text{GGA}}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) \quad (2.52)$$

onde $\epsilon_{\text{x}}^{\text{GGA}}$ é o potencial de troca generalizado, $\epsilon_{\text{c}}^{\text{GGA}}$ é o potencial de correlação generalizado e $\Delta \epsilon_{\text{xc}}^{\text{GGA}}$ é um termo de correção adicional.

A principal diferença entre as duas aproximações é que o funcional GGA inclui um termo adicional que leva em conta o gradiente da densidade eletrônica, enquanto o funcional LDA não leva em conta esse termo. Isso faz com que a aproximação GGA seja mais precisa do que a LDA para sistemas onde os gradientes da densidade eletrônica são importantes, logo, enquanto a aproximação LDA é mais simples e computacionalmente mais eficiente, a aproximação GGA é mais precisa e adequada para sistemas mais complexos.

Funcional PBE

A funcional PBE [50] (Perdew-Burke-Ernzerhof) é uma das mais populares funções de troca-correlação usadas no DFT. Essa funcional foi proposta em 1996 pelos físicos John Perdew, Kieron Burke e Matthias Ernzerhof, e é uma melhoria em relação à funcional LDA.

A funcional PBE é uma combinação linear de várias componentes, incluindo as componentes LDA e GGA. A componente LDA é uma aproximação local para a energia de troca-correlação que depende apenas da densidade eletrônica local. Já a componente GGA leva em conta o gradiente da densidade eletrônica para melhorar a descrição da interação entre elétrons.

Pseudo-potenciais

No DFT, os pseudo-potenciais são usados para simplificar o tratamento dos elétrons de valência em cálculos de estrutura eletrônica de átomos e moléculas. O uso de pseudo-potenciais permite que os cálculos sejam executados com um conjunto reduzido de elétrons (núcleo + elétrons internos), em vez de tratar explicitamente todos os elétrons da camada externa.

Os pseudo-potenciais são definidos como operadores matemáticos que atuam em uma função de onda eletrônica. Eles são construídos para representar o potencial eletrostático médio que um elétron de valência experimenta quando está próximo do núcleo e das camadas internas, enquanto os elétrons internos são tratados como um conjunto congelado. Em outras palavras, os pseudo-potenciais substituem o potencial Coulombiano real do núcleo e das camadas internas por um potencial efetivo, que permite que os elétrons de valência interajam apenas com esse potencial efetivo.

Seu uso traz várias vantagens. Em primeiro lugar, ele reduz significativamente o tamanho do espaço de função utilizado nos cálculos eletrônicos, o que aumenta a eficiência computacional. Além disso, o uso de pseudo-potenciais pode reduzir a quantidade de erros numéricos associados aos cálculos eletrônicos, já que as funções de onda são mais suaves perto dos núcleos.

Podem ser comumente divididos em dois tipos: os pseudo-potenciais normais [51] e os pseudo-potenciais ultrasoft [52] (USPP). Os pseudo-potenciais normais são construídos com base no método de Hartree-Fock e podem ser aplicados a sistemas diatômicos e poliatômicos. Os USPPs são uma extensão dos pseudo-potenciais normais, onde a função de onda é permitida a se expandir em uma base de funções mais suaves, permitindo que os elétrons sejam mais facilmente sequestrados pelos pseudo-potenciais.

Em suma, os pseudo-potenciais são uma aproximação importante para simplificar o tratamento dos elétrons de valência em cálculos eletrônicos.

Método PAW

O método de projeção dos estados atômicos [53] (PAW - Projector Augmented Wave) é uma técnica utilizada para o cálculo de estrutura eletrônica em sólidos através do método do DFT. Ele é amplamente utilizado em cálculos de primeiros princípios para sistemas sólidos.

A ideia básica por trás do método PAW é a de que os orbitais atômicos de cada átomo do sólido são projetados em uma função de onda auxiliar. Essa função de onda é definida como sendo a soma de uma função de onda de referência e uma função de correção. A função de onda de referência é escolhida de tal forma que ela reproduza a densidade eletrônica do átomo livre, enquanto a função de correção é escolhida para corrigir as discrepâncias entre a densidade eletrônica do átomo livre e a densidade eletrônica no sólido.

O PAW foi desenvolvido para melhorar a precisão dos cálculos de DFT. Em particular, ele resolve o problema da interação entre o núcleo e os elétrons de valência. Essa interação é geralmente modelada por pseudopotenciais que eliminam os elétrons do núcleo do cálculo da estrutura eletrônica. No entanto, esses pseudopotenciais podem introduzir erros significativos nos cálculos de DFT. O método resolve esse problema projetando os orbitais atômicos em uma função de onda auxiliar que inclui a presença do núcleo. Isso permite que o PAW capture a interação entre o núcleo e os elétrons de valência com maior precisão do que os pseudopotenciais.

O método PAW é implementado em muitos pacotes de software de cálculo de DFT, como o VASP, o ABINIT e o Quantum ESPRESSO. Ele é amplamente utilizado em cálculos de primeiros princípios para prever as propriedades eletrônicas e estruturais de materiais, como bandas de energia, densidade de estados, forças atômicas, potenciais de reação e constantes elásticas.

Podemos dizer que o método PAW consiste em três passos principais:

Geração do pseudo-potencial: um potencial "pseudo-potencial" é gerado para cada elemento químico a ser estudado, levando em consideração a configuração eletrônica dos elétrons de valência e a estrutura cristalina da amostra. Esse pseudo-potencial deve ser tão parecido quanto possível com o potencial verdadeiro do átomo livre, mas suavizado o suficiente para ser integrado numericamente.

Cálculo dos orbitais projetados: para cada átomo, uma função de onda de valência é construída com um conjunto de orbitais projetados, que correspondem aos elétrons de valência que se estendem mais para fora do núcleo. Esses orbitais projetados são combinados com funções de onda planas de alta energia para formar um conjunto completo de funções de onda que representam o sistema.

Cálculo dos parâmetros de correção: os parâmetros de correção são calculados a partir das funções de onda projetadas e permitem que a densidade de carga total seja corrigida para incluir os elétrons que não estão incluídos nos orbitais projetados. Essa correção é necessária porque a densidade total é usada para calcular as propriedades eletrônicas do sistema, e não apenas a densidade dos elétrons de valência.

Em suma, com o método PAW, é possível obter resultados mais precisos do que com outros métodos de pseudo-potencial, pois a função de onda é construída para incluir informações sobre a distribuição eletrônica do núcleo e a estrutura cristalina da amostra. Além disso, o método permite que a densidade de carga total seja calculada com mais precisão do que com outros métodos de pseudo-potencial, tornando-o particularmente útil para estudos de densidade de estados eletrônicos e para cálculos de propriedades eletrônicas de materiais complexos.

Potenciais periódicos e Ondas planas

Em um cristal, os átomos estão organizados em um padrão regular e repetitivo. Para descrever as propriedades eletrônicas do cristal, é necessário levar em conta o potencial gerado pelos núcleos atômicos e o potencial periódico que resulta da repetição do reticulado cristalino [54].

O potencial periódico pode ser expresso como uma soma infinita de ondas planas, cujos vetores de onda são múltiplos dos vetores de rede recíproca do cristal. A forma geral do potencial periódico pode ser escrita como:

$$V_{\text{per}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.53)$$

onde \mathbf{G} é um vetor de rede recíproca e $V_{\mathbf{G}}$ é um coeficiente que depende da estrutura cristalina e dos elementos que formam o cristal.

Em termos mais simples, o potencial periódico é uma função matemática que descreve o padrão repetitivo do reticulado cristalino. Ele leva em conta as posições dos núcleos atômicos e suas interações com os elétrons no cristal.

No VASP, a expansão da função de onda eletrônica em ondas planas é feita usando a aproximação de ondas planas com um conjunto limitado de ondas planas, pois não seria possível computacionalmente somar infinitos, e ter infinita precisão. Para cada onda plana, a energia cinética é dada por:

$$T_{\mathbf{G}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (2.54)$$

onde novamente \mathbf{G} é um vetor do espaço recíproco, \mathbf{k} é um vetor de onda, e $f_{\mathbf{k}}$ é a função de ocupação de Fermi-Dirac para o estado \mathbf{k} . A energia potencial para uma dada configuração eletrônica é dada por:

$$V_{\text{el}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.55)$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica e $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ é o potencial efetivo que inclui a interação Coulombiana entre elétrons e núcleos, e a interação de troca-correlação eletrônica.

A aproximação de ondas planas é usada para expandir a função de onda eletrônica $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ em uma soma de ondas planas:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (2.56)$$

onde $c_{\mathbf{k}, \mathbf{G}}$ é o coeficiente de expansão para a onda plana \mathbf{G} com o vetor de onda \mathbf{k} . A energia total é então dada por:

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} [T_{\mathbf{G}} + V_{\mathbf{G}}] + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (2.57)$$

onde $V_{\mathbf{G}}$ é o potencial de Fourier para o potencial efetivo $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ e $E_{\text{XC}}[\rho]$ é a energia de troca-correlação eletrônica.

A energia cinética é truncada em um número finito de ondas planas, definido pelo parâmetro ENCUT, que é a energia cinética máxima permitida para uma onda plana. Isso permite que o cálculo seja feito de forma mais eficiente, uma vez que apenas um número limitado de ondas planas é usado para expandir a função de onda eletrônica. O valor de ENCUT é uma escolha crítica no cálculo, pois um valor muito baixo pode levar a resultados imprecisos, enquanto um valor muito alto pode tornar o cálculo computacionalmente proibitivo.

Em suma, a aproximação de ondas planas é uma técnica usada no VASP para expandir a função de onda eletrônica em um conjunto limitado de ondas planas. Isso permite que o cálculo seja feito de forma eficiente e preciso, desde que o valor adequado de ENCUT seja escolhido.

2.6 MÉTODO AUTO-CONSISTENTE E VASP

Em nosso estudo, usou-se o programa VASP [55–57] (Vienna Ab initio Simulation Package), se trata de um programa de simulação baseado em DFT, que é uma técnica de cálculo que usa a densidade eletrônica como variável fundamental para determinar as propriedades de sistemas atômicos e moleculares, onde temos como input inicial, os dados básicos do material que estamos estudando.

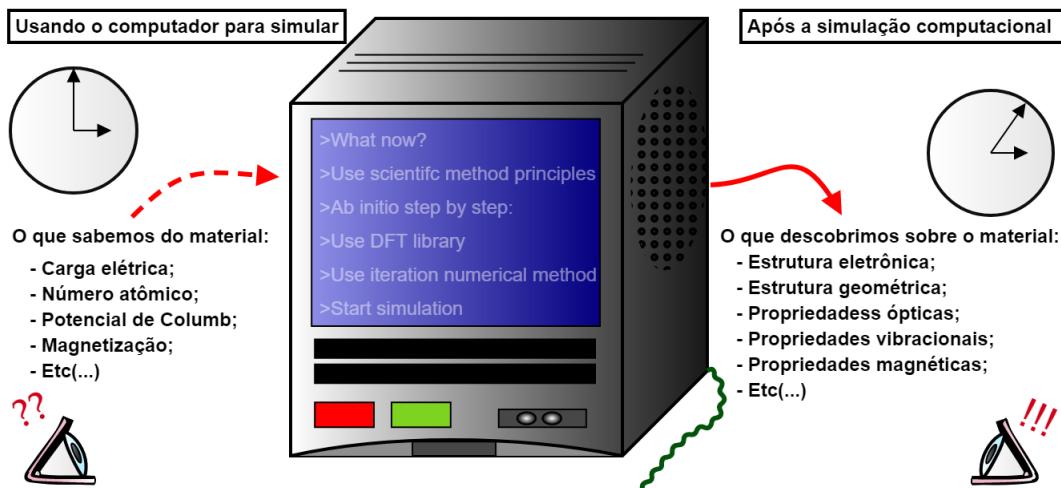


Figura 2.4 – Exemplo do uso do programa.

O processo de auto consistência no VASP envolve a atualização da densidade eletrônica e do potencial da densidade funcional em cada iteração, até que se alcance a convergência. Esse processo é repetido até que a energia total e a densidade eletrônica não mudem significativamente em cada iteração.

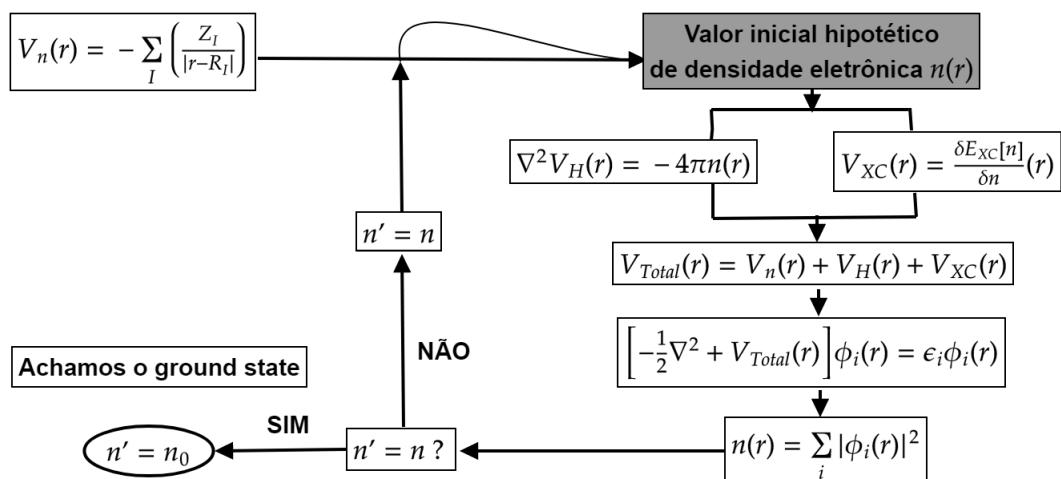


Figura 2.5 – Método auto-consistente.

O VASP utiliza um método auto consistente baseado nas equações de Kohn-Sham, que como já visto, são equações que descrevem o comportamento dos elétrons em um

sistema sob o efeito do pseudo-potenciais e o conjunto de um funcional que descreva bem o sistema. Essas equações são solucionadas usando um conjunto de funções de onda de base finita, conhecidas como funções de onda planas, e uma grade de pontos de Fourier, de modo que posteriormente podemos estudar o sistema e obter informações do interesse da pesquisa.

3 RESULTADOS

Este capítulo apresenta os resultados de nossa investigação das propriedades eletrônicas do Ca_2N usando DFT. Especificamente, examinamos os efeitos da adsorção de átomos metálicos nas estruturas eletrônicas de bandas, na densidade de estados projetada (PDOS) e nas densidades parciais de carga próximas ao nível de Fermi de supercélulas de Ca_2N . Estes efeitos também são explorados em sistemas como o Ca_2N oxidado, fluorado e hidrogenado, assim como para supercélulas de Ca_2N contendo vacâncias de N e Ca .

Nas seções seguintes, referente à ordem dos resultados, apresentamos primeiramente os resultados de nossa investigação sobre a adsorção de átomos metálicos em supercélulas de Ca_2N , comparando ao sistema com Au estudado na seção 1.2. Em seguida, examinamos as propriedades eletrônicas de Ca_2N parcialmente e totalmente oxidado, fluorado e hidrogenado. Finalmente, investigamos os efeitos das vacâncias de N e Ca nas propriedades eletrônicas de Ca_2N . Ao longo dessas seções, discutimos a importância de nossas descobertas e suas implicações para a compreensão das propriedades eletrônicas do Ca_2N e de materiais relacionados.

3.1 Ca_2N - ADSORÇÕES DE METAIS

As fases de adsorção analisadas em questão podem ser observadas na Figura 3.1, onde para cada espécie atômica será estudado sua energia total, sendo esses adátomos metálicos o Cu , Pt , Os , W .

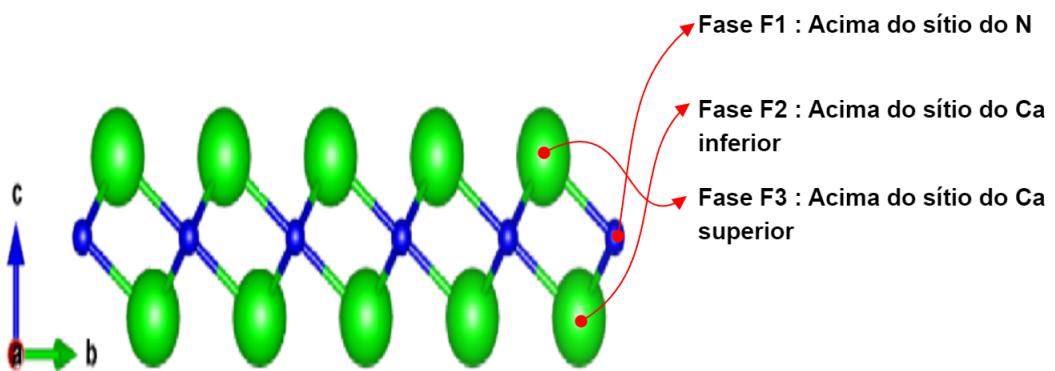


Figura 3.1 – Sítios de adsorção na super célula.

Ao realizar as simulações, optou-se por colocar os adátomos em um plano a 3,30 Å acima da superfície, onde as diferenças das energias obtidas para os devidos sitios são:

ΔE	Cu	Pt	Os	W
F1	0.0216 eV	0.0197 eV	0.0037 eV	0.0114 eV
F2	---	---	---	---
F3	0.5612 eV	1.3111 eV	0.9015 eV	0.0888 eV

Tabela 3.1 – Sítios de adsorção de adátomos metálicos.

A comparação é relacionada ao sítio mais estável por espécie atômica, isto implica que sistemas com adsorção de Cu, Pt, Os e W são mais estáveis na sitio F2, apresentando quase uma metaestabilidade com F1. Com isso, é então possível fazer o levantamento de dados das adsorções, em nossa célula ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$).

Por ultimo, é interessante estudar as energias de adsorção para cada espécie atômica, cuja expressão é dada por:

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{total}} - E_{\text{adsorvato}} - E_{\text{adsorvente}})/N_{\text{adsorvato}} \quad (3.1)$$

onde E_{ads} é a energia de adsorção, E_{total} é a energia total do sistema adsorvato-adsorvente, e $E_{\text{adsorvato}}$ e $E_{\text{adsorvente}}$ são as energias do adsorvato e adsorvente isolados, respectivamente.

3.1.1 Relaxação da estrutura

Investigou-se a interação de diferentes adátomos - Cu, Pt, Os e W - com a superfície do composto Ca_2N no sítio F2. Observou-se que, após a relaxação da estrutura, todos os adátomos se aproximaram da superfície, diminuindo a distância entre eles e o composto. As ligações $Ca - N$ também variaram para cada adátomo.

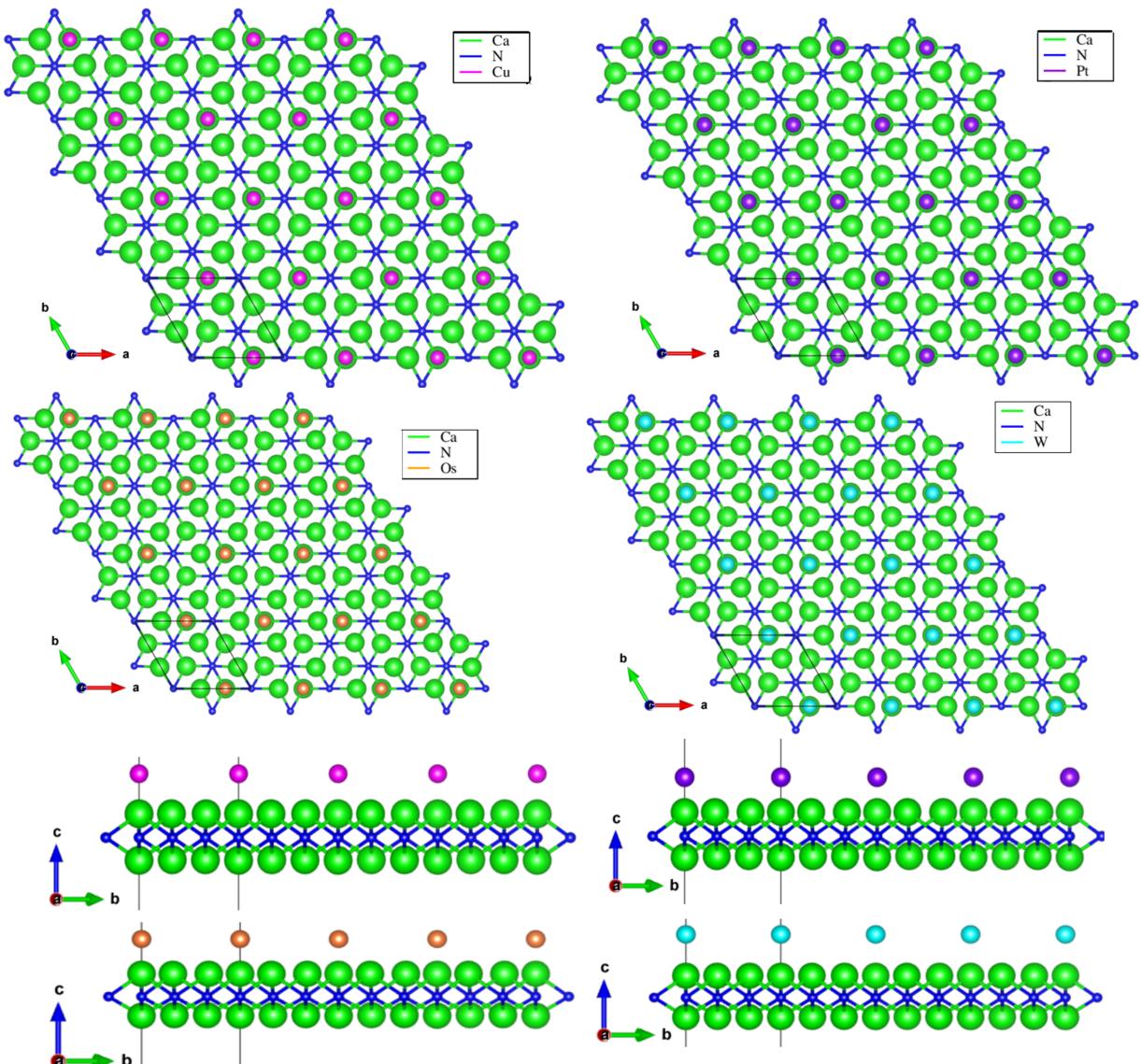


Figura 3.2 – Visão superficial e lateral do Ca_2N com adátomos em rede triangular.

Comparando os adátomos de Cu, Pt, Os e W em relação aos aspectos observados, como distância em relação aos primeiros vizinhos de Ca, variação das ligações $Ca - N$, distância da superfície e energia de adsorção, temos que:

- **Cobre:** Apresentou uma distância de 2,98 Å em relação aos primeiros vizinhos de Ca, enquanto as ligações $Ca - N$ variaram entre 2,40 Å à 2,44 Å. Aproximou-se a uma distância de 2,17 Å da superfície. Sua energia de adsorção foi de -3,09 eV/Cu.

- **Platina:** Apresentou uma distância de 2,77Å em relação aos primeiros vizinhos de Ca, enquanto as ligações $Ca - N$ variaram entre 2,36Å à 2.59Å. Aproximou-se a uma distância de 1,95 Å da superfície. Sua energia de adsorção foi de -6.45 eV/Pt.
- **Ósmio:** Apresentou uma distância de 2,87Å em relação aos primeiros vizinhos de Ca, enquanto as ligações $Ca - N$ variaram entre 2,38Å à 2.56Å. Aproximou-se a uma distância de 2,08 Å da superfície. Sua energia de adsorção foi de -4.11 eV/Os.
- **Tungstênio:** Apresentou uma distância de 3,25Å em relação aos primeiros vizinhos de Ca, enquanto as ligações $Ca - N$ variaram entre 2,39Å à 2.49Å. Aproximou-se a uma distância de 2,52 Å da superfície. Sua energia de adsorção foi de -2.82 eV/W.

O adátomo de Pt foi o que apresentou a menor distância em relação aos primeiros vizinhos de Ca, com 2,77Å, seguido pelo adátomo de Os, com 2,87Å. O adátomo de Cu apresentou uma distância de 2,98Å, enquanto o adátomo de W foi o que apresentou a maior distância, com 3,25Å. Em relação à variação das ligações $Ca - N$, o adátomo de Pt apresentou a maior variação, variando entre 2,36Å à 2.59Å, enquanto o adátomo de Cu apresentou a menor variação, variando entre 2,40Å à 2.44Å. O adátomo de Os apresentou uma variação de 2,38Å à 2.56Å, enquanto o adátomo de W apresentou uma variação de 2,39Å à 2.49Å.

Em relação à distância da superfície, o adátomo de Pt foi o que se aproximou mais da superfície, com uma distância de 1,95 Å, seguido pelo adátomo de Os, com 2,08 Å. O adátomo de Cu aproximou-se a uma distância de 2,17 Å da superfície, enquanto o adátomo de W foi o que se aproximou menos da superfície, com uma distância de 2,52 Å.

Por fim, em relação à energia de adsorção, o adátomo de Pt apresentou a maior energia de adsorção, com -6.45 eV/Pt, seguido pelo adátomo de Os, com -4.11 eV/Os. O adátomo de Cu apresentou uma energia de adsorção de -3.09 eV/Cu, enquanto o adátomo de W apresentou a menor energia de adsorção, com -2.82 eV/W.

Em resumo, o adátomo de Pt apresentou a menor distância em relação aos primeiros vizinhos de Ca, a maior variação das ligações $Ca - N$, aproximou-se mais da superfície e apresentou a maior energia de adsorção. O adátomo de W, por outro lado, apresentou a maior distância em relação aos primeiros vizinhos de Ca, a menor variação das ligações $Ca - N$, aproximou-se menos da superfície e apresentou a menor energia de adsorção. Já os adátomos de Cu e Os apresentaram valores intermediários em relação a esses aspectos.

Esses resultados demonstram que diferentes adátomos apresentam interações distintas com a superfície do Ca_2N , o que pode ter implicações importantes em aplicações práticas de materiais que envolvam a interação de metais com compostos.

3.1.2 Estrutura de bandas

Analisando a estrutura de bandas desses sistemas, observemos a figura seguinte:

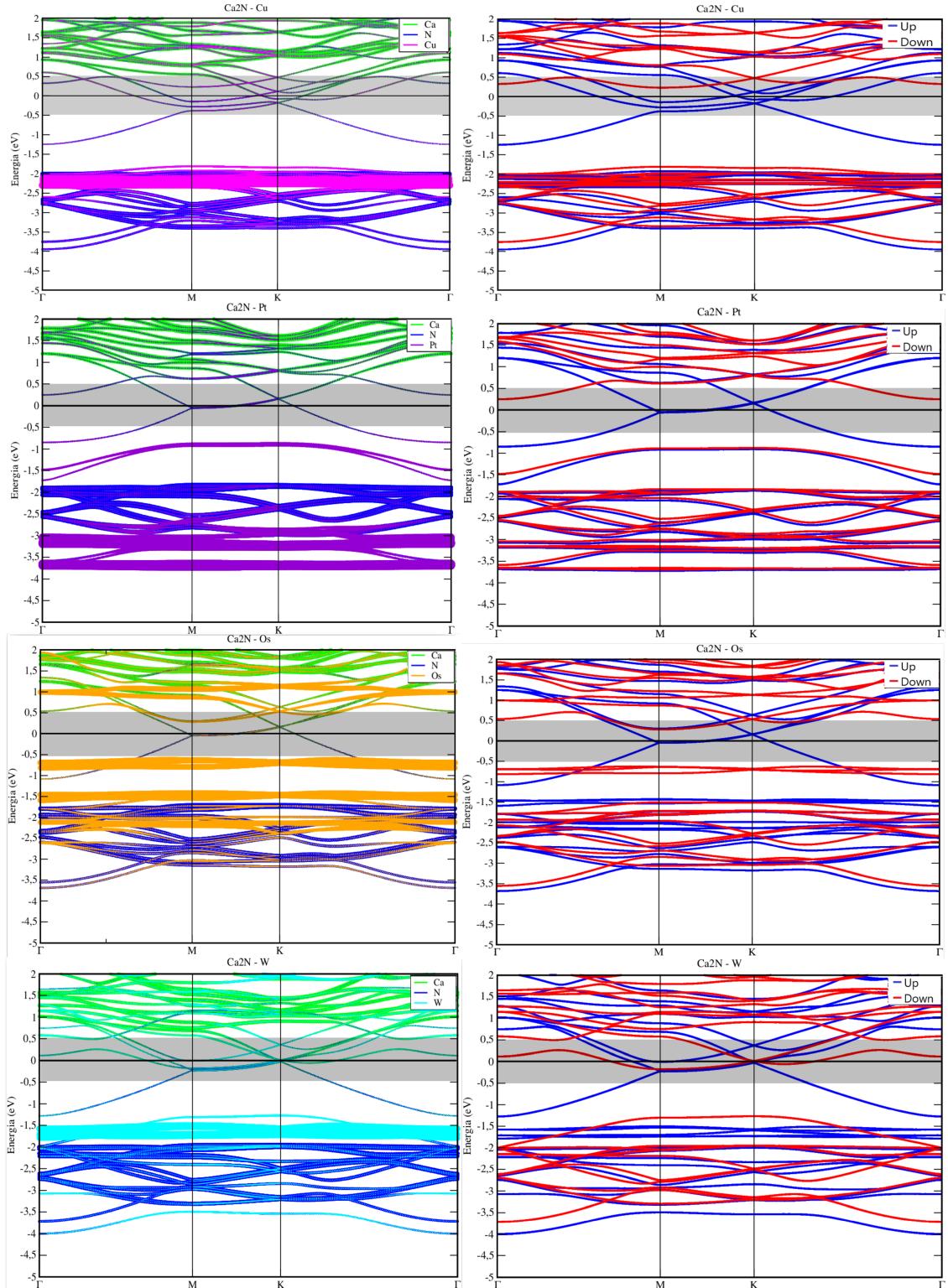


Figura 3.3 – Estrutura de bandas e projeção de spin do Ca_2N e suas adsorções.

A adsorção de diferentes adátomos em uma superfície de Ca_2N revelaram algumas diferenças significativas em relação às estruturas de bandas e às interações dos adátomos com os átomos de Ca e N da superfície. No caso da adsorção de Cu , a estrutura de bandas apresentou semelhanças com a estrutura do Ca_2N dopado em Au , com bandas do tipo Kagome e uma hibridização $Ca - Cu$ proeminente no trecho **M-K**, as bandas flats do adátono estão mais ligeiramente próxima do nível de Fermi, em -2eV e acima dos estados do nitrogênio.

A adsorção de Pt também apresentou bandas do tipo Kagome, com uma hibridização $Ca - Pt$ proeminente no trecho **M-K**, as bandas flats do adátono estão mais ligeiramente próxima do nível de Fermi e acima dos estados de N , localizadas entre -3.0eV e -3.5eV, não tanto quanto o adátono de Cu , também apresentou bandas quase parabólica no $\Gamma - M$ e $K - \Gamma$ entre -1,00eV e -1,75eV providas do adátono de Pt .

Já a adsorção de Os apresentou diferenças significativas em relação às bandas do Ca_2N dopado em Au , com bandas do tipo flat próximas do nível de Fermi entre -0,5eV e -1,5eV, acima dos estados de N e com forte hibridização entre as bandas de Ca e N da superfície com o adátono de Os , porém preservou as bandas caractéristicas no nível de Fermi.

Finalmente, a adsorção de W apresentou diferença com a estrutura de bandas do Ca_2N dopado em Au , onde a presença do adátono de W ofuscou as bandas do tipo Kagome e, de todos os sistemas, foi o único a apresentar estados degenerados no nível de Fermi, suas bandas flats estão próximas do nível de Fermi, a -1,5eV, e apresenta uma hibridização forte com Ca e N .

Em todos os casos, a projeção dos spins revelou uma predominância de estados de spin up perto do nível de Fermi, exceto na adsorção do W , onde apresentou estados degenerados.

Em conclusão, a adsorção de Cu e Pt apresentou bandas do tipo Kagome e forte hibridização com Ca e N , enquanto a adsorção de Os apresentou diferenças significativas, com bandas flats próximas do nível de Fermi e forte hibridização entre as bandas de Ca e N da superfície com o adátono de Os . A adsorção de W apresentou diferenças significativas como o Os e foi a única a apresentar estados degenerados no nível de Fermi. A predominância de estados de spin up perto do nível de Fermi foi observada em todos os casos, onde podemos entender que a adsorção de alguns metais no padrão trigonal de Kagome, induz transições de metal para meio-metal no Ca_2N , e outros como a adsorção do W induz bandas Kagome degeneradas.

3.1.3 PDOS e densidade parcial de carga

A análise da PDOS dos sistemas estudados permite obter informações importantes sobre a contribuição das espécies atômicas e dos elétrons aniónicos para a densidade eletrônica total do sistema

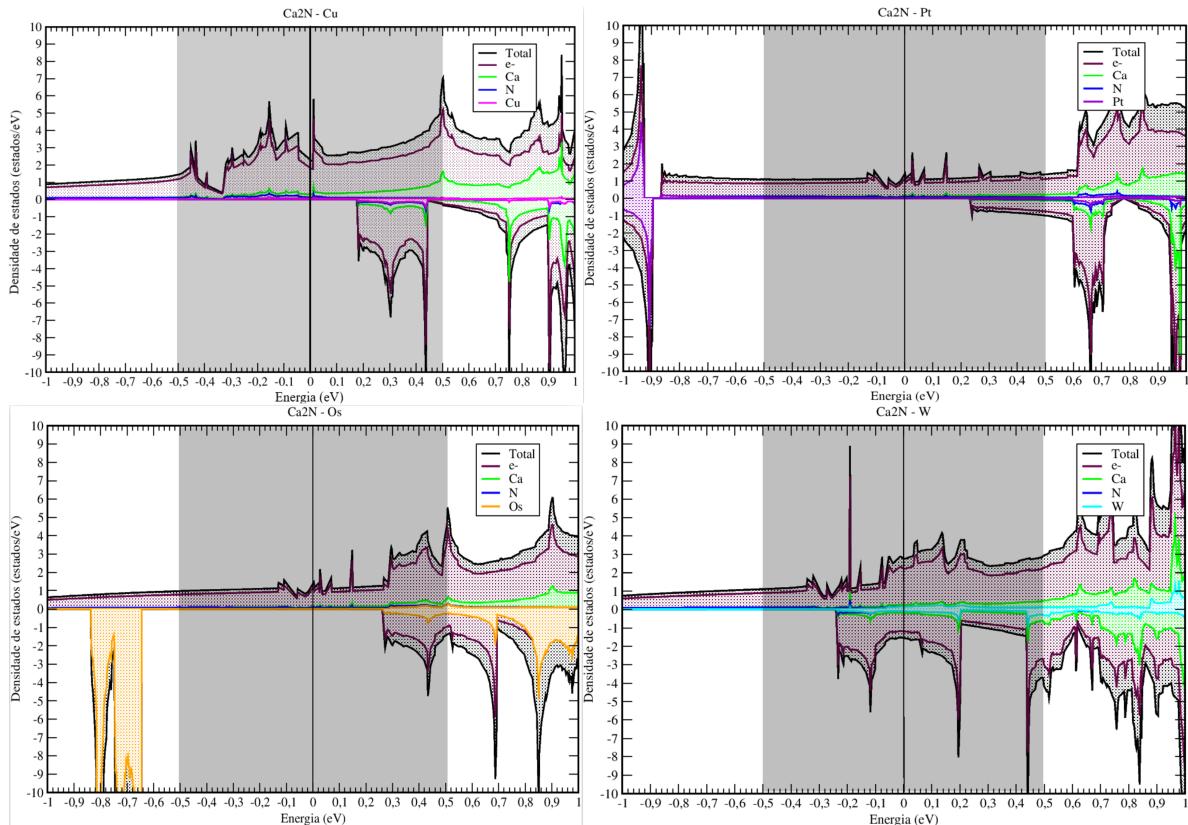


Figura 3.4 – Densidade de estados Projetada do Ca_2N e suas adsorções.

No caso do Cu , apesar da dopagem, a contribuição é contra intuitiva, já que os estados próximos ao nível de Fermi são ocupados pelos elétrons aniónicos (em marrom). A contribuição das espécies atômicas nessa região é fraca em comparação aos elétrons aniónicos.

Em relação ao Pt , podemos observar que a dopagem resultou também em baixa contribuição das espécies atômicas em torno do nível de Fermi, com uma projeção menor dos elétrons aniónicos em relação ao Cu .

No caso do Os , a dopagem resultou em uma grande contribuição do átomo de Os para os canais de spin *down*, mas a contribuição majoritária ainda é dos elétrons aniónicos. Os estados próximos ao nível de Fermi estão sendo ocupados pelos elétrons aniónicos polarizados em um canal de spin *up*.

Por fim, no caso do W , há uma contribuição significativa do átomo de W , que é majoritariamente polarizada em um canal de spin *down* na proximidade do nível de

Fermi, juntamente com uma certa contribuição dos elétrons aniónicos. A contribuição dos elétrons aniónicos é forte como o sistema do *Cu*.

Em suma, nos sistemas com adsorção de *Cu*, *Pt*, *Os* e *W*, foi possível observar diferentes comportamentos na contribuição das espécies atômicas e dos elétrons aniónicos em torno do nível de Fermi. Em geral, os sistemas apresentaram baixa contribuição das espécies atômicas na região do nível de Fermi, com destaque para o sistema dopado com *Os*, onde a contribuição do átomo de *Os* é significativa. Em contrapartida, a contribuição dos elétrons aniónicos foi forte em todos os sistemas, especialmente nas regiões próximas ao nível de Fermi. Todos os sistemas apresentaram uma transição metal para meio-metal com excessão do *W* que manteve características de metal.

Analizando a densidade parcial de carga na região hachurada de ± 0.5 eV, podemos observar a densidade de carga respectiva deste intervalo:

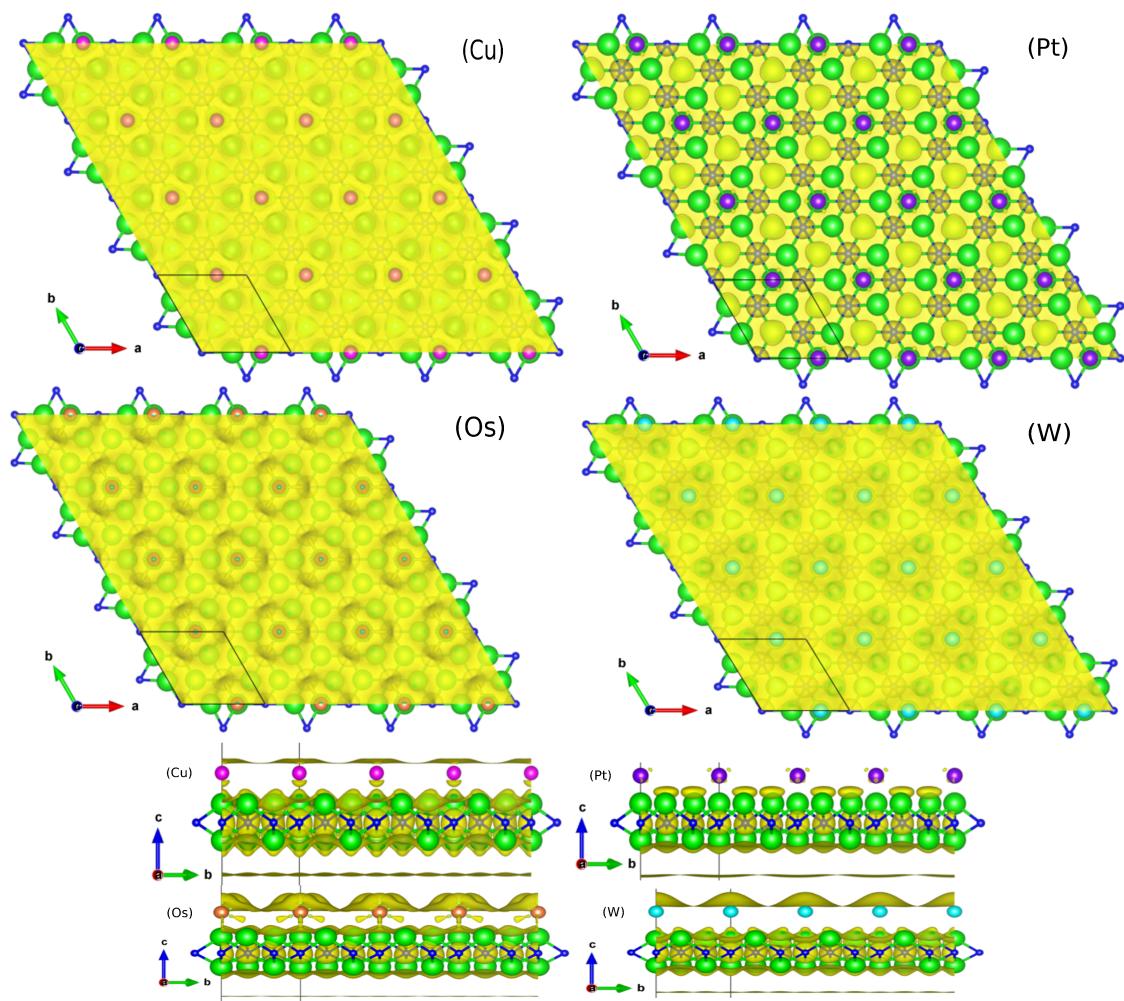


Figura 3.5 – Densidade parcial de carga em torno de ± 0.5 eV do Ca_2N + adátomos.

Nas adsorções de *Cu*, *Pt*, *Os* e *W*, há uma preservação das cargas localizadas na superfície do sistema, com os elétrons próximos ao nível de Fermi localizados na superfície para *Cu* e *Pt*, e também no adátnomo de *Os* e *W*, conforme evidenciado pela densidade de

estados. A densidade de carga nos átomos de *Ca* e *N* é observada devido à hibridização das bandas próximas ao nível de Fermi em todos os sistemas. A função trabalho dos sistemas é de 3,50 eV para *Cu*, 4,06 eV para *Pt*, 4,34 eV para *Os* e 3,38 eV para *W*.

3.1.4 Transferência de carga (Δ_ρ e $\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$)

Analizando a transferência de cargas do sistema podemos identificar as regiões onde há um acúmulo ou deficiência de carga, bem como as mudanças na densidade eletrônica, em nossos sistemas observamos a seguinte figura.

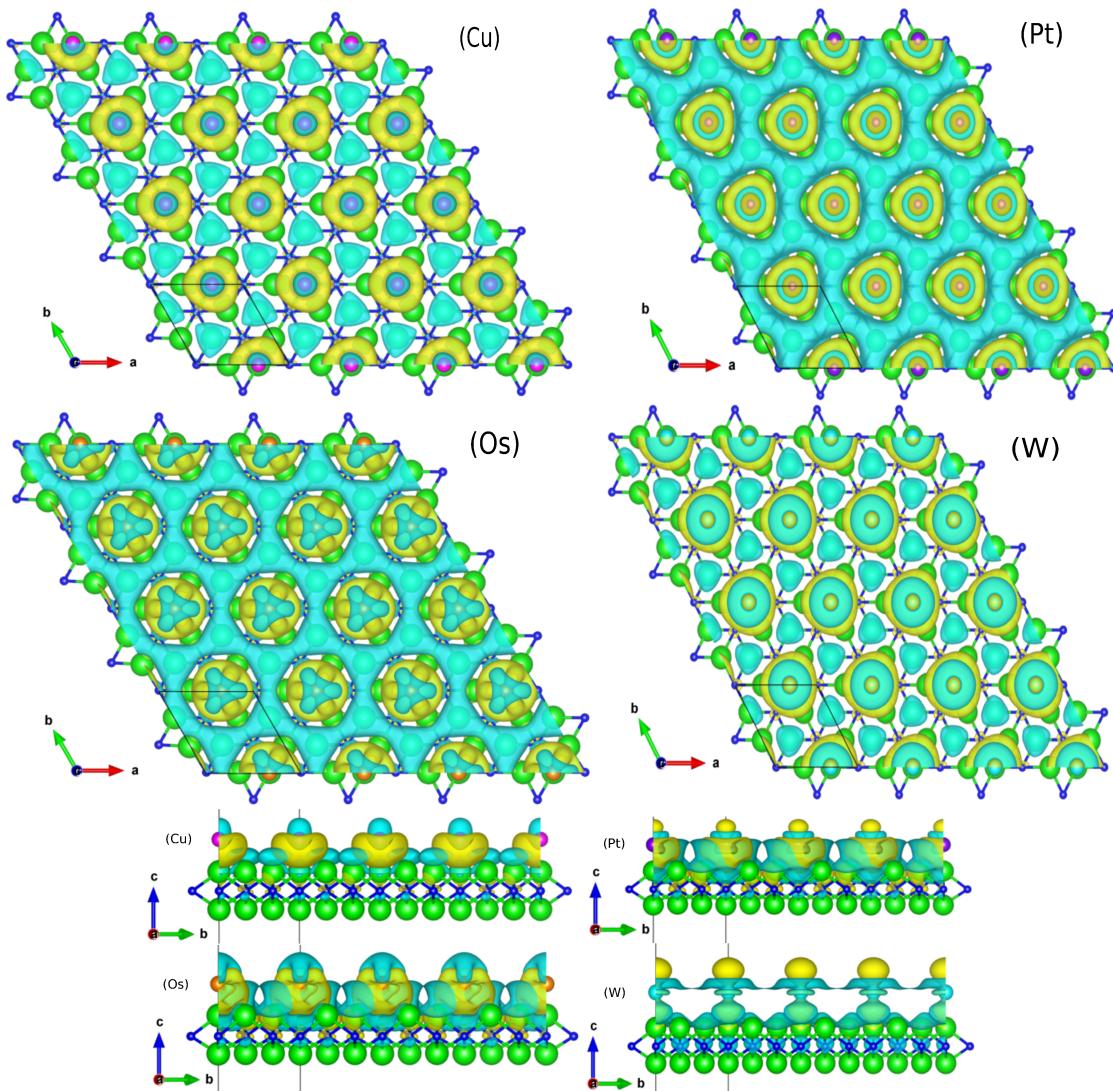


Figura 3.6 – Transferência de cargas(Δ_ρ) do $Ca_2N +$ adátomos.

Observa-se que, nos sistemas estudados, que há uma variação na densidade de carga em diferentes regiões da superfície, indicando uma transferência de elétrons entre os átomos do sistema. As regiões com um balanço positivo na densidade de carga indicam uma transferência líquida de elétrons para o adátomo, enquanto as regiões com um balanço

negativo indicam uma perda líquida de elétrons da superfície. Essas transferências de elétrons podem ser quantificadas através da análise de carga de Bader, que nos permite determinar a carga total em cada átomo do sistema. A transferência líquida de elétrons normalizada pela área pode ser usada como uma medida da eficácia da adsorção de cada átomo na superfície, uma vez que quanto maior a transferência de carga, maior é a interação entre o átomo adsorvido e a superfície.

No caso da adsorção de Cu, foi observada uma transferência de $0.87e^-$ para o adátono de Cu, com uma densidade de carga de $2,46 \cdot 10^{14}e^-/cm^2$. Já na adsorção de Pt, foi observada uma transferência de $1.33e^-$ para o adátono de Pt, com uma densidade de carga de $3,76 \cdot 10^{14}e^-/cm^2$. Na adsorção de Os, a transferência de carga para o adátono de Os foi de $1.25e^-$, com uma densidade de carga de $3,53 \cdot 10^{14}e^-/cm^2$. E, por fim, na adsorção de W, a transferência de carga para o adátono de W foi de $0.92e^-$, com uma densidade de carga de $2,60 \cdot 10^{14}e^-/cm^2$.

Nota-se que, em todos os casos, houve uma transferência significativa de carga para os adátomos, indicando uma interação forte entre o átomo adsorvido e a superfície metálica. É interessante notar as diferenças nas transferências de carga e densidades de carga entre os diferentes adátomos estudados. Essas diferenças podem ser atribuídas às propriedades químicas e estruturais únicas de cada adátono adsorvido, como por exemplo, sua eletronegatividade.

Estudar o delta rho de spin ($\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$) de um sistema pode fornecer informações sobre a distribuição de densidade eletrônica associada aos spins dos elétrons em um sistema. Podemos obter informações sobre a polarização de spin, que é a medida da separação dos elétrons de spin *up* ou *down*. Também podemos analisar a interação entre elétrons e átomos em um sistema, o que pode ser útil para entender reações químicas e propriedades de materiais. A análise também pode ser usada para estudar a relação entre a estrutura eletrônica e as propriedades magnéticas de materiais, como a magnetização e a anisotropia magnética.

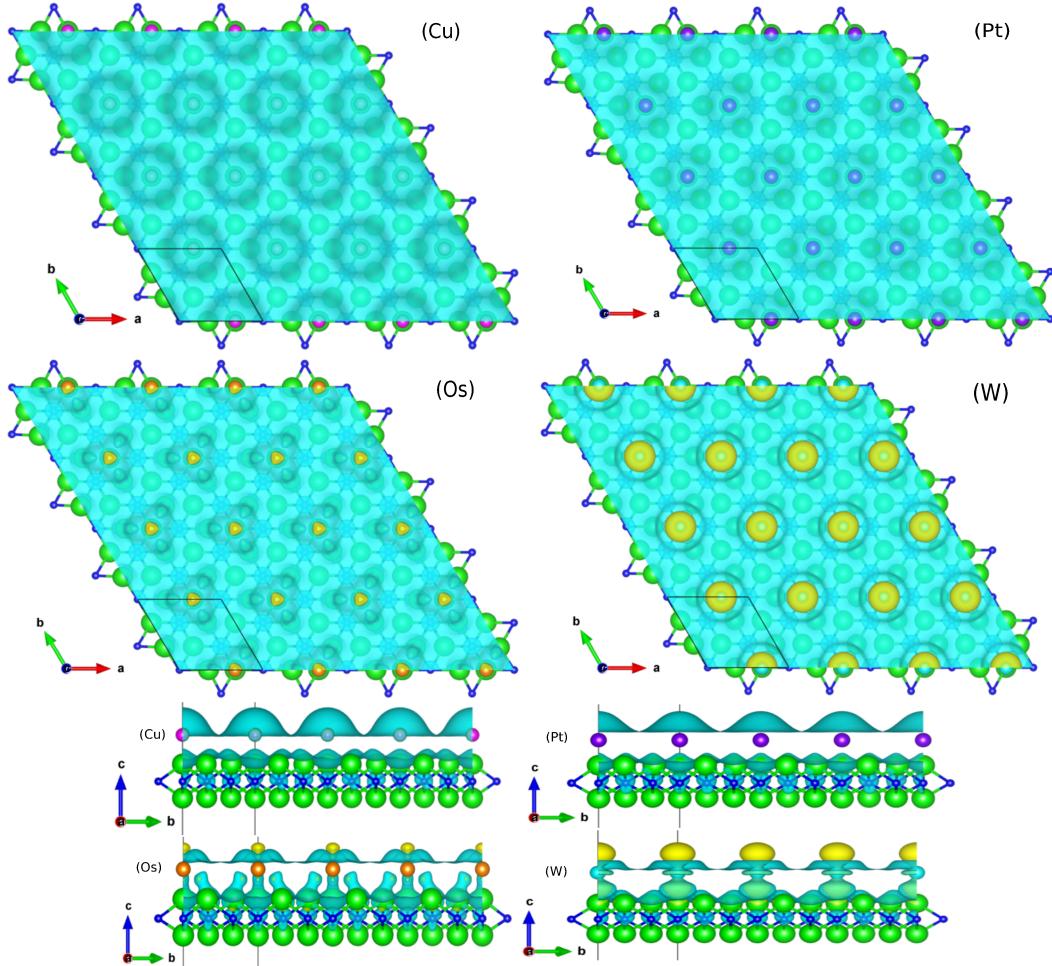


Figura 3.7 – Polarização da densidade eletrônica($\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$) no Ca_2N + adátomos.

Os resultados obtidos nos estudos de adsorção de Cu, Pt, Os e W apresentam informações importantes sobre a polarização dos elétrons e magnetização líquida desses sistemas. Observou-se que a região demarcada em azul no $\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$ coincidiu com a região onde se encontram os elétrons aniónicos na superfície do material, o que indica uma polarização desses elétrons com a presença do adátono. Tem-se também que, a análise das estruturas de bandas e PDOS mostrou-se condizente com os resultados obtidos.

No caso da adsorção de Cu, a magnetização líquida por supercélula foi de $2.10 \mu_B$, enquanto que para Pt, foi de $1.10 \mu_B$. Em relação ao Os, verificou-se uma magnetização líquida de $3.08 \mu_B$ por supercélula e, por fim, a adsorção de W apresentou a maior magnetização líquida, com $5.39 \mu_B$ por supercélula. Esses resultados indicam que diferentes metais apresentam diferentes respostas quando submetidos ao mesmo processo de adsorção e que a análise detalhada das propriedades eletrônicas desses sistemas pode levar a compreensão do seu comportamento magnético.

3.2 Ca_2N - OXIDAÇÃO, FLUORAÇÃO E HIDROGENAÇÃO

Assim como visto na seção 3.1, também é necessário estudar, usando os mesmos métodos dos sítios mais estáveis, para então observar os fenômenos em questão, neste caso, iremos simular uma célula 1x1x1 de Ca_2N monocamada, onde novamente avaliaremos as fases F1, F2, F3 e após isto, iremos usar o sítio mais estável e aplicaremos uma perturbação no ângulo γ de rede para observar se há alguma possível fase $F\gamma$ que emerge no sistema.

Em suma, utilizaremos o Ca_2N em sua fase de monocamada, cuja célula unitária possui vetores de rede com magnitude igual à $a=b=3.6\text{\AA}$, $c=19.0\text{\AA}$ onde $\gamma = 120^\circ$ e $\alpha = \beta = 90^\circ$. Referente à superfície, distancia-se 3.30\AA inicialmente os átomos de O , F e H , e depois em ambas as faces do Ca_2N . Primeiramente serão analisados os efeitos parciais da fluoração, oxidação e hidrogenação.

O resultado da análise dos sítios estudados são:

ΔE	F	H	O
F1	<i>0.4100 eV</i>	<i>0.3521 eV</i>	<i>1.2616 eV</i>
F2	—	—	<i>0.7671 eV</i>
F3	<i>2.0753 eV</i>	<i>1.660 eV</i>	<i>4.2076 eV</i>
Fγ	<i>0.0001 eV</i>	<i>0.002 eV</i>	—

Tabela 3.2 – Sítios de adsorção de adátomos não metálicos.

Como visto, o sítio onde temos o cálcio inferior ($F2$), é o mais estável para ocorrer a fluoração do Ca_2N , contendo uma meta estabilidade em $F\gamma$, assim como a hidrogenação, já a oxidação, foi observado inicialmente uma preferência para a fase $F2$, porém ao causar uma pequena perturbação em γ (0.1°), houve uma preferência para sua fase $F\gamma$, onde inclusive foi observado uma transição de estrutura do cristal na oxidação parcial. Estes dados estão condizentes com trabalhos publicados [58, 59] .

3.2.1 Relaxação da estrutura

Investigou-se a primeiramente, a interação em diferentes processos, oxidando, fluorando e hidrogenando parcialmente a superfície do composto Ca_2N no sítio F2 e $F\gamma$. Observou-se que, após a relaxação da estrutura, todos os adátomos se aproximaram da superfície, diminuindo a distância entre eles e o composto. As ligações $Ca - N$ também variaram para cada adátono.

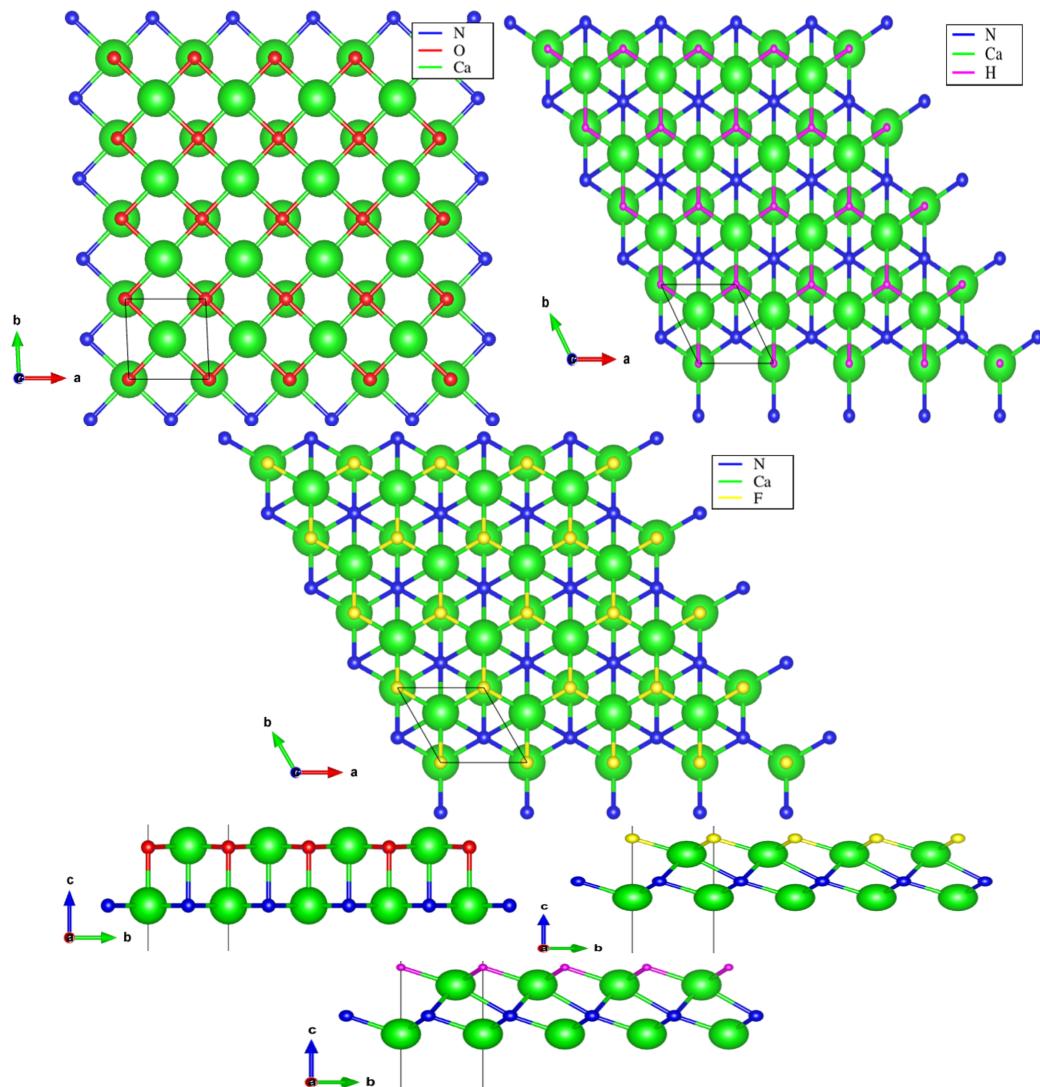


Figura 3.8 – Visão superficial e lateral do Ca_2N parcialmente oxidado, fluorado e hidrogenado .

Após a relaxação da estrutura do oxigênio em sua fase F2, foi realizada uma nova relaxação com uma pequena perturbação em um dos vetores de rede. Isso resultou na observação de duas fases metaestáveis, com a fase mais estável sendo a F_{γ} . Também ocorreu uma transição estrutural, com a célula unitária mudando de hexagonal para tetragonal. A célula unitária possui dimensões de $a = b = 3,34\text{\AA}$, $c = 19,23\text{\AA}$, ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$, e $\gamma = 92,64^\circ$. As ligações $Ca - N$ variam de $2,31\text{\AA}$ a $2,49\text{\AA}$, enquanto as ligações $Ca - O$ variam de $2,31\text{\AA}$ a $2,42\text{\AA}$. A energia de adsorção do oxigênio é de $-8,78\text{ eV/O}$.

Em relação ao flúor, após a relaxação da estrutura em sua fase F2, foi observado que os átomos de flúor se aproximaram da superfície do Ca_2N , formando uma rede de hexágonos com os átomos de cálcio. As ligações $Ca - F$ têm comprimento de $2,31\text{\AA}$, enquanto as ligações $Ca - N$ variam de $2,31\text{\AA}$ a $2,64\text{\AA}$. A energia de adsorção do flúor é de $-7,36\text{ eV/F}$.

Já o hidrogênio, após a relaxação da estrutura em sua fase F2, os átomos de hidrogênio se aproximaram da superfície do Ca_2N , formando uma rede de hexágonos com os átomos de cálcio. As ligações $Ca - H$ têm comprimento de $2,30\text{\AA}$, enquanto as ligações $Ca - N$ variam de $2,31\text{\AA}$ a $2,63\text{\AA}$. A energia de adsorção do hidrogênio é de $-3,14\text{ eV/H}$.

Os resultados das relaxações estruturais de oxigênio, flúor e hidrogênio em Ca_2N apresentam algumas diferenças. Enquanto a relaxação do oxigênio resultou em duas fases metaestáveis, com a fase mais estável sendo a F_{γ} , a relaxação do flúor e hidrogênio não mostrou a formação de fases metaestáveis. As ligações $Ca - F$ e $Ca - H$ têm comprimentos semelhantes, de $2,31\text{\AA}$ e $2,30\text{\AA}$, respectivamente, enquanto as ligações $Ca - N$ variam em comprimento para os três elementos. Por fim, a energia de adsorção de oxigênio ($-8,79\text{ eV/O}$) é maior do que a do flúor ($-7,36\text{ eV/F}$) e hidrogênio ($-3,14\text{ eV/H}$), indicando que o oxigênio é mais fortemente adsorvido na superfície de Ca_2N do que os outros dois elementos.

Em conclusão, as simulações mostraram que o oxigênio, flúor e hidrogênio têm diferentes comportamentos ao interagir com a superfície do Ca_2N . Enquanto o oxigênio forma duas fases metaestáveis, a rede de hexágonos formada pelo flúor e hidrogênio é semelhante. No entanto, a energia de adsorção e as ligações variam entre eles.

Também investigou-se, a interação em diferentes processos, oxidando, fluorando e hidrogenando totalmente à superfície do composto Ca_2N nos sítios F2. Observou-se que, após a relaxação da estrutura, todos os adátomos se aproximaram da superfície como no processo parcial, diminuindo a distância entre eles e o composto. As ligações Ca - N também variaram para cada adátomo.

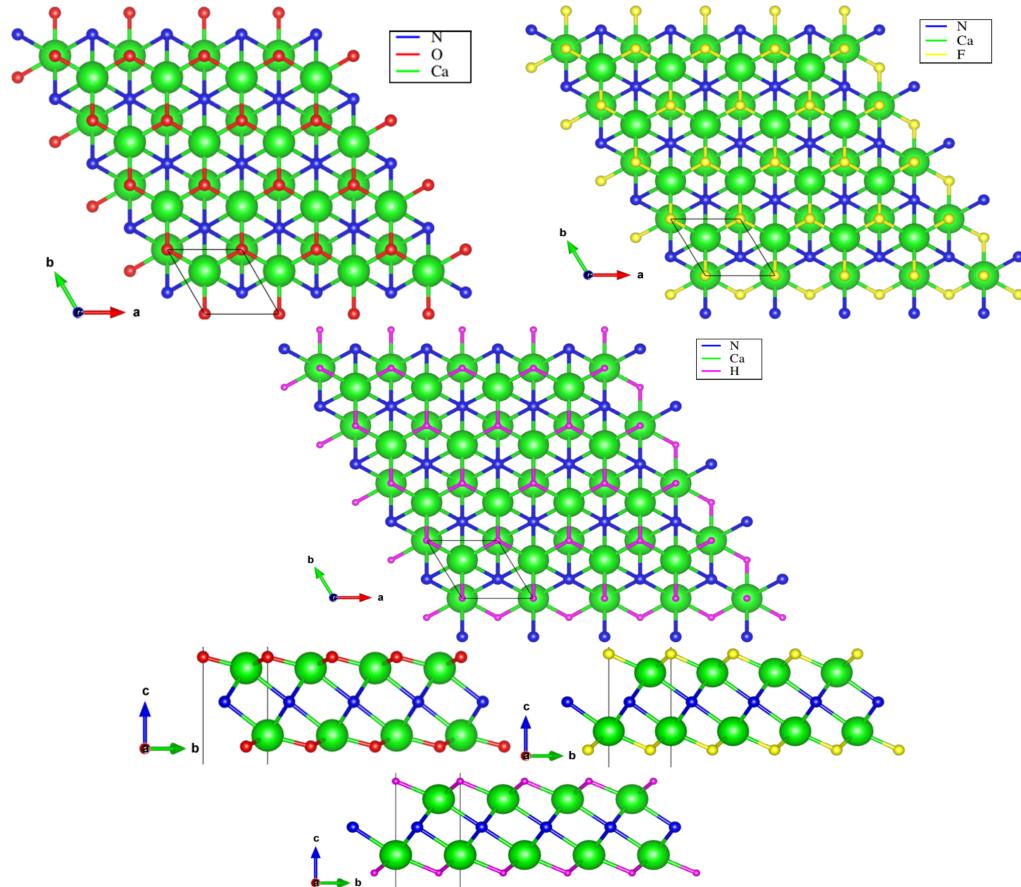


Figura 3.9 – Visão superficial e lateral do Ca_2N totalmente oxidado, fluorado e hidrogenado.

Na oxidação parcial, observou-se uma transição de fase na estrutura do material após a relaxação na fase F_γ . No entanto, na oxidação total, a estrutura hexagonal do sistema foi preservada, com os átomos de oxigênio se aproximando da superfície do Ca_2N e formando uma rede de hexágonos com os átomos de cálcio. As ligações $Ca - O$ têm comprimento de 2,15 Å, enquanto as ligações $Ca - N$ variam de 2,15 Å a 2,64 Å. A energia de adsorção do oxigênio é de -5,31 eV/O.

Na fluoração total, os átomos de flúor se aproximaram da superfície do Ca_2N , formando uma rede de hexágonos com os átomos de cálcio. Na fluoração total, essa estrutura hexagonal foi preservada, com as ligações $Ca - F$ tendo comprimento de 2,26 Å e as ligações $Ca - N$ variando de 2,26 Å a 2,56 Å. A energia de adsorção do flúor é de -6,60 eV/F.

Na hidrogenação total, os átomos de hidrogênio se aproximaram da superfície do Ca_2N , formando uma rede de hexágonos com os átomos de cálcio. Na hidrogenação total, a estrutura hexagonal do sistema foi preservada, com as ligações $Ca - H$ tendo comprimento de 2,26Å e as ligações $Ca - N$ variando de 2,26Å a 2,53Å. A energia de adsorção do hidrogênio é de -2,37 eV/H.

Em suma, observou-se que nas três diferentes reações - oxidação total, fluoração total e hidrogenação total - o material Ca_2N apresentou uma estrutura hexagonal preservada após a relaxação na fase totalmente reagida. Em todas as reações, os átomos se aproximaram da superfície do material formando uma rede de hexágonos com os átomos de cálcio. As ligações $Ca - X$ (onde X é O, F ou H) tiveram comprimentos diferentes, mas sempre na faixa de 2,15Å a 2,64Å. Além disso, a energia de adsorção variou para cada reação, com valores de -5,31 eV/O para a oxidação, -6,60 eV/F para a fluoração e -2,37 eV/H para a hidrogenação. Essas informações indicam a capacidade do Ca_2N de interagir com diferentes tipos de átomos.

3.2.2 Estrutura de bandas

Em sequência, analisando a estrutura de bandas dos sistemas parcialmente oxidados, fluorados e hidrogênados, obtemos a seguinte figura:

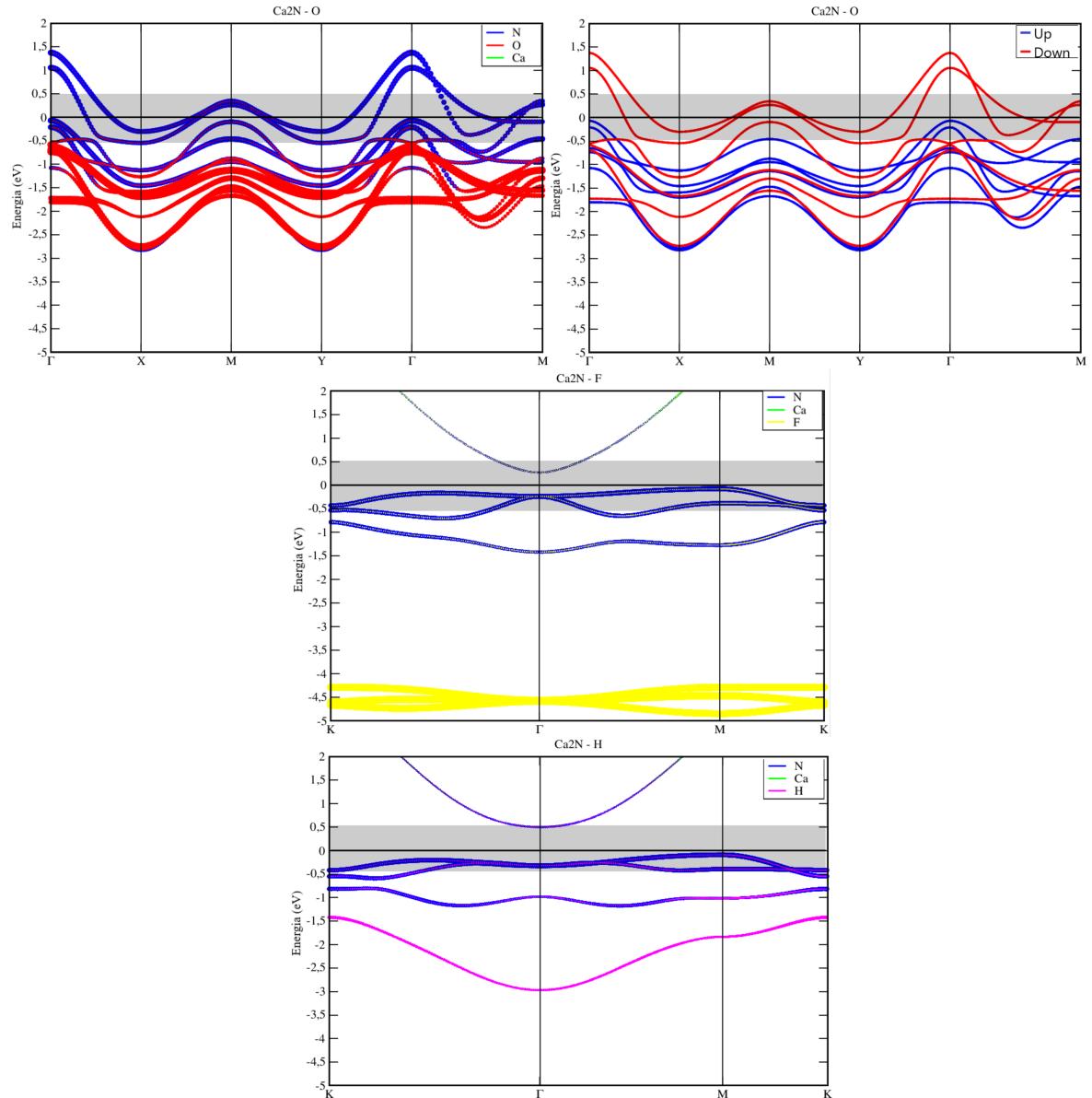


Figura 3.10 – Estrutura de bandas do Ca_2N parcialmente oxidado, fluorado e hidrogenado.

Os três sistemas estudados (parcialmente oxidado, parcialmente fluorado e parcialmente hidrogenado) apresentam comportamentos eletrônicos distintos. No sistema parcialmente oxidado, há bandas parabólicas preenchendo o nível de Fermi, com comportamento de elétrons quase livres, sendo as bandas de origem do nitrogênio. A projeção dos spins indica um comportamento de meio-metal próximo ao nível de Fermi.

Já no sistema parcialmente fluorado, não apresenta magnetismo, a ausência de

projeção dos átomos de cálcio indica uma forte influência do nitrogênio próximo ao nível de Fermi, com uma fraca hibridização com o flúor, que apresenta bandas a -4.5 eV abaixo do nível de Fermi. Há um gap de 0.3 eV e bandas parabólicas acima do nível de Fermi.

No sistema parcialmente hidrogenado,também não apresenta magnetismo, a ausência de projeção dos átomos de cálcio indica uma forte influência do nitrogênio próximo ao nível de Fermi, com uma fraca hibridização com o hidrogênio, que apresenta bandas a -1.5 eV abaixo do nível de Fermi. Há um gap de 0.6 eV e bandas parabólicas acima do nível de Fermi.

Em conclusão, os resultados indicam que as diferentes substituições nos sistemas de Ca_2N causam variações significativas no comportamento eletrônico e estrutura dos materiais. As projeções dos spins sugerem a possibilidade de se obter materiais half-metal por meio da oxidação parcial do sistema, o que pode ter implicações importantes para aplicações em spintrônica. Os sistemas parcialmente fluorado e parcialmente hidrogenado apresentam forte influência do nitrogênio próximo ao nível de Fermi, indicando sua importância na determinação do comportamento eletrônico desses materiais.

Também foi analisado a estrutura de bandas dos sistemas totalmente oxidados, fluorados e hidrogênados, onde obtemos a seguinte figura:

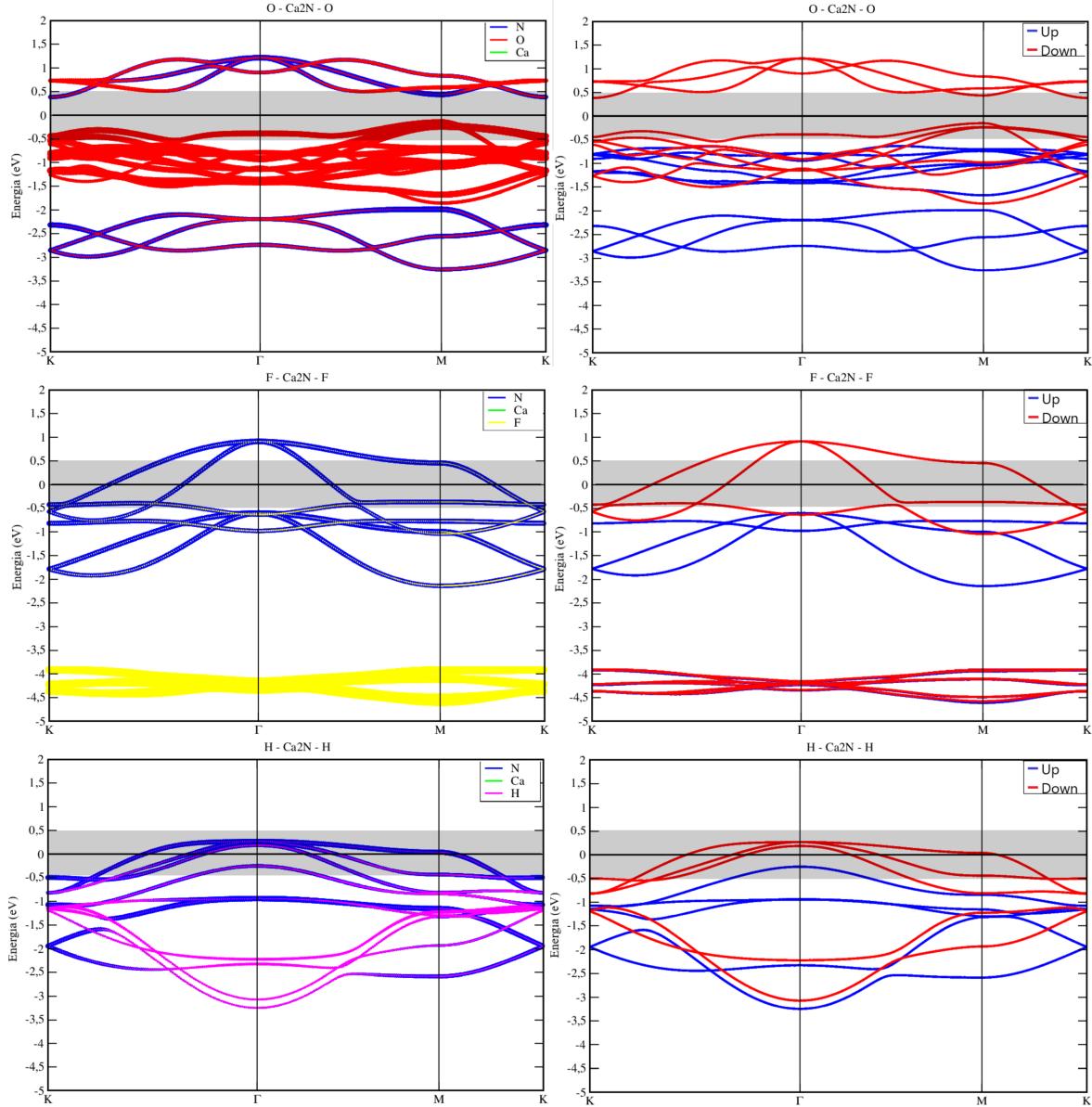


Figura 3.11 – Estrutura de bandas do Ca_2N totalmente oxidado, fluorado e hidrogenado.

No sistema totalmente oxidado, a contribuição eletrônica é majoritariamente do nitrogênio e oxigênio no nível de Fermi, com bandas parabólicas acima do nível de Fermi e um gap de 0,54 eV, sendo um semicondutor.

Já no sistema totalmente fluorado e totalmente hidrogenado, não há gap, apresentando um comportamento de meio-metal. No entanto, há uma forte projeção do nitrogênio próximo ao nível de Fermi, estando fracamente hibridizadas com flúor ou hidrogênio. As bandas do cálcio estão localizadas em altas energias, acima de 2,00 eV em todos sistemas, e há uma preservação das bandas parabólicas em todos os sistemas. A análise de projeção dos spins indica um comportamento de meio-metal próximo ao nível de Fermi nos sistemas

com F e H , com estados ocupados por apenas um canal de spin.

Em conclusão, a análise dos sistemas totalmente oxidado, fluorado e hidrogenado apresentou resultados significativos sobre as propriedades eletrônicas e de spin do material. Os sistemas apresentam comportamentos diferentes, sendo o parcialmente oxidado um semicondutor com um gap de 0,54 eV e os outros dois sistemas comportamentos de meio-metal sem gap. Nota-se também, a forte projeção do nitrogênio próximo ao nível de Fermi, a preservação das bandas parabólicas e a localização das bandas do cálcio em altas energias são características compartilhadas pelos três sistemas.

3.2.3 PDOS e densidade parcial de carga

Analizando primeiramente a PDOS dos sistemas parcialmente oxidados, fluorados e hidrogenados, podemos compreender a contribuição das espécies atômicas e dos elétrons aniónicos.

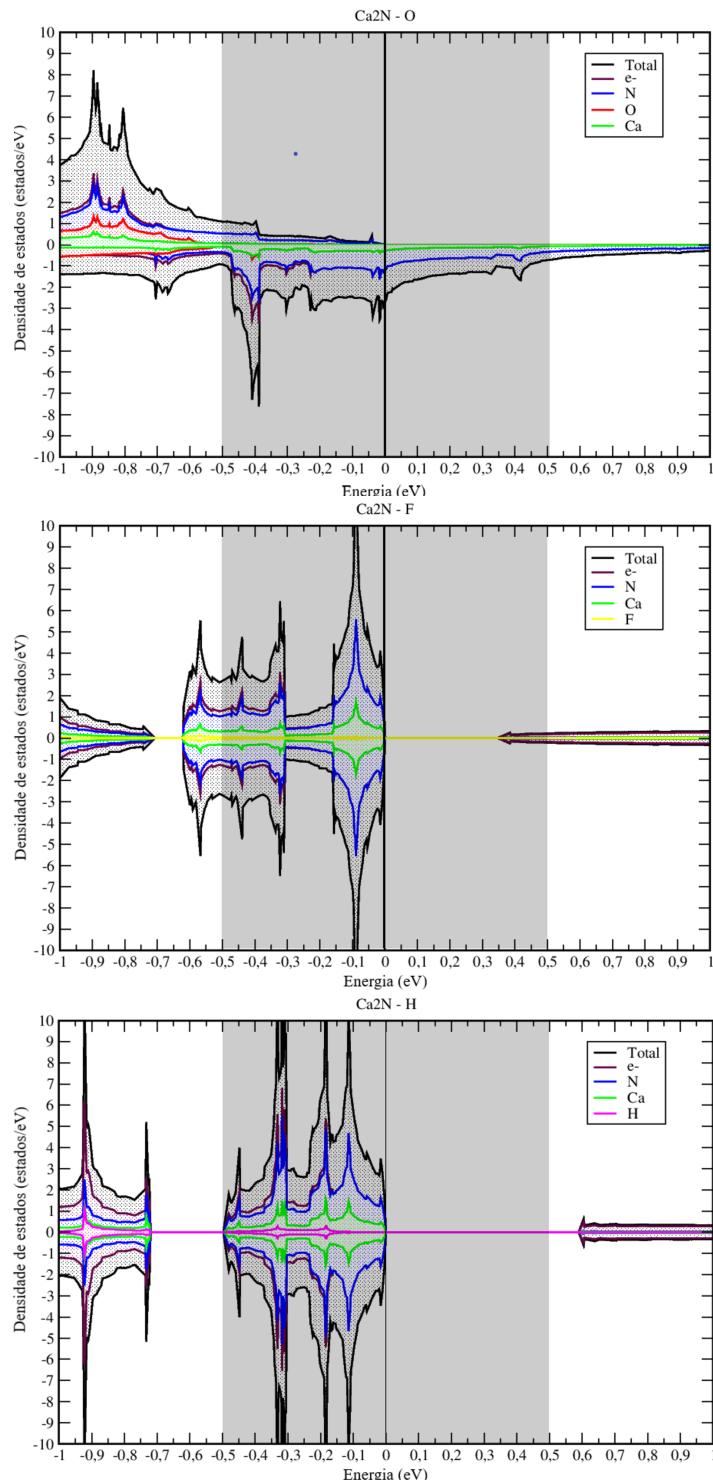


Figura 3.12 – Densidade de estados Projetada do Ca_2N parcialmente oxidado, fluorado e hidrogenado.

Após a oxidação parcial do sistema, a PDOS revela estados majoritariamente de spin *down* na região perto do nível de Fermi, com a contribuição de uma mistura entre os átomos de *N* e os elétrons aniónicos, um comportamento de meio-metal.

Já na PDOS após a fluoração parcial, há uma fraca projeção dos átomos de *Ca*, resultando em forte influência do *N* próximo ao nível de Fermi, com uma fraca hibridização com *F* e bandas do *F* abaixo do nível de Fermi. A simetria da PDOS indica a ausência de magnetismo, e há um *gap* de 0.3 eV com bandas parabólicas acima do nível de Fermi.

Na PDOS após a hidrogenação parcial, também há uma fraca projeção dos átomos de *Ca*, influência forte do *N* próximo ao nível de Fermi, com fraca hibridização com *H* e bandas do *H* abaixo do nível de Fermi. Novamente, a simetria da PDOS indica a ausência de magnetismo, e há um *gap* de 0.6 eV com bandas parabólicas acima do nível de Fermi.

Em suma, a análise da PDOS revela que a oxidação, fluoração e hidrogenação parciais do sistema levam a comportamentos eletrônicos distintos, com diferentes contribuições dos átomos envolvidos. A presença do nitrogênio próximo ao nível de Fermi é uma característica comum em todos os sistemas, indicando sua importância na determinação das propriedades eletrônicas. Além disso, a ausência de magnetismo e a presença de bandas parabólicas acima do nível de Fermi sugerem comportamentos de meio-metal e semi-condutor nos sistemas analisados.

Em sequencia, analisando a PDOS dos sistemas totalmente oxidados, fluorados e hidrogenados, podemos compreender a contribuição das espécies atômicas e dos elétrons aniónicos.

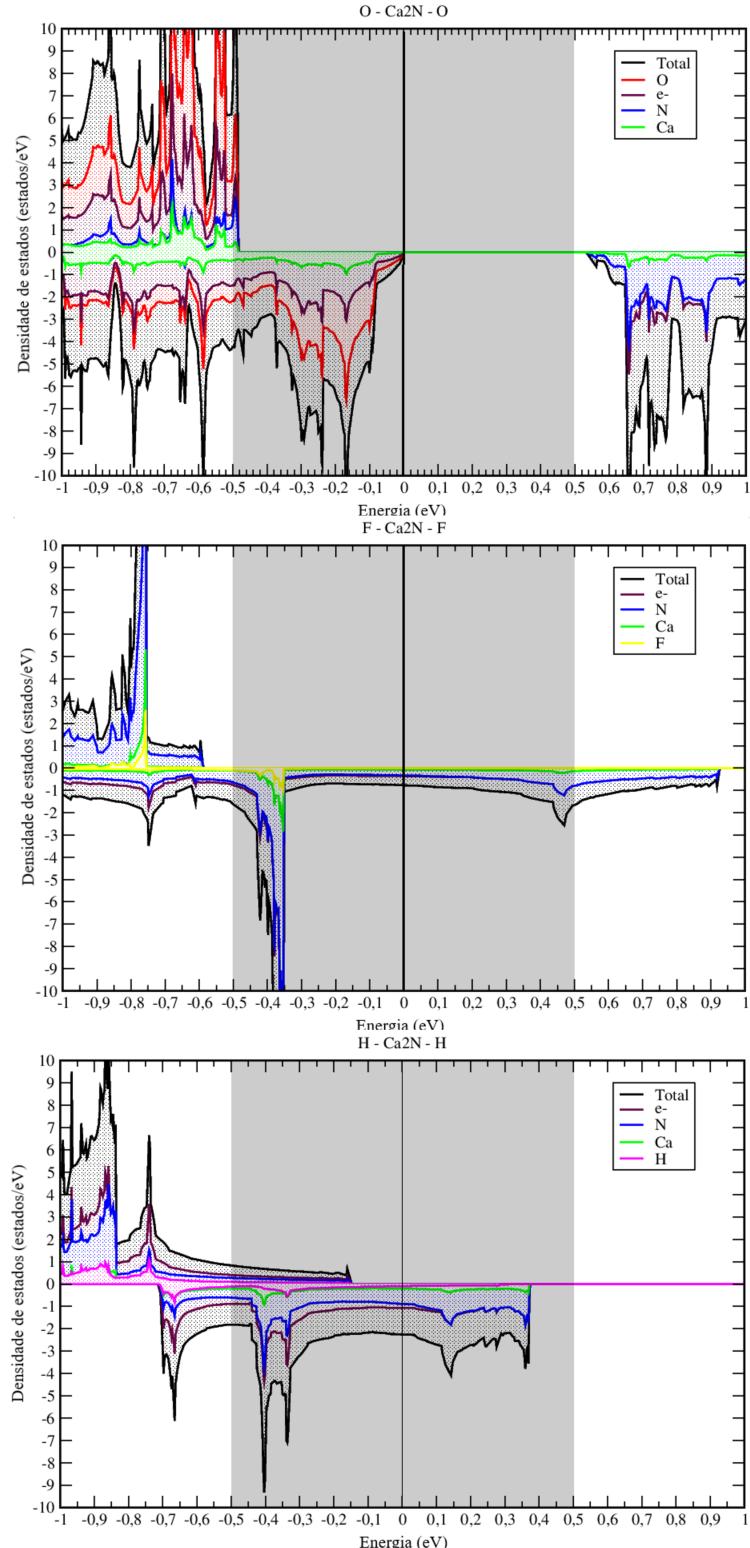


Figura 3.13 – Densidade de estados Projetada do Ca_2N totalmente oxidado, fluorado e hidrogenado.

A partir da análise da densidade de estados parcial (PDOS) dos sistemas totalmente oxidado, fluorado e hidrogenado, é possível verificar diferentes comportamentos eletrônicos. No sistema totalmente oxidado, é observado que há um gap significativamente pequeno, o que caracteriza esse sistema como um semicondutor. Nesse caso, a maior contribuição para a formação do gap ocorre entre -0.5 eV até 0.0 eV, com a presença majoritária de átomos de oxigênio e elétrons aniónicos.

Por outro lado, no sistema totalmente fluorado, a PDOS indica que ele apresenta comportamento de meio-metal, com estados de spin *down* populando o nível de Fermi. A maior contribuição na região próxima ao nível de Fermi ocorre majoritariamente dos átomos de nitrogênio e elétrons aniónicos. Já na PDOS do sistema totalmente hidrogenado, é observado um comportamento semelhante ao sistema fluorado, com estados de spin *down* próximos ao nível de Fermi e uma contribuição majoritária dos átomos de nitrogênio e elétrons aniónicos.

Analizando a densidade parcial de carga na região hachurada de ± 0.5 eV, podemos observar a densidade de carga respectiva deste intervalo, para os sistemas parcialmente oxidados, fluorados e hidrogenados, onde obtemos:

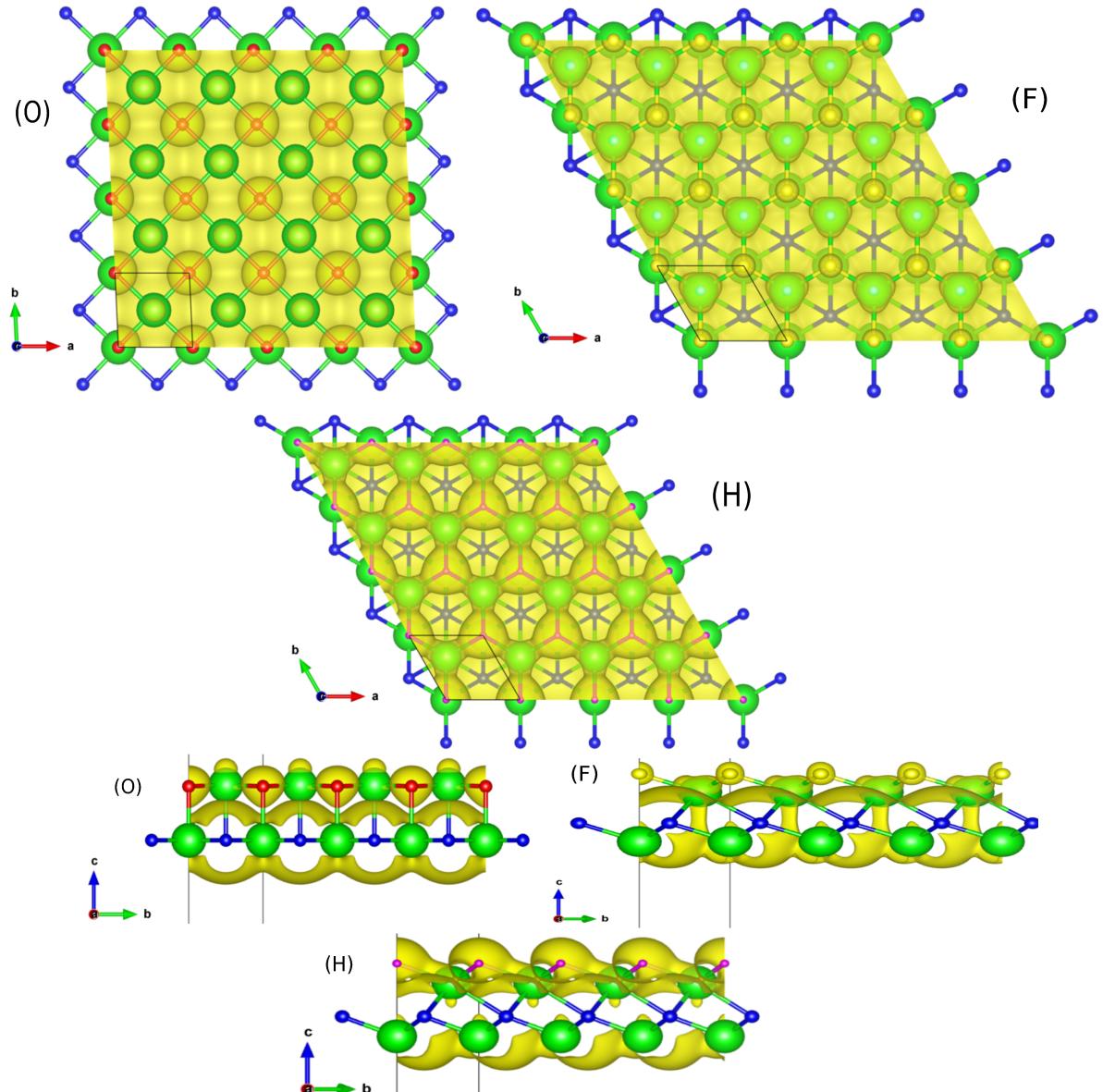


Figura 3.14 – Densidade parcial de carga em torno de ± 0.5 eV do Ca_2N parcialmente oxidado, fluorado e hidrogenado..

No sistema parcialmente oxidado, a maior parte dos elétrons próximos ao nível de Fermi está localizada nos átomos inferiores de N, com uma pequena parcela localizada nos átomos de O. As cargas localizadas na superfície do sistema são preservadas, como evidenciado pelas bandas parabólicas e a contribuição dos elétrons aniónicos observados na PDOS. A função trabalho desses elétrons é de 3.46 eV.

No sistema parcialmente fluorado, a maior parte dos elétrons próximos ao nível de Fermi está localizada no interstício, nos átomos de N. Há também uma pequena presença

nos átomos de F na superfície do material, visto sua fraca hibridização nas bandas próximas do nível de Fermi. A função trabalho desses elétrons é de 5.0370 eV.

No sistema parcialmente hidrogenado, a maior parte dos elétrons próximos ao nível de Fermi está localizada no interstício, nos átomos de N. Há também uma pequena presença nos átomos de H na superfície do material, visto sua fraca hibridização nas bandas próximas do nível de Fermi. A função trabalho desses elétrons é de 4.9804 eV.

Em resumo, os sistemas parcialmente oxidado, parcialmente fluorado e parcialmente hidrogenado apresentam diferenças significativas na densidade parcial de carga, com diferentes distribuições de elétrons próximos ao nível de Fermi e funções trabalho distintas.

Em sequencia, analisando a densidade parcial de carga na região hachurada de ± 0.5 eV, para os sistemas totalmente oxidados, fluorados e hidrogenados, obtemos:

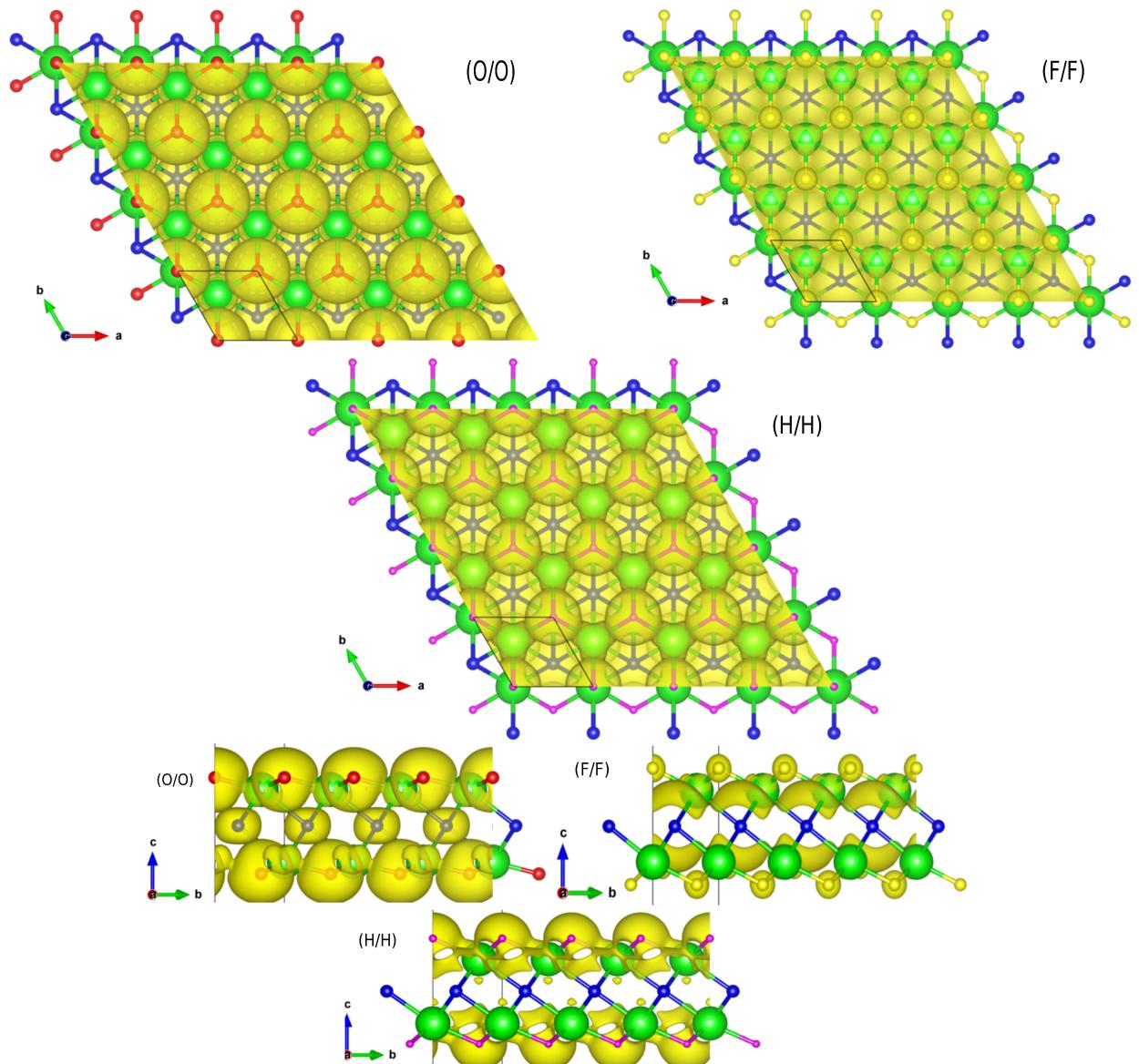


Figura 3.15 – Densidade parcial de carga em torno de ± 0.5 eV do Ca_2N totalmente oxidado, fluorado e hidrogenado.

Com base no estudo da densidade parcial de carga, pode-se observar que a localização dos elétrons nas proximidades do nível de Fermi varia significativamente em sistemas com diferentes graus de oxidação. No sistema totalmente oxidado, os elétrons estão localizados principalmente na superfície dos átomos de oxigênio, com uma pequena parte nos átomos de nitrogênio. Isso sugere que a preservação dos elétrons aniónicos é uma característica importante desse sistema, o que é consistente com sua função trabalho de 5.36 eV, maior que sistema pristine.

Por outro lado, no sistema totalmente fluorado, os elétrons estão localizados no interstício, nos átomos de nitrogênio, com uma presença relativamente pequena nos átomos de flúor na superfície do material. Isso sugere que a hibridização dos átomos de flúor é fraca nas bandas próximas do nível de Fermi. A função trabalho desses elétrons é de 5.6427 eV, um pouco maior do que a do sistema totalmente oxidado.

No sistema totalmente hidrogenado, os elétrons também estão localizados no interstício, nos átomos de nitrogênio, com uma presença intermediária frente aos dois sistemas anteriores nos átomos de hidrogênio na superfície do material. A hibridização dos átomos de hidrogênio também é fraca nas bandas próximas do nível de Fermi. A função trabalho desses elétrons é de 5.4493 eV, um pouco menor do que a do sistema totalmente fluorado.

3.2.4 Transferência de carga (Δ_ρ e $\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$)

Estudando a transferência de carga (Δ_ρ) do sistema parcialmente oxidado, fluorado e hidrogenado, temos:

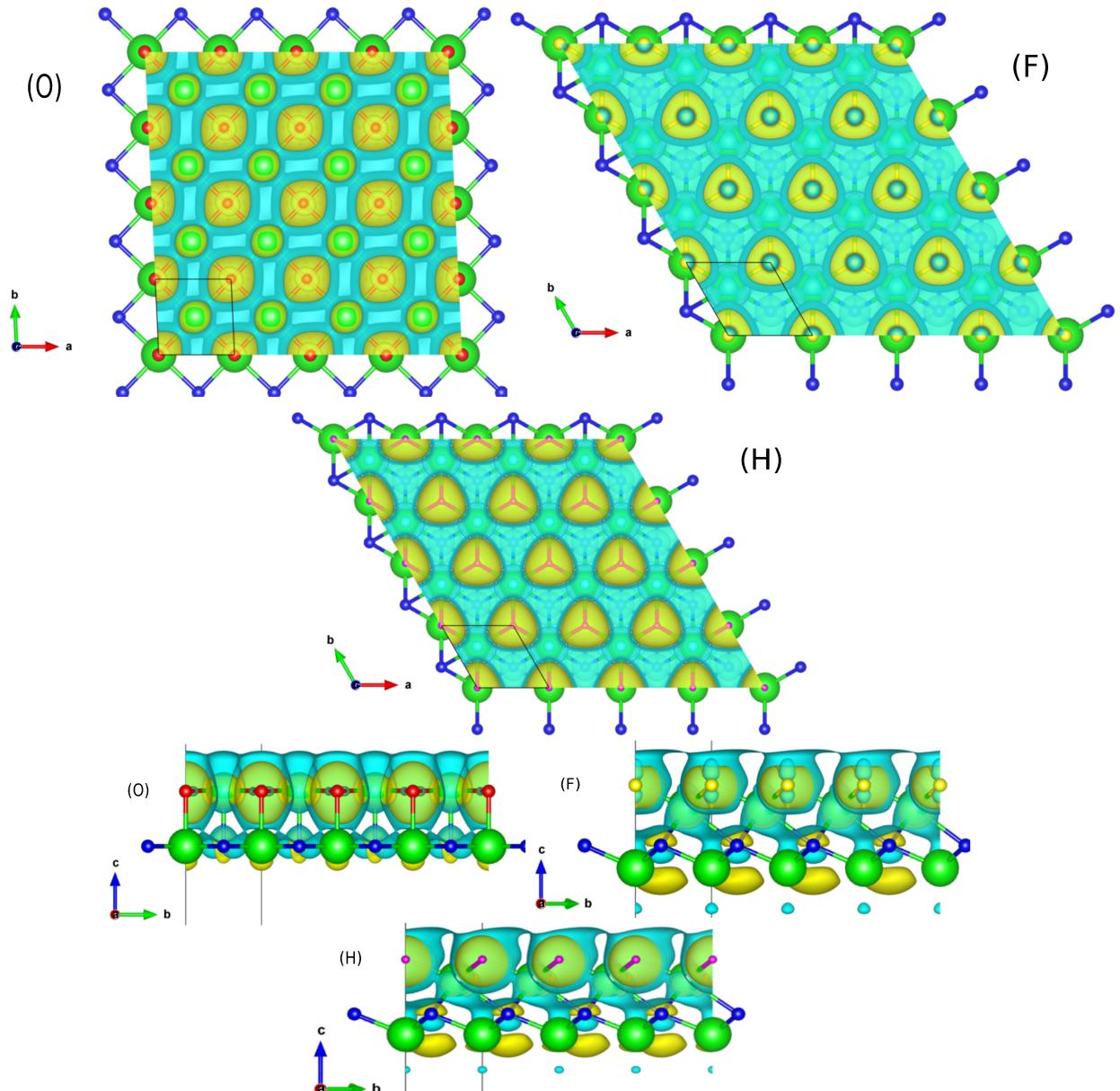


Figura 3.16 – Transferência de cargas(Δ_ρ) do Ca_2N parcialmente oxidado, fluorado e hidrogenado.

A análise do Δ_ρ dos sistemas parcialmente oxidado, parcialmente fluorado e parcialmente hidrogenado do composto Ca_2N mostrou a formação de canais de decréscimo na densidade de carga nas regiões onde ocorreu a oxidação, fluoração e hidrogenação, respectivamente. Essas regiões foram demarcadas em azul e indicam uma perda de elétrons nesses locais.

As regiões em amarelo simbolizam um balanço positivo na densidade de carga, o que significa que houve um acréscimo de elétrons nos átomos de oxigênio, flúor e hidrogênio. A análise de carga de Bader indicou que houve uma transferência de $1,47 e^-$ em O , $0,84 e^-$ em F e $0,75 e^-$ em H , normalizando pela área, resultando em transferências de elétrons de $1,32 \cdot 10^{15} e^-/cm^2$, $7,12 \cdot 10^{14} e^-/cm^2$ e $6,35 \cdot 10^{14} e^-/cm^2$, respectivamente.

Estudando a transferência de carga (Δ_ρ) do sistema totalmente oxidado, fluorado e hidrogenado, temos:

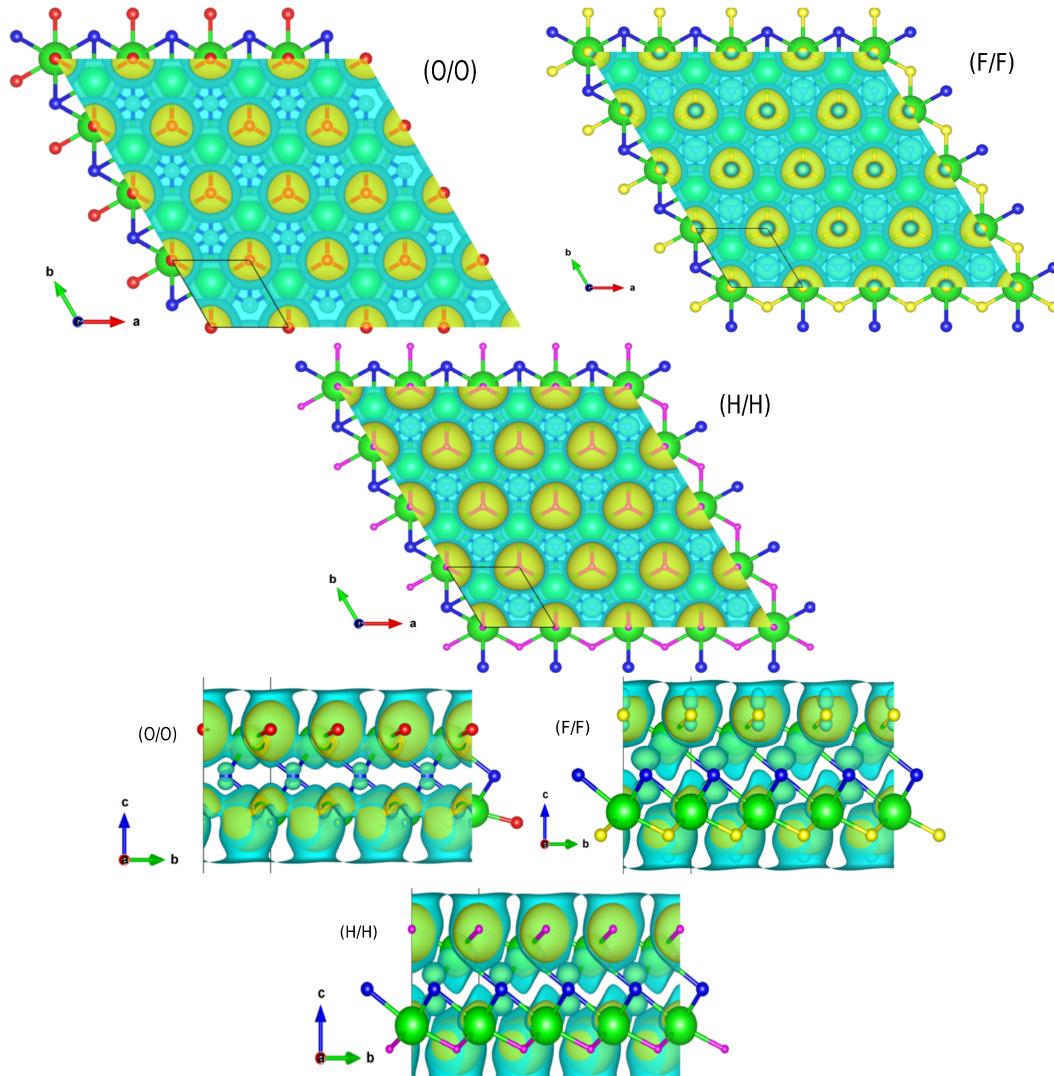


Figura 3.17 – Transferência de cargas(Δ_ρ) do Ca_2N totalmente oxidado, fluorado e hidrogenado.

A análise do delta rho dos sistemas revelou alguns padrões anteriores. Em todos os sistemas, temos uma região demarcada em azul indica um canal de decrescimento na densidade de carga. Essa é a região na superfície onde ocorre uma mudança na composição química do material, seja qualquer dos três processos no Ca_2N . A perda de elétrons ocorre nessa região, resultando em uma diminuição na densidade de carga.

Por outro lado, a região demarcada em amarelo simboliza um balanço positivo na densidade de carga. Isso indica um acréscimo de elétrons nos átomos de oxigênio, flúor ou hidrogênio, dependendo do sistema. A análise de carga de Bader indica que, no caso do sistema oxidado, ocorre uma transferência de $1,12 e^-$ para cada O , enquanto no sistema fluorado e hidrogenado, a transferência é de $0,82 e^-$ e $0,71 e^-$ para cada F e H , respectivamente. Normalizando pela área, as transferências correspondem a $9,49 \cdot 10^{14} e^-/cm^2$, $6,95 \cdot 10^{14} e^-/cm^2$ e $6,02 \cdot 10^{14} e^-/cm^2$, respectivamente.

Estudando a polarização da densidade eletrônica ($\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$) do sistema parcialmente oxidado, observamos:

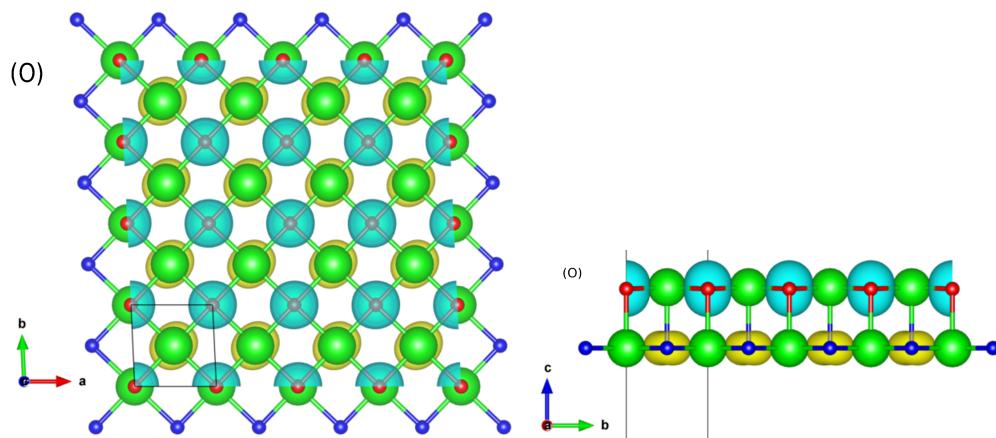


Figura 3.18 – Polarização da densidade eletrônica($\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$) no Ca_2N parcialmente oxidado.

Analizando o $\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$, observamos que no sistema parcialmente oxidado, os átomos de O e N são os principais responsáveis pelas regiões demarcadas em azul e amarelo, respectivamente. A estrutura de banda do sistema apresenta projeções de spins, sendo possível identificar bandas polarizadas de N cruzando o nível de Fermi e bandas de O polarizadas abaixo do nível de Fermi. Esses resultados são condizentes com a análise da densidade de estados projetada (PDOS), na qual apenas estados *up* estão nas proximidades do nível de Fermi. Além disso, foi observada uma magnetização de $1,00 \mu_B$ por célula unitária no sistema.

Esses resultados indicam que a parcial oxidação do sistema afeta diretamente a estrutura eletrônica do material, principalmente na região dos átomos de O e N . A presença de bandas polarizadas e a magnetização observada são evidências da influência do efeito magnético na estrutura eletrônica do sistema.

Estudando a polarização da densidade eletrônica ($\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$) do sistema totalmente oxidado, fluorado e hidrogenado, observamos:

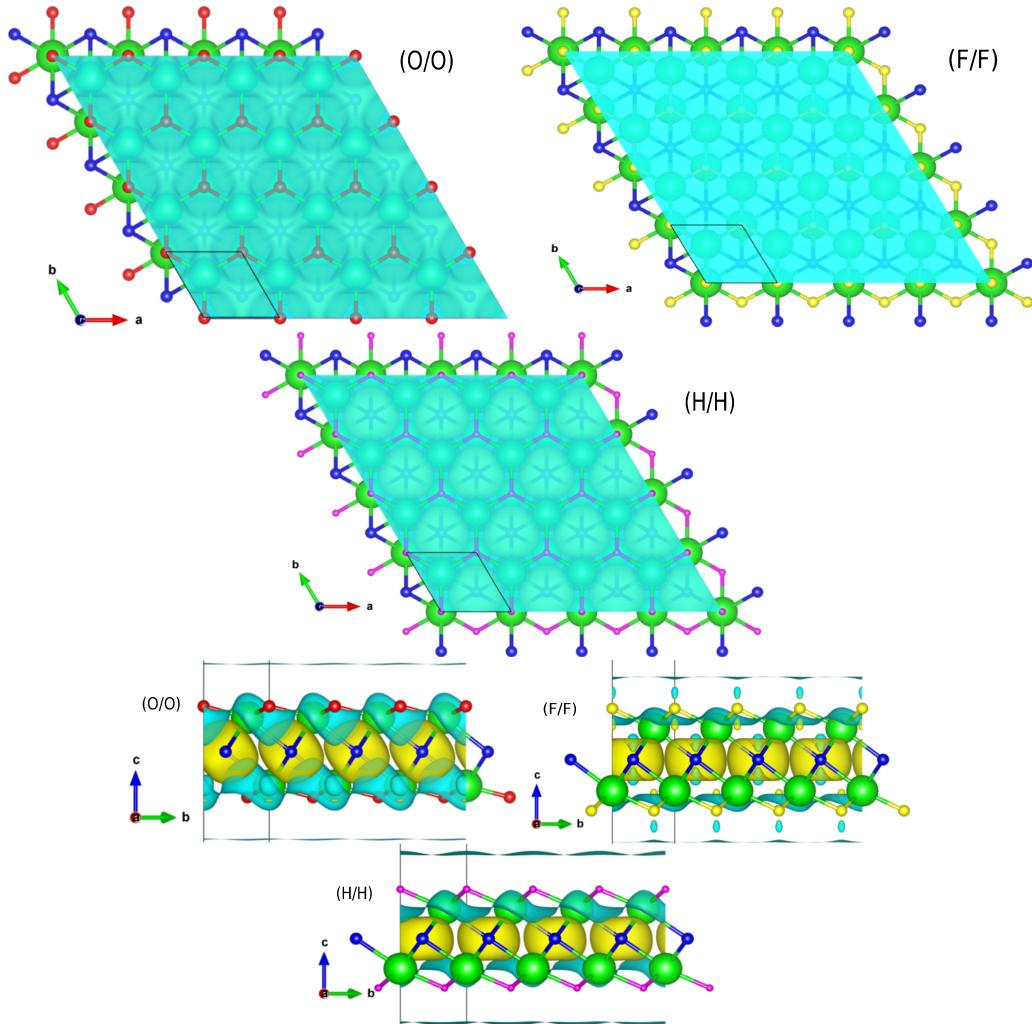


Figura 3.19 – Polarização da densidade eletrônica($\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$) no Ca_2N totalmente oxidado, fluorado e hidrogenado.

Ao analisar o $\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$ em três diferentes sistemas, observamos comportamentos semelhantes em relação à magnetização. No sistema totalmente oxidado, a região azul, correspondente aos átomos de oxigênio, apresenta majoritariamente spins down, enquanto a contribuição spin up dos átomos de nitrogênio, demarcada em amarelo, está de acordo com a estrutura de bandas e PDOS, onde apenas estados de spin para baixo estão próximos ao nível de Fermi. Essa configuração resulta em uma magnetização de $3.00 \mu_B$ por célula.

Já no sistema totalmente fluorado, a região azul corresponde aos átomos de flúor, que se hibridizam com o nitrogênio nas bandas majoritariamente de spin down. A contribuição spin up dos átomos de nitrogênio, demarcada em amarelo, novamente está de acordo com a estrutura de bandas e PDOS, apresentando uma magnetização de $1.00 \mu_B$ por célula.

Por fim, no sistema totalmente hidrogenado, a região azul está nos átomos de

hidrogênio, também hibridizados com o nitrogênio nas bandas majoritariamente de spin down. A contribuição spin up dos átomos de nitrogênio, em amarelo, segue o mesmo padrão observado anteriormente, resultando em uma magnetização de 1.00 μ_B por célula.

3.3 Ca_2N - VACÂNCIAS

A criação de vacâncias pode ser usada para alterar suas propriedades eletrônicas e catalíticas. A remoção de átomos de nitrogênio da monocamada de Ca_2N cria vacâncias que podem servir como locais ativos para a fixação e ativação de moléculas de hidrogênio, oxigênio e outros compostos. Isso faz com que o Ca_2N monocamada seja promissor para aplicações em catálise, como na produção de hidrogênio a partir de água e na redução de dióxido de carbono.

A criação de vacâncias pode alterar a condutividade elétrica da monocamada de Ca_2N , tornando-a potencialmente útil em aplicações de eletrônica. Por exemplo, a criação de vacâncias pode criar estados eletrônicos localizados na monocamada, que podem ser usados como portadores de carga em dispositivos eletrônicos.

Com o intuito de estudar o surgimento de magnetismo através de vacâncias e também se possível replicar o surgimento de bandas do tipo Kagome agora retirando átomos da rede no mesmo padrão trigonal no sistemas de mono vacâncias, já em duplas vacâncias retirou-se átomos da rede em um padrão hexagonal, fez-se a simulação de vacâncias em supercélulas de Ca_2N de tamanho (3x3x1).

3.3.1 Relaxação da estrutura

As vacâncias estudadas foram de dois tipos: *Ca* e *N*, e foram investigados os casos de uma única vacância e de duas vacâncias em cada tipo.



Figura 3.20 – Visão superficial e lateral do Ca_2N mono camada com vacâncias.

Em relação às vacâncias únicas de *Ca* e *N*, foi observado que o padrão trigonal das vacâncias foi preservado após a relaxação, com uma leve distorção da estrutura próxima aos primeiros vizinhos. As ligações *Ca* – *N* variaram em comprimento, com valores entre 2,42 \AA a 2,44 \AA para *Ca*, e 2,43 \AA a 2,44 \AA para *N*, tendo uma densidade de vacâncias η igual a 1/26.

No caso de duas vacâncias de *Ca* ou de *N* na estrutura, o padrão trigonal duplo das vacâncias foi preservado após a relaxação, com uma leve distorção da estrutura próxima aos primeiros vizinhos. As ligações *Ca* – *N* apresentaram variações em comprimento mais expressivas, com valores entre 2,23 \AA a 2,44 \AA para *Ca*, e 2,44 \AA a 2,46 \AA para *N*, e 2,35 \AA a 2,42 \AA para os primeiros vizinhos, tendo uma densidade de vacâncias η igual a 2/25.

Os resultados obtidos indicam que a presença de vacâncias pode afetar as propriedades estruturais da rede cristalina estudada, com variações nas distâncias de ligação

$Ca - N$ próximas às vacâncias.

Foram também avaliadas as relaxações dos sistemas contendo uma única vacância de Ca e uma única vacância de N em bulk.

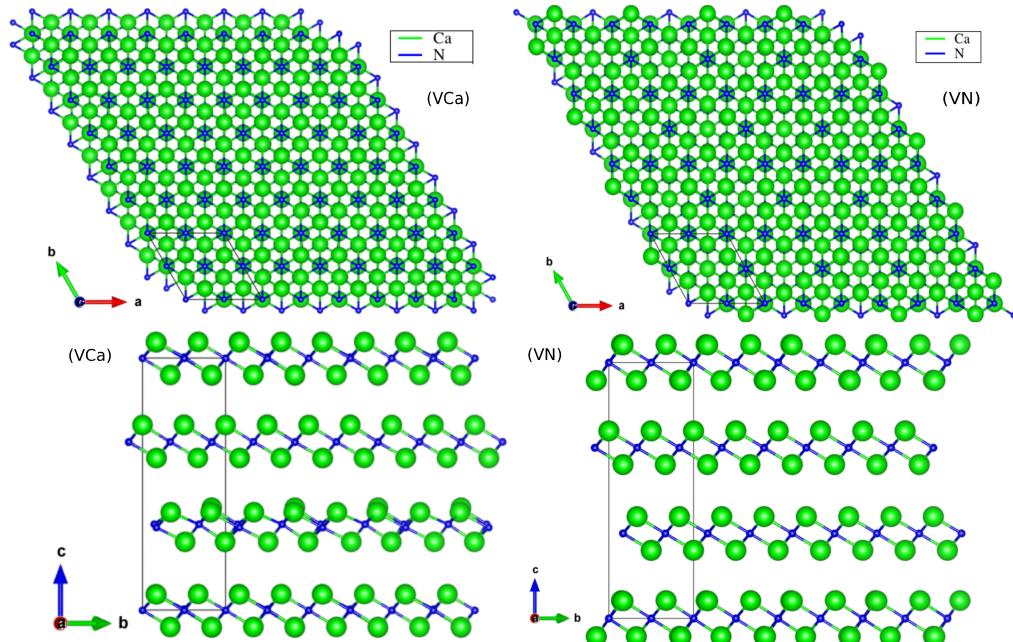


Figura 3.21 – Visão superficial e lateral do Ca_2N bulk com vacâncias.

No caso da vacância de Ca , a densidade de vacância η foi encontrada como sendo $1/35$. As ligações de $Ca - N$ foram analisadas e verificou-se que elas variam entre 2.32\AA a 2.44\AA , com valores de 2.34\AA nos primeiros vizinhos na camada contendo a vacância.

No caso da vacância de N , também foi encontrada uma densidade de vacância η de $1/35$. As ligações de $Ca - N$ neste caso variaram entre 2.48\AA a 2.45\AA nos primeiros vizinhos na camada contendo a vacância.

Esses resultados sugerem que a presença de uma única vacância pode levar a mudanças significativas nas ligações atômicas, o que pode afetar a estabilidade estrutural do material.

3.3.2 Estrutura de bandas

Em sequência, analisando sua estrutura de bandas, observemos a figura seguinte:

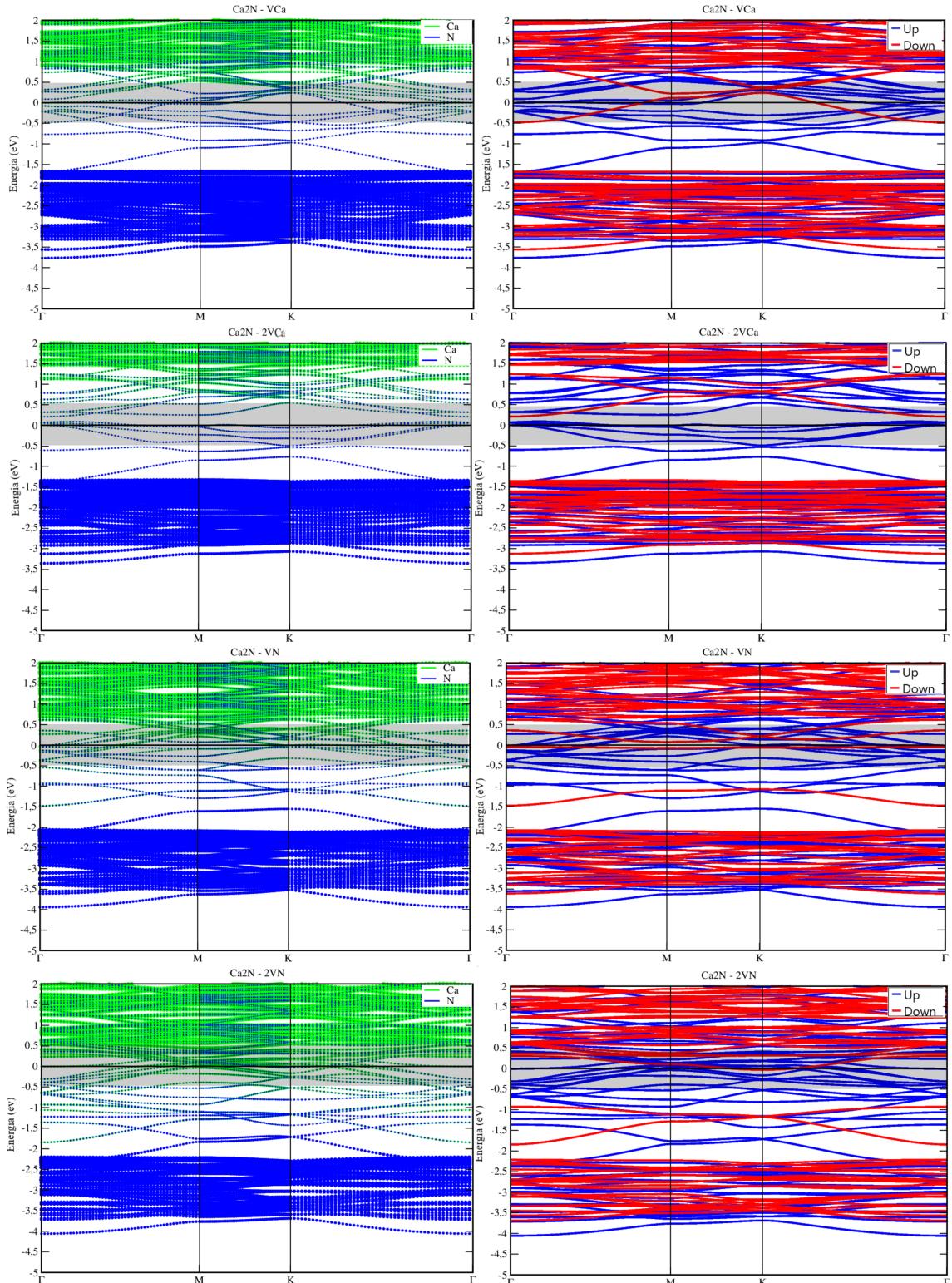


Figura 3.22 – Estrutura de bandas do Ca_2N mono camada com vacâncias.

Com base na análise de bandas dos sistemas de vacâncias em Ca_2N , podemos observar que a presença de vacâncias de Ca ou N afeta significativamente a estrutura de bandas do material, que preserva sua natureza metálica em todos os casos. No sistema de única vacância de Ca , há várias bandas de Ca acima de 0.5 eV, enquanto as bandas de N estão abaixo de -1.5 eV, com bandas hibridizadas intermediárias. Uma banda semelhante à banda de kagome é observada entre -0,5 e -1,5 eV, com forte projeção do N . Na projeção de spin, há estados próximos ao nível de Fermi majoritariamente ocupados por apenas um canal de spin. A vacância de Ca quebrou a degenerescência das bandas, visto que Ca_2N pristine é não magnético.

Quando há duas vacâncias de Ca , a estrutura de bandas do Ca_2N contendo essas vacâncias é semelhante àquela contendo apenas uma vacância de Ca . No entanto, a banda semelhante à banda de kagome não está mais presente. A presença de duas vacâncias de Ca quebra a degenerescência das bandas, assim como a vacância única de Ca .

Analogamente, no sistema de única vacância de N , há várias bandas de Ca acima de 0.5 eV, enquanto as bandas de N estão abaixo de -2.0 eV, com bandas hibridizadas intermediárias. Não há banda semelhante à banda de kagome, mas a presença da vacância de N quebrou a degenerescência das bandas.

Quando há duas vacâncias de N , a estrutura de bandas do Ca_2N contendo essas vacâncias é semelhante àquela contendo apenas uma vacância de N . No entanto, uma banda semelhante à banda de kagome é observada entre -1,5 e -2,0 eV. A vacância dupla de N também quebra a degenerescência das bandas. Em todos os casos, a projeção dos spins mostra que perto do nível de Fermi, há estados majoritariamente ocupados por apenas um canal de spin

A análise da estrutura de bandas do Ca_2N bulk contendo vacâncias únicas de Ca e N revela várias características.

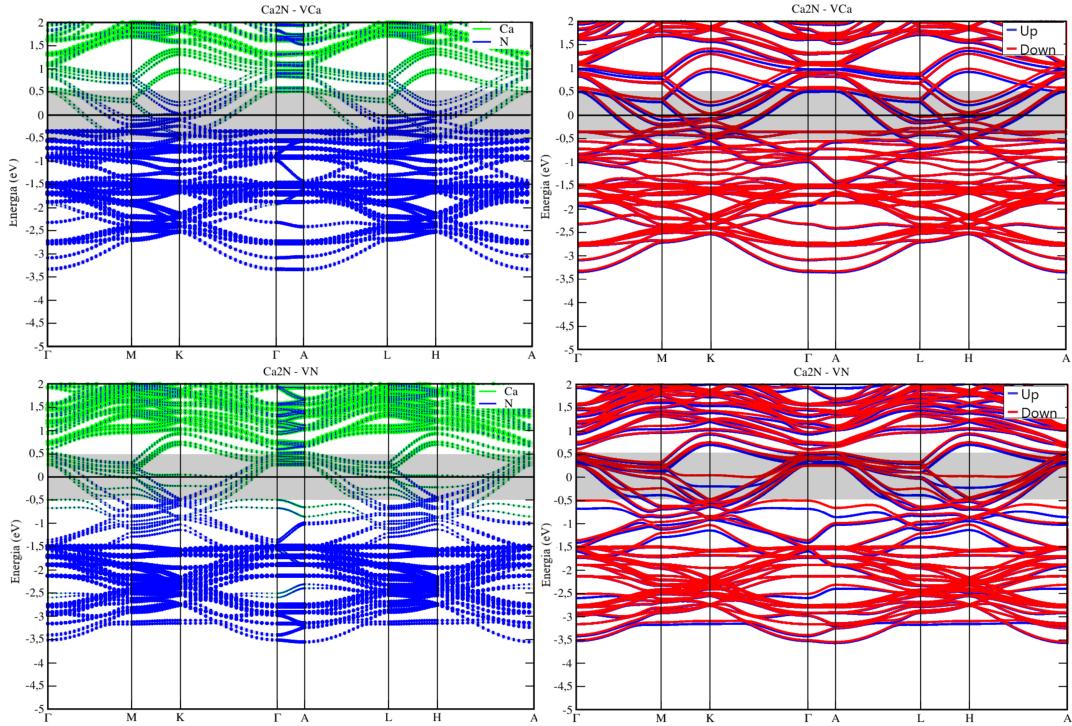


Figura 3.23 – Estrutura de bandas do Ca_2N bulk com vacâncias.

No caso da vacância de Ca , observamos a presença de várias bandas de Ca acima do nível de Fermi, e de N abaixo dele. Embora o material ainda preserve sua natureza metálica, suas bandas parabólicas são ofuscadas por outras bandas. Ao analisar a projeção dos spins, é possível notar uma leve quebra de degenerescência de estados perto do nível de Fermi, embora o sistema pareça ser, em geral, degenerado.

Já no caso da vacância de N , a estrutura de bandas do Ca_2N bulk apresenta várias bandas de Ca acima do nível de Fermi, e de N abaixo de -0.5 eV. Novamente, o material mantém sua natureza metálica, com suas bandas parabólicas sendo obscurecidas por outras bandas. A análise da projeção dos spins revela também uma leve quebra de degenerescência de estados, mas em geral, o sistema parece ser degenerado.

Em resumo, a análise da estrutura de bandas do Ca_2N bulk contendo vacâncias únicas de Ca e N revela algumas semelhanças, mas também diferenças significativas. Embora a natureza metálica do material seja preservada em ambos os casos, a localização das bandas de N é diferente em cada um deles. A quebra de degenerescência de estados pode ser observada em ambos os casos, embora em graus diferentes, o que sugere o material manter sua natureza não magnética em seu estado pristine.

3.3.3 PDOS e densidade parcial de carga

Com base nas análises de PDOS realizadas em diferentes tipos de vacâncias em uma supercélula 3x3x1, é possível observar diferentes comportamentos e contribuições dos elétrons.

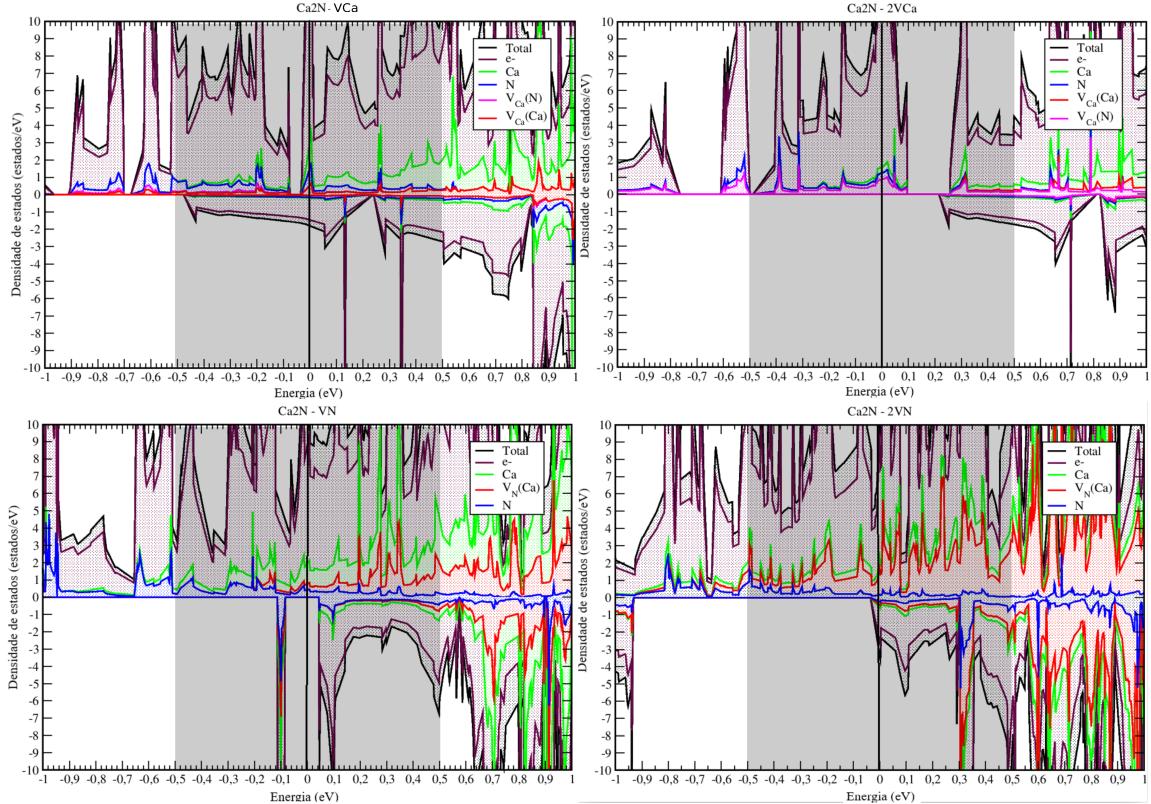


Figura 3.24 – Densidade de estados Projetada do Ca_2N mono camada com vacâncias.

No caso da vacância única de Ca , os primeiros vizinhos apresentam uma contribuição majoritariamente spin *up*, com uma vasta participação dos elétrons aniónicos, o sistema é metálico. Já para a vacância dupla de Ca , o sistema apresenta um comportamento de meio metal, com os primeiros vizinhos das vacâncias também apresentando contribuição spin *up* e uma grande participação dos elétrons aniónicos.

Em relação às vacâncias de N , observa-se que para a vacância única, há uma projeção em vermelho, indicando que os primeiros vizinhos são compostos apenas por átomos de Ca , com uma contribuição majoritariamente spin *up* e uma grande participação dos elétrons aniónicos, o sistema também é meio metal. Já para a vacância dupla de N , o sistema apresenta um comportamento metálico, com fortes contribuições dos elétrons aniónicos e dos primeiros vizinhos acima do nível de Fermi.

Em resumo, as análises de PDOS realizadas demonstram a importância dos primeiros vizinhos e da participação dos elétrons aniónicos no comportamento e nas propriedades dos sistemas contendo diferentes tipos de vacâncias em uma supercélula.

Analizando a PDOS para o sistema contendo vacâncias em *bulk*, é possível observar diferentes comportamentos e contribuições dos elétrons.

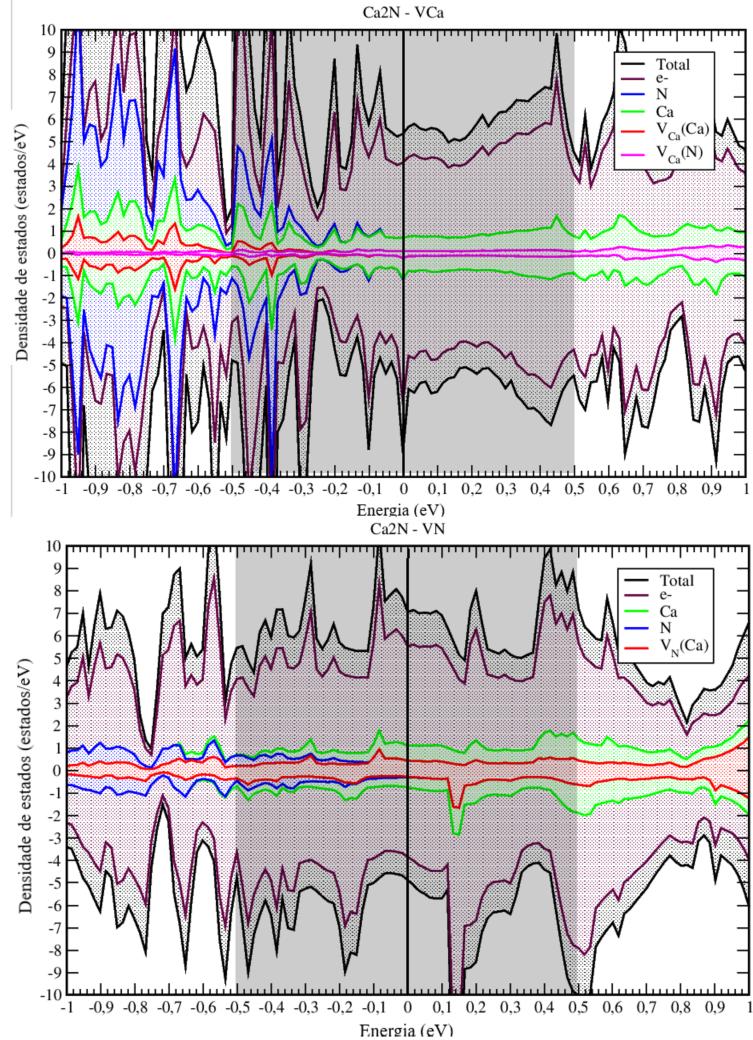


Figura 3.25 – Densidade de estados Projetada do Ca_2N *bulk* com vacâncias.

Com base nos resultados da análise da PDOS, pode-se concluir que o Ca_2N mantém suas características de material não magnético em sua fase *bulk*, mesmo na presença de vacâncias únicas de *Ca* ou *N*. Em ambos os casos, a contribuição majoritária é de elétrons aniónicos ao redor do nível de Fermi, e pequenas assimetrias na PDOS são observadas devido à criação das vacâncias correspondentes.

Embora o resultado do sistema com vacância de *Ca* seja semelhante ao do sistema sem vacância em sua fase *bulk*, há diferenças em relação à monocamada, assim como o sistema com vacância de *N* apresenta resultados semelhantes. É interessante notar que, em ambos os casos, a presença de vacâncias não compromete as características pristine do material.

Em resumo, a análise da PDOS sugere que o Ca_2N *bulk* é um material robusto em relação à presença de vacâncias, mantendo suas características não magnéticas e aniónicas.

Analizando a densidade parcial de carga na região hachurada de ± 0.5 eV, podemos observar a densidade de carga respectiva deste intervalo, para os sistemas contendo vacâncias:

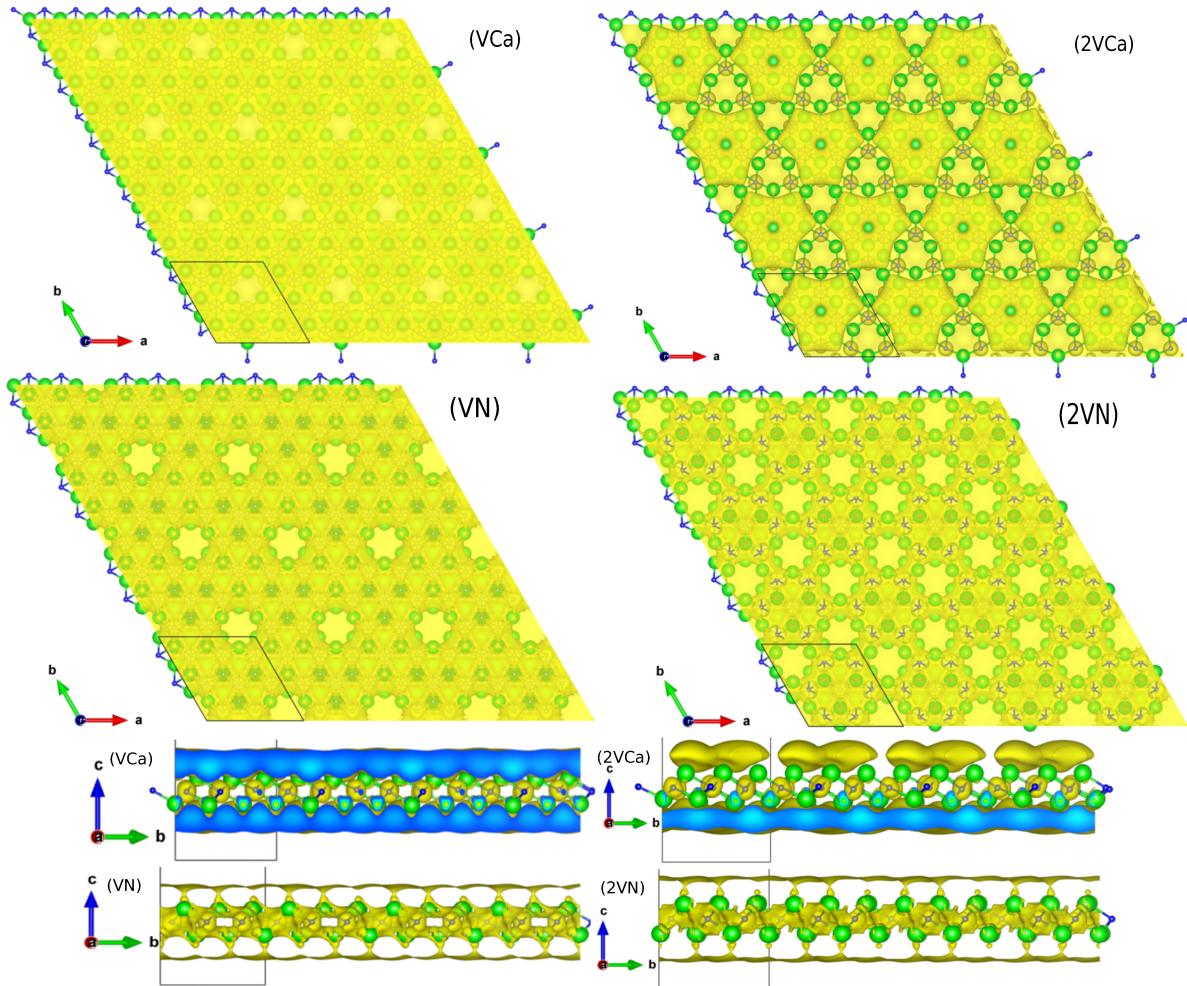


Figura 3.26 – Densidade parcial de carga em torno de ± 0.5 eV do Ca_2N mono camada com vacâncias.

Os resultados obtidos a partir da análise da densidade parcial de carga indicam que os elétrons nas proximidades do nível de Fermi estão predominantemente localizados na superfície do sistema, independentemente da presença de vacâncias. Essa observação é válida tanto para a estrutura pristine quanto para as vacâncias únicas e duplas de Ca e N .

Na vacância única de Ca , a densidade de carga nos átomos de Ca e N indica uma hibridização das bandas próxima ao nível de Fermi. Também observa-se que a função trabalho dos elétrons é de 3.3266 eV.

Por outro lado, na vacância dupla de Ca , a uniformidade é preservada apenas na região inferior do sistema, onde não há a presença de elétrons nas vacâncias. Nesse caso, a função trabalho dos elétrons é de 2.7642 eV.

Em relação às vacâncias de N , a densidade de carga mostra uma hibridização das

bandas próxima ao nível de Fermi nos átomos de *Ca* e no interstício de *N*. Também observa-se que a vacância única apresenta uma função trabalho de 4.1583 eV, enquanto que a vacância dupla apresenta uma função trabalho de 3.1094 eV.

Em suma, a preservação das cargas localizadas nas superfícies dos sistemas indica uma possível estabilidade estrutural significativa.

Em relação ao sistema *bulk* contendo vacâncias de *Ca* e *N* obtemos os seguintes resultados:

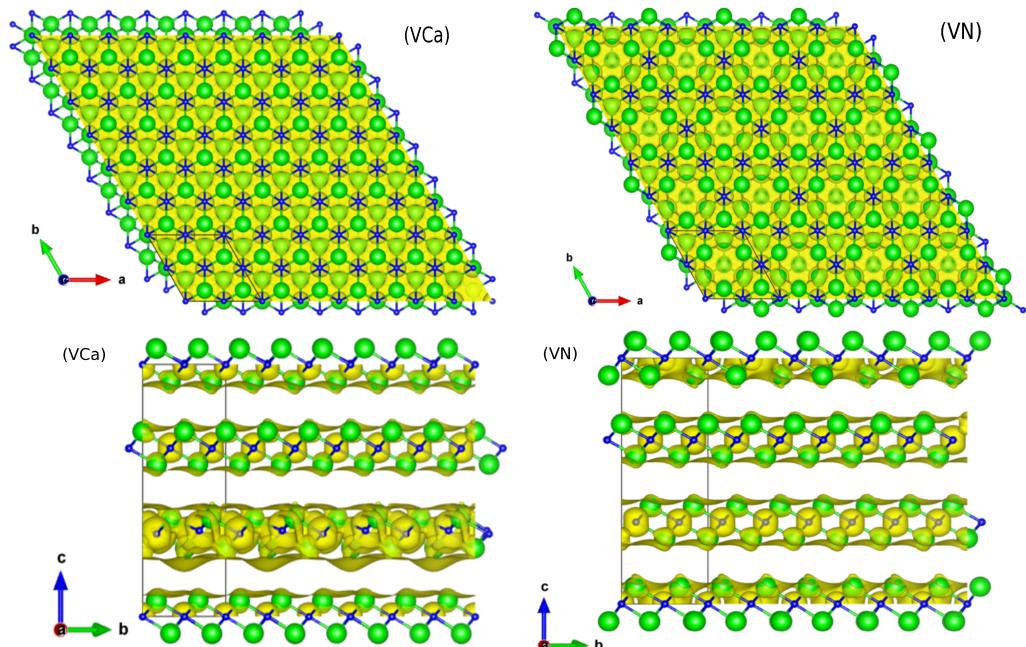


Figura 3.27 – Densidade parcial de carga em torno de $\pm 0.5\text{eV}$ do Ca_2N *bulk* com vacâncias.

Ao analisar a densidade de carga parcial em relação à vacância única de *Ca* e *N* em Ca_2N , podemos observar que os elétrons nas proximidades do nível de Fermi estão localizados no interstício entre as camadas de Ca_2N . Nota-se também que, há uma preservação dos elétrons aniónicos e é possível observar a densidade de carga nos átomos de *Ca* e *N* devido à hibridização das bandas próximo ao nível de Fermi. Essas informações indicam que o sistema é robusto e a influência das vacâncias não interfere de maneira significativa a distribuição eletrônica no Ca_2N em fase *bulk*.

3.3.4 Transferência de carga (Δ_ρ e $\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$)

Analisando da densidade de carga e a transferência de elétrons em diferentes sistemas de vacância única e dupla de Ca e N .

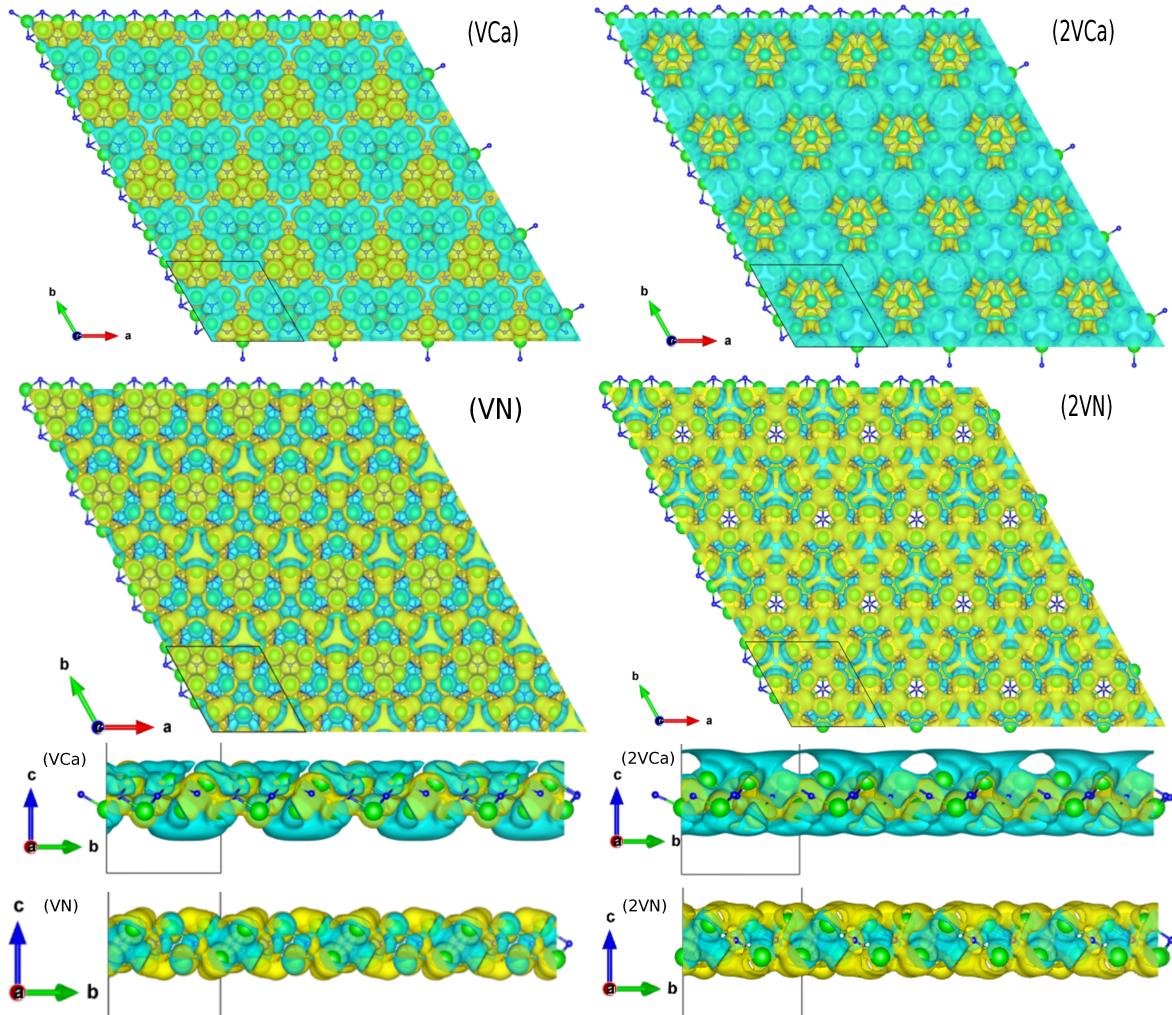


Figura 3.28 – Transferência de cargas(Δ_ρ) do Ca_2N mono camada com vacâncias.

Em todos os sistemas, a região demarcada em azul indica uma perda de elétrons, enquanto a região em amarelo indica um acréscimo de elétrons.

No sistema de vacância única de Ca , a análise de carga de Bader indica uma transferência de $-0.54 e^-$ para cada vacância de Ca (seus primeiros vizinhos), resultando em uma transferência de $-5,09 \cdot 10^{13} e^-/cm^2$. No sistema de vacância dupla de Ca , a análise de carga de Bader indica uma transferência de $-0.66 e^-$ e $-0.69 e^-$ para cada vacância de Ca (seus primeiros vizinhos), totalizando uma transferência de $-1,27 \cdot 10^{14} e^-/cm^2$.

No sistema de vacância única de N , a análise de carga de Bader indica uma transferência de $2.29 e^-$ para a vacância de N (seus primeiros vizinhos), resultando em uma transferência de $2.16 \cdot 10^{14} e^-/cm^2$. No sistema de vacância dupla de N , a análise de

carga de Bader indica uma transferência de 2.17 e $2.16 e^-$ para cada vacância de N (seus primeiros vizinhos), totalizando uma transferência de $4,09 \cdot 10^{14} e^-/cm^2$.

Esses resultados indicam que a transferência de elétrons é maior nos sistemas de vacância dupla em comparação com os sistemas de vacância única, e que a transferência é mais significativa no caso do N do que no caso do Ca .

Analizando em sequencia a densidade de carga e a transferência de elétrons em nos sistemas de vacância única e dupla de Ca e N em *bulk*.

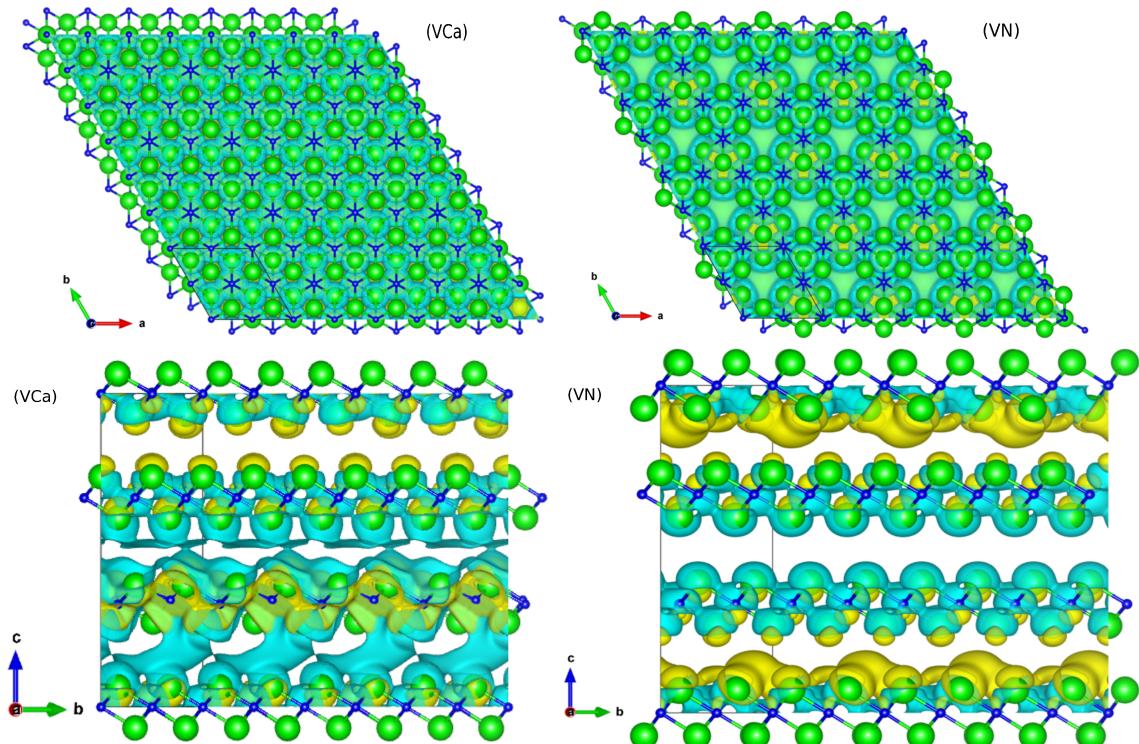


Figura 3.29 – Transferência de cargas(Δ_ρ) do Ca_2N *bulk* com vacâncias.

Considerando a análise do Δ_ρ dos sistemas de vacância única de Ca e N , pode-se notar que as regiões demarcadas em azul representam uma diminuição na densidade de carga. No caso do sistema de Ca , essa região está localizada na superfície onde os elétrons aniónicos ocupam o interstício, indicando uma perda de elétrons nessa região, que é onde está localizada a vacância. Por outro lado, a região demarcada em amarelo apresenta um aumento na densidade de carga, sugerindo uma migração de elétrons aniónicos para essa região devido ao surgimento da vacância. A análise de Bader revelou uma transferência de $-1,11 e^-$ para a vacância (primeiros vizinhos) e uma transferência de $-2,35 \cdot 10^{14} e^-/cm^2$ após normalização pela área.

No caso do sistema de N , a região demarcada em azul indica uma perda de elétrons na superfície onde os átomos de Ca estão localizados. A região demarcada em amarelo apresenta um aumento na densidade de carga, indicando uma migração de elétrons aniónicos para essa região, que é onde a vacância está presente. A análise de Bader revelou

uma transferência de $3,02 e^-$ para a vacância (primeiros vizinhos) e uma transferência de $6,39 \cdot 10^{14} e^-/cm^2$ após normalização pela área.

Em ambos os sistemas, a presença de uma vacância induz uma redistribuição da densidade de carga na região ao redor dela. Especificamente, as regiões onde há uma diminuição na densidade de carga indicam uma perda de elétrons, enquanto as regiões onde há um aumento na densidade de carga sugerem uma migração de elétrons aniónicos para essas regiões. As análises de Bader confirmam essas observações, mostrando uma transferência de elétrons para a vacância nos primeiros vizinhos.

Em uma análise da polarização da densidade eletrônica ($\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$) em diferentes sistemas de vacância de Ca e N no Ca_2N , obtemos:

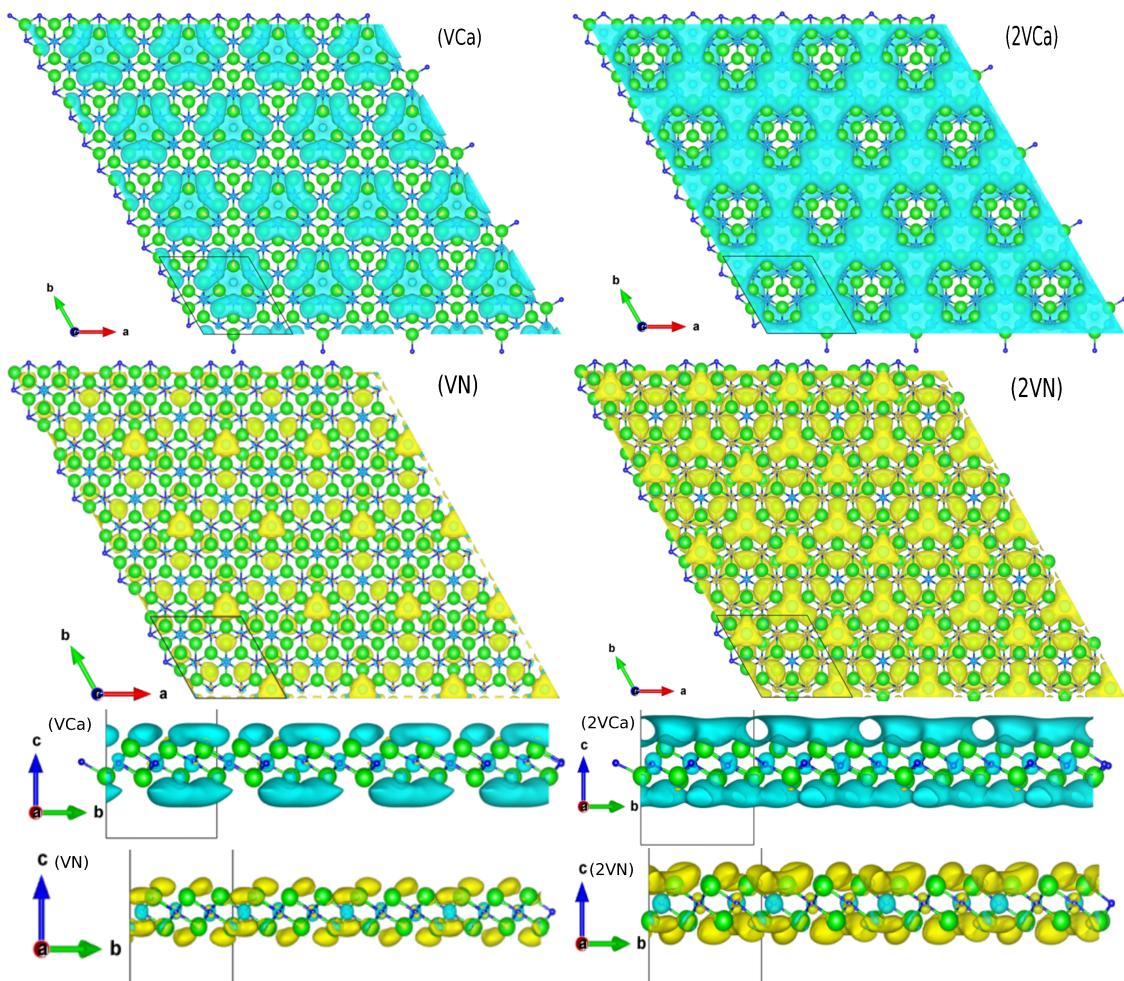


Figura 3.30 – Polarização da densidade eletrônica ($\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$) no Ca_2N mono camada com vacâncias.

A região demarcada em azul na superfície corresponde à mesma região onde foram encontradas as vacâncias de Ca , indicando a polarização dos elétrons nessa região. No caso do sistema de vacância única de Ca , a região coincidentemente se localiza próxima aos elétrons aniónicos, resultando em uma magnetização de $6,60 \mu_B$ por supercélula. Já no

sistema de vacância dupla de Ca , a região demarcada em azul também se localiza próxima aos elétrons aniónicos, resultando em uma magnetização de $5.77 \mu_B$ por supercélula.

Em relação ao sistema de vacância de N , a região demarcada em amarelo e azul na superfície corresponde à mesma região onde foram encontradas as vacâncias, e observou-se a contribuição de ambas as regiões na polarização dos elétrons. No sistema de vacância única de N , essa região resultou em uma magnetização de $10.12 \mu_B$ por supercélula. No sistema de vacância dupla de N , a região demarcada em amarelo e azul apresentou uma magnetização de $10.94 \mu_B$ por supercélula, indicando que ambas as vacâncias influenciaram significativamente a polarização dos elétrons na superfície do material.

Analizando o $\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$ em diferentes sistemas de vacância de Ca e N em um *bulk*, obtemos:

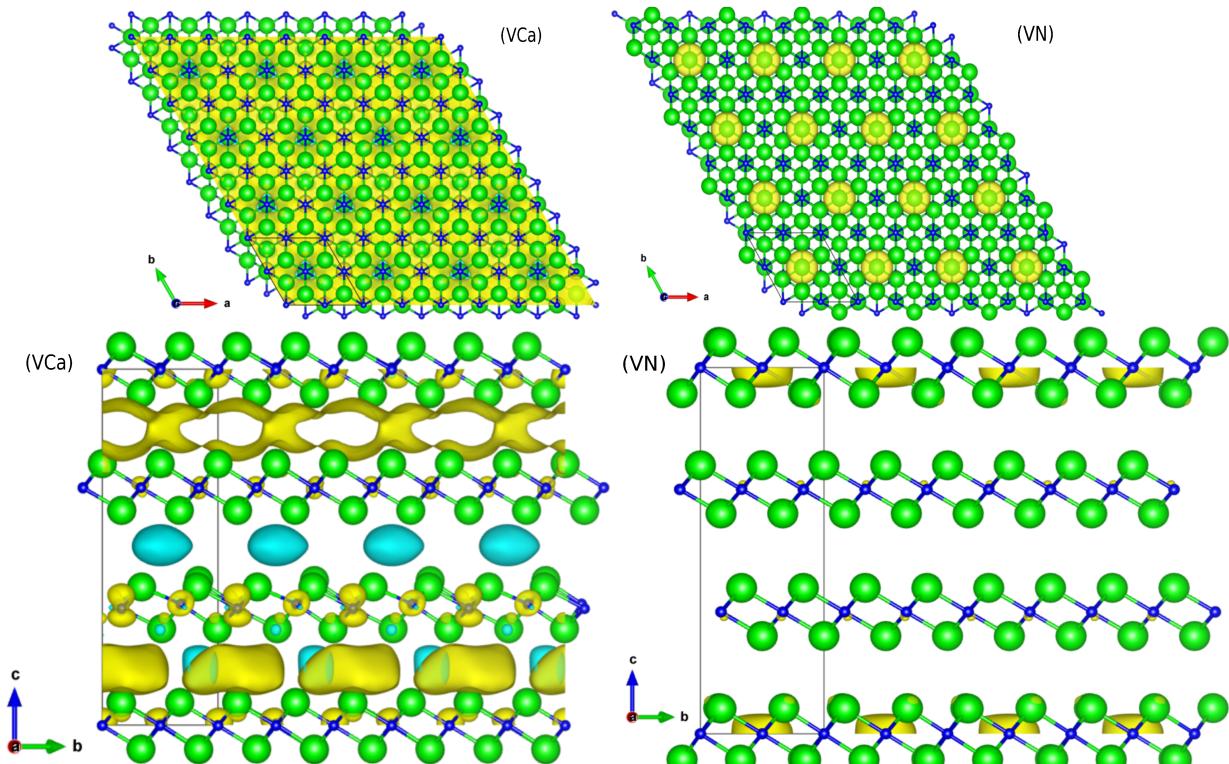


Figura 3.31 – Polarização da densidade eletrônica($\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$) no Ca_2N mono camada com vacâncias.

Com base em nossas análises do delta rho de spins para os sistemas de vacância única de Ca e N , podemos observar que ambos apresentam uma leve quebra de degenerescência devido à vacância, mas são não magnéticos, conforme observado na PDOS. No sistema de vacância única de Ca , a região demarcada em azul e amarelo está localizada nos interstícios do Ca_2N e também nos átomos de N , apresentando uma magnetização de $0.41 \mu_B$ por supercélula. Por outro lado, no sistema de vacância única de N , a região demarcada em amarelo está na vacância de N , apresentando uma magnetização de $0.72 \mu_B$ por supercélula, apesar de ser um sistema não magnético. Em resumo, podemos concluir

que a presença de vacâncias afeta levemente a degenerescência dos sistemas, mas não resulta em magnetização significativa.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As tabelas a seguir apresentam as principais informações de nossos sistemas estudados em nosso trabalho. Está indicado a energia de adsorção E_{ads} , a função trabalho Φ , a magnetização total por célula unitária μ_B , a transferência de elétrons baseada na análise de carga de Bader Δe^- , a densidade de vacâncias η e por ultimo a quantidade de átomos por célula unitária $N_{átomo}$.

	E_{ads}	Φ	μ_B	Δe^-	$\Delta e^- (e^-/cm^2)$	$N_{átomo}$
Cu	-3.0921 eV	3.5056 eV	2.10 μ_B	0.87 e^-	2, 46.10 ¹⁴ e^-/cm^2	10
Pt	-6.4525 eV	4.0623 eV	1.10 μ_B	1.33 e^-	3, 76.10 ¹⁴ e^-/cm^2	10
Os	-4.1117 eV	4.3399 eV	3.08 μ_B	1.25 e^-	3, 53.10 ¹⁴ e^-/cm^2	10
W	-2.8244 eV	3.3837 eV	5.39 μ_B	0.92 e^-	2, 60.10 ¹⁴ e^-/cm^2	10
O	-8.7884 eV	3.4582 eV	1.00 μ_B	1.47 e^-	1, 32.10 ¹⁵ e^-/cm^2	4
O/O	-5.3134 eV	5.3631 eV	3.00 μ_B	1.12 e^-	9, 49.10 ¹⁴ e^-/cm^2	5
F	-7.3634 eV	5.0370 eV	0.00 μ_B	0.84 e^-	7, 12.10 ¹⁴ e^-/cm^2	4
F/F	-6.6037 eV	5.6427 eV	1.00 μ_B	0.82 e^-	6, 95.10 ¹⁴ e^-/cm^2	5
H	-3.1450 eV	4.9804 eV	0.00 μ_B	0.75 e^-	6, 35.10 ¹⁴ e^-/cm^2	4
H/H	-2.3730 eV	5.4493 eV	1.00 μ_B	0.71 e^-	6, 02.10 ¹⁴ e^-/cm^2	5

Tabela 3.3 – Sistemas com adsorções metálicas e não metálicas.

	Φ	μ_B	Δe^-	$\Delta e^- (e^-/cm^2)$	η	$N_{átomo}$
V(Ca)	3.3266 eV	6.60 μ_B	-0.54 e^-	-5, 09.10 ¹³ e^-/cm^2	1/26	26
V(2Ca)	2.7642 eV	5.77 μ_B	-1.35 e^-	-1, 27.10 ¹² e^-/cm^2	2/25	25
V(N)	4.1583 eV	10.12 μ_B	2.29 e^-	2, 16.10 ¹⁴ e^-/cm^2	1/26	26
V(2N)	3.1094 eV	10.94 μ_B	4.33 e^-	4, 09.10 ¹⁴ e^-/cm^2	2/25	25
$V_M(Ca)$	-	0.41 μ_B	-1.11 e^-	-2, 35.10 ¹⁴ e^-/cm^2	1/35	35
$V_M(N)$	-	0.72 μ_B	3.02 e^-	6, 39.10 ¹⁴ e^-/cm^2	1/35	35

Tabela 3.4 – Sistemas contendo vacâncias.

Como já mencionado, nosso estudo está focado em adquirir informações sobre o comportamento do Ca_2N em diferentes cenários, os dados adquiridos nas tabelas acima foram obtidos de maneiras distintas, primeiro, os dados obtidos com adátomos metálicos (Tabela 3.3) foram simulações computacionais em uma super célula em sua fase de monocamada, em tamanho $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 1$, enquanto as não metálicas em uma $1 \times 1 \times 1$, já as vacâncias V (Tabela 3.4), o tamanho de $3 \times 3 \times 1$ e as em fase de *bulk* V_M em $2 \times 2 \times 1$, isto explica a quantidade de átomos ($N_{átomo}$) em cada célula unitária estudada.

Partindo da análise da energia de adsorção, foi estudado diversos sítios de adsorção, estes $F1$, $F2$, $F3$ e também F_γ nas adsorções não metálicas. Os resultados sugerem um sítio preferido para as adsorções metálicas em $F2$ com uma exceção da oxigenação parcial em que observou-se uma transição estrutural para F_γ . Referente às energias de adsorção, podemos observar que a adsorção das espécies atômicas estudadas no Ca_2N são exotérmicas, onde geralmente é um indicativo de estabilidade e favorecimento à adsorção do adátono, a magnitude da energia de adsorção varia em cada sistema, mas nota-se a oxidação parcial (O) como a mais forte, seguida da fluoração parcial e total (F e F/F) e a Pt , enquanto W , Cu e a hidrogenação parcial e total (H e H/H) como as mais fracas, estando pariformes à estudos recentes [60].

Em paralelo, medimos a função trabalho para todos sistemas 2D, exceto as vacâncias em *bulk*. Em relação ao valor da função trabalho no sistema pristine (3.21 eV), nota-se que em sistemas com adsorção de adátomos metálicos, houve apenas uma mudança significativa para o Os e Pt , exibindo as maiores energias 4.34 eV e 4.06 eV, já o Cu e W apresentaram as menores função trabalho com 3.50 eV e 3.38 eV, indicando que a adsorção destas espécies, não diminui a densidade eletrônica significativamente na superfície. Já no sistemas com adsorção não metálica, exceto a oxidação parcial, há um aumento significativo na função trabalho com a maior observada na fluoração total (F/F) do Ca_2N em 5.64 eV, e logo atrás a hidrogenação total (H/H) com 5.45 eV e oxidação total (O/O) com 5.36 eV, isso sugere que a adsorção dessas espécies causa uma diminuição na densidade eletrônica próxima à superfície do material, tornando mais difícil remover elétrons.

Em sistemas com vacâncias, foi possível observar uma queda na função trabalho nas vacâncias duplas de Ca ($2V(Ca)$) e N ($2V(N)$), atingindo valores como 2.76 eV e 3.11 eV respectivamente, entretanto, contra intuitivamente as mono vacâncias de Ca e N apresentaram uma função trabalho maior, sendo respectivamente 3.3266 eV e 4.16 eV, indicando que não apenas basta induzir defeitos para aumentar ou abaixar a função trabalho dos elétrons na superfície, mas também é importante o arranjo dessas vacâncias.

O Ca_2N é um material não magnético em sua forma pristine, com um magnetização líquida total de zero. No entanto, a introdução de vacâncias ou adátomos pode levar ao surgimento de momentos magnéticos. Nos sistemas contendo adátomos metálicos foi possível observar forte magnetização líquida em W com $5.39 \mu_B$ por célula unitária e a mais fraca em Pt com $1.10 \mu_B$. Já nos sistemas com adsorção não metálica, observou-se uma forte magnetização de $3.00 \mu_B$ na oxidação total (O/O) do Ca_2N e uma magnetização zero em sistemas como a hidrogenação (H) e fluoração parcial (F). Por fim, em sistemas contendo vacâncias, em sua forma de monocamada, foi obtido grande magnetização líquida, em especial nas duplas vacâncias de N ($V(2N)$) com $10.94 \mu_B$, porém em *bulk* apesar das vacâncias, a magnetização líquida beira à zero, atingindo valores de $0.41 \mu_B$ e $0.72 \mu_B$ para ambos tipos de vacâncias. Em suma, sugere-se que o comportamento magnético do

sistema é fortemente influenciado pela presença de impurezas.

A análise de transferência de carga Bader fornece informações sobre a redistribuição de elétrons entre a superfície do material e os adátomos. A partir dos dados obtidos, aparenta-se que entre os adátomos metálicos, a maior transferência é em relação à *Pt*, onde foi transferido $1.33 e^-$ ($3,76 \cdot 10^{14} e^-/cm^2$), estando de acordo com sua energia de adsorção, já a menor transferência foi observado no *Cu*, onde foi transferido $0.87 e^-$ ($2,46 \cdot 10^{14} e^-/cm^2$). Referente às adsorções não metálicas, a maior transferência foi observada na oxigenação parcial, onde foi transferido $1.47 e^-$ ($1,32 \cdot 10^{15} e^-/cm^2$). As transferências de cargas nos sistemas de vacâncias é estuda a transferência de carga para os primeiros vizinhos da vacância, no geral podemos ter valores positivos e negativos, foi observado que há valores positivos nas vacâncias criadas por *N*, em especial a vacância dupla teve a maior transferência, de valor $4.33 e^-$ ($4,09 \cdot 10^{14} e^-/cm^2$), já vacâncias de *Ca* geram transferências negativas para as vacâncias, em que a maior observada foi na vacância dupla de *Ca*, sendo $-1.35 e^-$ ($-1,27 \cdot 10^{12} e^-/cm^2$). Os dados são consistentes com a natureza exotérmica do processo de adsorção e o aumento do trabalho de função na adsorção.

A eletronegatividade é uma propriedade química que mede a capacidade de um átomo de atrair elétrons em uma ligação química. Quanto maior a eletronegatividade de um átomo, maior é sua capacidade de atrair elétrons. Uma escala comum de eletronegatividade é a escala de Pauling, que atribui valores de eletronegatividade aos elementos que variam de 0,7 para o Frâncio a 4,0 para o flúor. Usando essa escala, podemos ver que a eletronegatividade dos elementos em nossos sistemas variam bastante: *Ca* = 1,0; *N* = 3,0; *Cu* = 1,9; *Pt* = 2,3; *Os* = 2,2; *W* = 2,4; *O* = 3,5; *F* = 4,0; *H* = 2,1. Isso significa que o flúor é o elemento mais eletronegativo em nosso sistema, enquanto o *Ca* é o menos eletronegativo. Deste modo, torna-se compreensível a transferência de carga para os materiais aderidos à superfície de *Ca* no *Ca₂N*, como também a reatividade e energia de adsorção para os mesmos.

Em relação as estruturas de bandas e PDOS obtidas, foi possível observar transições metálicas para meio metal, no caso para sistemas como *Cu*, *Pt*, *Os*, *O*, *F/F*, *H/H* e vacâncias duplas de *Ca* e única de *N*, também foi observado uma transição metálica para semicondutor para sistemas como *O/O*, *F*, *H*, os sistemas restantes preservaram a característica metálica, em especial sistemas como as vacâncias em *bulk*, foi observado que apesar das vacâncias, a magnetização por célula unitária beira à zero, onde foi possível ver uma leve quebra de degenerescência nas bandas.

4 CONCLUSÕES

Este estudo forneceu informações sobre as propriedades eletrônicas do eletreno de Ca_2N 2D usando simulações computacionais e métodos de primeiros princípios, onde foi possível estudar o benchmark do Ca_2N , como também sistemas envolvendo a adsorção de adátomos metálicos, vacâncias em sua fase de mono camada e *bulk* e por ultimo a hidrogenação, fluoração e oxigenação do Ca_2N .

Nossa pesquisa revelou que a estrutura do Ca_2N possui um local de adsorção preferido (F2) em nossos sistemas, que está no local onde temos um átomo de Ca inferior, exceto a oxigenação parcial em que apresentou uma transição estrutural entre uma célula hexagonal para uma tetragonal. Também descobrimos que elementos não metálicos como F e O têm alta energia de adsorção negativa, com exceção do adátono metálico Pt, que também possui alta energia de adsorção negativa, sendo todos processos exotérmicos, que comumente apresentam um indicativo de estabilidade, estes dados estão pariformes à estudos semelhantes [60].

Além disso, descobrimos que os sistemas de fluorinação parcial e hidrogenação não apresentaram magnetismo, enquanto um magnetismo próximo a zero foi observado em Ca_2N com vacâncias em *bulk*, suficiente para quebrar localmente a degenerescência das bandas. Nota-se uma forte magnetização em sistemas com vacâncias em camada única, em especial as de N , e uma magnetização significativa nos sistemas contendo adátomos metálicos e não metálicos, cuja maior magnetização foram do sistema contendo W e a oxidação total, vários sistemas apresentaram a polarização dos elétrons aniónicos.

Calculou-se a função trabalho para todos os sistemas 2D, indicando que a função trabalho em comparação ao sistema prestine (3.21 eV) é aumentada nos sistemas com adsorção metálica, cujo maior valor foi obtido na adsorção do adátono de *Os* e o menor com o *Cu*, já no sistema contendo não metálicos, a fluoração total apresentou a maior função trabalho, enquanto a hidrogenação parcial a menor, no sistema contendo vacâncias foi observado uma função trabalho menor que a prestine nas duplas vacâncias de *Ca* e maior nas mono vacâncias de *N*.

Foi calculado também a transferência de carga usando análise de carga de Bader, onde nos sistemas metálicos, a *Pt* apresentou a maior transferência de elétrons em sua adsorção, enquanto os não metálicos a oxigenação parcial, nos sistemas contendo vacâncias as transferências foram positivas para as vacâncias de *N* e negativas para as *Ca*, sendo ambas significativas em duplas vacâncias.

Referente ao estudos das estruturas de bandas e PDOS, foi possível observar transições metálicas para meio metal, no caso para sistemas como *Cu*, *Pt*, *Os*, *O*, *F/F*,

H/H e vacâncias duplas de Ca e única de N , também foi observado uma transição metálica para semicondutor para sistemas como O/O , F , H , os sistemas restantes preservaram a característica metálica.

Nossos resultados têm implicações para o campo da ciência dos materiais, pois fornecem uma compreensão das propriedades eletrônicas do eletreno de Ca_2N e podem ser usados para informar o projeto de novos materiais para uma ampla gama de aplicações. No entanto, nossa pesquisa também revela várias limitações e áreas onde o trabalho futuro poderia construir sobre nossas descobertas. Por exemplo, pesquisas futuras poderiam investigar as propriedades do Ca_2N em diferentes condições ou explorar outros materiais 2D com propriedades semelhantes, como também a origem da grande energia de adsorção em algumas espécies atômicas. Em geral, este estudo fornece uma análise das propriedades eletrônicas do Ca_2N e abre caminho para pesquisas futuras nessa área.

REFERÊNCIAS

- [1] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30):10451–10453, 2005. [doi:10.1073/pnas.0502848102](https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102).
- [2] Sheneve Z. Butler, Shawna M. Hollen, Linyou Cao, Yi Cui, Jay A. Gupta, Humberto R. Gutiérrez, Tony F. Heinz, Seung Sae Hong, Jiaxing Huang, Ariel F. Ismach, Ezekiel Johnston-Halperin, Masaru Kuno, Vladimir V. Plashnitsa, Richard D. Robinson, Rodney S. Ruoff, Sayeef Salahuddin, Jie Shan, Li Shi, Michael G. Spencer, Mauricio Terrones, Wolfgang Windl, and Joshua E. Goldberger. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano*, 7(4):2898–2926, 2013. PMID: 23464873. [doi:10.1021/nn400280c](https://doi.org/10.1021/nn400280c).
- [3] Cheng Gong and Xiang Zhang. Two-dimensional magnetic crystals and emergent heterostructure devices. *Science*, 363(6428):eaav4450, 2019. [doi:10.1126/science.aav4450](https://doi.org/10.1126/science.aav4450).
- [4] J.E. Padilha, R.B. Pontes, F. Crasto de Lima, R. Kagimura, and R.H. Miwa. Graphene on the oxidized sic surface and the impact of the metal intercalation. *Carbon*, 145:603–613, 2019. [doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.033](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.033).
- [5] Rafael da Silva, Rafael Barbosa, Rosana Rabelo Mançano, Nathália Durães, Renato Borges Pontes, R. H. Miwa, A. Fazzio, and José Eduardo Padilha. Metal chalcogenides janus monolayers for efficient hydrogen generation by photocatalytic water splitting. *ACS Applied Nano Materials*, 2(2):890–897, 2019. [doi:10.1021/acsanm.8b02135](https://doi.org/10.1021/acsanm.8b02135).
- [6] M. Z. Hasan and C. L. Kane. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, 82:3045–3067, Nov 2010. [doi:10.1103/RevModPhys.82.3045](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.3045).
- [7] Z.F Wang, Zheng Liu, and Feng Liu. Organic topological insulators in organometallic lattices. *Nature Communications*, 4(1):1471, 2013. [doi:10.1038/ncomms2451](https://doi.org/10.1038/ncomms2451).
- [8] F. Crasto de Lima, Gerson J. Ferreira, and R. H. Miwa. Tuning the topological states in metal-organic bilayers. *Phys. Rev. B*, 96:115426, Sep 2017. [doi:10.1103/PhysRevB.96.115426](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.115426).
- [9] F. Crasto de Lima, G. J. Ferreira, and R. H. Miwa. Orbital pseudospin-momentum locking in two-dimensional chiral borophene. *Nano Letters*, 19(9):6564–6568, 2019. PMID: 31424949. [doi:10.1021/acs.nanolett.9b02802](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02802).

- [10] Felipe Crasto de Lima and Roberto H. Miwa. Engineering metal-spxy dirac bands on the oxidized sic surface. *Nano Letters*, 20(5):3956–3962, 2020. PMID: 32212713. [doi:10.1021/acs.nanolett.0c01111](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01111).
- [11] Yuan Cao, Valla Fatemi, Ahmet Demir, Shiang Fang, Spencer L. Tomarken, Jason Y. Luo, Javier D. Sanchez-Yamagishi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Efthimios Kaxiras, Ray C. Ashoori, and Pablo Jarillo-Herrero. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, 556(7699):80–84, 2018. [doi:10.1038/nature26154](https://doi.org/10.1038/nature26154).
- [12] Motoaki Hirayama, Satoru Matsuishi, Hideo Hosono, and Shuichi Murakami. Elec-trides as a new platform of topological materials. *Phys. Rev. X*, 8:031067, Sep 2018. [doi:10.1103/PhysRevX.8.031067](https://doi.org/10.1103/PhysRevX.8.031067).
- [13] Shunhong Zhang, Meng Kang, Huaqing Huang, Wei Jiang, Xiaojuan Ni, Lei Kang, Shunping Zhang, Hongxing Xu, Zheng Liu, and Feng Liu. Kagome bands disguised in a coloring-triangle lattice. *Phys. Rev. B*, 99:100404, Mar 2019. [doi:10.1103/PhysRevB.99.100404](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.100404).
- [14] Adam H. Woomer, Daniel L. Druffel, Jack D. Sundberg, Jacob T. Pawlik, and Scott C. Warren. Bonding in 2d donor–acceptor heterostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 141(26):10300–10308, 2019. PMID: 31189058. [doi:10.1021/jacs.9b03155](https://doi.org/10.1021/jacs.9b03155).
- [15] Daniel L. Druffel, Adam H. Woomer, Kaci L. Kuntz, Jacob T. Pawlik, and Scott C. Warren. Electrons on the surface of 2d materials: from layered electrides to 2d electrenes. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(43):11196–11213, 2017. [doi:10.1039/c7tc02488f](https://doi.org/10.1039/c7tc02488f).
- [16] Huaqing Huang, Kyung-Hwan Jin, Shunhong Zhang, and Feng Liu. Topological electride y2c. *Nano Letters*, 18(3):1972–1977, 2018. PMID: 29461837. [doi:10.1021/acs.nanolett.7b05386](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b05386).
- [17] Songtao Zhao, Zhenyu Li, and Jinlong Yang. Obtaining two-dimensional electron gas in free space without resorting to electron doping: An electride based design. *Journal of the American Chemical Society*, 136(38):13313–13318, 2014. PMID: 25188520. [doi:10.1021/ja5065125](https://doi.org/10.1021/ja5065125).
- [18] K. P. Faseela, Ye Ji Kim, Seong-Gon Kim, Sung Wng Kim, and Seunghyun Baik. Dramatically enhanced stability of silver passivated dicalcium nitride electride: Ag–ca2n. *Chemistry of Materials*, 30(21):7803–7812, 2018. [doi:10.1021/acs.chemmater.8b03202](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03202).

- [19] Daniel L. Druffel, Kaci L. Kuntz, Adam H. Woomer, Francis M. Alcorn, Jun Hu, Carrie L. Donley, and Scott C. Warren. Experimental demonstration of an electride as a 2d material. *Journal of the American Chemical Society*, 138(49):16089–16094, 2016. PMID: 27960319. [doi:10.1021/jacs.6b10114](https://doi.org/10.1021/jacs.6b10114).
- [20] Kimoon Lee, Sung Wng Kim, Yoshitake Toda, Satoru Matsuishi, and Hideo Hosono. Dicalcium nitride as a two-dimensional electride with an anionic electron layer. *Nature*, 494(7437):336–340, February 2013. [doi:10.1038/nature11812](https://doi.org/10.1038/nature11812).
- [21] Ji Seop Oh, Chang-Jong Kang, Ye Ji Kim, Soobin Sinn, Moonsup Han, Young Jun Chang, Byeong-Gyu Park, Sung Wng Kim, Byung Il Min, Hyeong-Do Kim, and Tae Won Noh. Evidence for anionic excess electrons in a quasi-two-dimensional ca2n electride by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 138(8):2496–2499, 2016. PMID: 26840946. [doi:10.1021/jacs.5b12668](https://doi.org/10.1021/jacs.5b12668).
- [22] Koichi Momma and Fujio Izumi. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276, Dec 2011. [doi:10.1107/S0021889811038970](https://doi.org/10.1107/S0021889811038970).
- [23] J. Hölzl and F. K. Schulte. *Work function of metals*, pages 1–150. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1979. [doi:10.1007/BFb0048919](https://doi.org/10.1007/BFb0048919).
- [24] Kimoon Lee, Sung Wng Kim, Yoshitake Toda, Satoru Matsuishi, and Hideo Hosono. Dicalcium nitride as a two-dimensional electride with an anionic electron layer. *Nature*, 494(7437):336–340, 2013. [doi:10.1038/nature11812](https://doi.org/10.1038/nature11812).
- [25] Ji Seop Oh, Chang-Jong Kang, Ye Ji Kim, Soobin Sinn, Moonsup Han, Young Jun Chang, Byeong-Gyu Park, Sung Wng Kim, Byung Il Min, Hyeong-Do Kim, and Tae Won Noh. Evidence for anionic excess electrons in a quasi-two-dimensional ca2n electride by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 138(8):2496–2499, 2016. [doi:10.1021/jacs.5b12668](https://doi.org/10.1021/jacs.5b12668).
- [26] J. Hubbard and Brian Hilton Flowers. Electron correlations in narrow energy bands. ii. the degenerate band case. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 277(1369):237–259, 1964. [doi:10.1098/rspa.1964.0019](https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0019).
- [27] Ian Grout. Chapter 3 - pcb design. In Ian Grout, editor, *Digital Systems Design with FPGAs and CPLDs*, pages 123–176. Newnes, Burlington, 2008. [doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-8397-5.00003-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-8397-5.00003-9).
- [28] Ke Zhang, Lingling Luo, Wenjie Li, Honglin Zhang, Yi Zhang, Jiupeng Zhao, and Yao Li. High-performance dissolved oxygen sensors based on platinum(ii) porphyrin

- embedded in polystyrene beads. *New J. Chem.*, 41:6646–6652, 2017. [doi:10.1039/C7NJ01025G](https://doi.org/10.1039/C7NJ01025G).
- [29] R.J. Spiegel. Platinum and fuel cells. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 9(5):357–371, 2004. [doi:https://doi.org/10.1016/j.trd.2004.07.001](https://doi.org/10.1016/j.trd.2004.07.001).
- [30] Yu-Lung Tung, Pei-Chi Wu, Chao-Shiuan Liu, Yun Chi, Jen-Kan Yu, Ya-Hui Hu, Pi-Tai Chou, Shie-Ming Peng, Gene-Hsiang Lee, Ye Tao, Arthur Carty, Ching-Fong Shu, and Fang-Iy Wu. Highly efficient red phosphorescent osmium (ii) complexes for oled applications. *Organometallics*, 23, 07 2004. [doi:10.1021/om0498246](https://doi.org/10.1021/om0498246).
- [31] William R. Gemmill, Mark D. Smith, Ruslan Prozorov, and Hans-Conrad zur Loya. Crystal growth and magnetic properties of lanthanide-containing osmium double perovskites, $\text{Ln}_2\text{NaOsO}_6$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$). *Inorganic Chemistry*, 44(8):2639–2646, 2005. PMID: 15819548. [doi:10.1021/ic048637x](https://doi.org/10.1021/ic048637x).
- [32] Yang Zhang, Ling-Fang Lin, Adriana Moreo, and Elbio Dagotto. Electronic and magnetic properties of quasi-one-dimensional osmium halide OsCl_4 . *Applied Physics Letters*, 120(2):023101, 2022. [doi:10.1063/5.0079570](https://doi.org/10.1063/5.0079570).
- [33] Yosi Shacham-Diamand, Alexandra Inberg, Yelena Sverdlov, and Nathan Croitoru. Electroless silver and silver with tungsten thin films for microelectronics and microelectromechanical system applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(9):3345, sep 2000. [doi:10.1149/1.1393904](https://doi.org/10.1149/1.1393904).
- [34] Hamed Najafi-Ashtiani, Fengjuan Jing, Dougal G. McCulloch, and Behnam Akhavan. Ito-free silver-doped dmd structures: Hipims transparent-conductive nano-composite coatings for electrochromic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 231:111268, 2021. [doi:https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111268](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111268).
- [35] M. Sayer and K. Sreenivas. Ceramic thin films: Fabrication and applications. *Science*, 247(4946):1056–1060, 1990. [doi:10.1126/science.247.4946.1056](https://doi.org/10.1126/science.247.4946.1056).
- [36] Mark A. Hartney, Wayne M. Greene, Dennis W. Hess, and David S. Soong. Oxygen Reactive Ion Etching For Multilevel Lithography. In Murrae J. Bowden, editor, *Advances in Resist Technology and Processing IV*, volume 0771, pages 353 – 357. International Society for Optics and Photonics, SPIE, 1987. [doi:10.1117/12.940343](https://doi.org/10.1117/12.940343).
- [37] N.G Lebedev, I.V Zaporotskova, and L.A Chernozatonskii. Fluorination of carbon nanotubes within the molecular cluster method. *Microelectronic Engineering*, 69(2):511–518, 2003. Proceedings of the Symposium and Summer School on: Nano and Giga Challenges in Microelectronics Research and Opportunities in Russia. [doi:https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(03\)00340-X](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(03)00340-X).

- [38] Martial Pouzet, Marc Dubois, Karine Charlet, and Alexis Béakou. From hydrophilic to hydrophobic wood using direct fluorination: A localized treatment. *Comptes Rendus Chimie*, 21(8):800–807, 2018. Second Colloque français de chimie du fluor. [doi:
https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.03.009](https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.03.009).
- [39] Renato B. dos Santos, Roberto Rivelino, Fernando de B. Mota, and Gueorgui K. Gueorguiev. Exploring hydrogenation and fluorination in curved 2d carbon systems: A density functional theory study on corannulene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(36):9080–9087, 2012. PMID: 22894141. [doi:
10.1021/jp3049636](https://doi.org/10.1021/jp3049636).
- [40] Sridhar Dalai, S. Vijayalakshmi, Pragya Shrivastava, Santosh Param Sivam, and Pratibha Sharma. Preparation and characterization of hollow glass microspheres (hgms) for hydrogen storage using urea as a blowing agent. *Microelectronic Engineering*, 126:65–70, 2014. [doi:
https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.06.017](https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.06.017).
- [41] Jiří Klimeš, David R. Bowler, and Angelos Michaelides. Van der waals density functionals applied to solids. *Phys. Rev. B*, 83:195131, May 2011. [doi:
10.1103/PhysRevB.83.195131](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195131).
- [42] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der moleküle. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927. [doi:
https://doi.org/10.1002/andp.19273892002](https://doi.org/10.1002/andp.19273892002).
- [43] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5):542–548, 1927. [doi:
10.1017/S0305004100011683](https://doi.org/10.1017/S0305004100011683).
- [44] Enrico Fermi. A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements. 1975. [doi:
https://doi.org/10.1016/B978-0-08-017819-6.50030-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-017819-6.50030-7).
- [45] P. A. M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(3):376–385, 1930. [doi:
10.1017/S0305004100016108](https://doi.org/10.1017/S0305004100016108).
- [46] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964. [doi:
10.1103/PhysRev.136.B864](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864).
- [47] Matthias Ernzerhof. Taylor-series expansion of density functionals. *Phys. Rev. A*, 50:4593–4607, Dec 1994. [doi:
10.1103/PhysRevA.50.4593](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.50.4593).
- [48] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965. [doi:
10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133).
- [49] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996. [doi:
10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865).

- [50] John P. Perdew and Kieron Burke. Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. *International Journal of Quantum Chemistry*, 57:309–319, 1996. URL: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1996\)57:3%3C309::AID-QUA4%3E3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1996)57:3%3C309::AID-QUA4%3E3.0.CO;2-1).
- [51] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494–1497, Nov 1979. doi:10.1103/PhysRevLett.43.1494.
- [52] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41:7892–7895, Apr 1990. doi:10.1103/PhysRevB.41.7892.
- [53] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, Dec 1994. doi:10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [54] Charles Kittel. *Introdução a fisica do estado sólido*. 2006. URL: <https://www.wiley.com/en-us/Introduction+to+Solid+State+Physics%2C+8th+Edition-p-9780471415268>.
- [55] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47:558–561, Jan 1993. doi:10.1103/PhysRevB.47.558.
- [56] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1):15–50, 1996. doi:[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [57] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, Oct 1996. doi:10.1103/PhysRevB.54.11169.
- [58] Xiao-Le Qiu, Jian-Feng Zhang, Zhong-Yi Lu, and Kai Liu. Manipulating the electronic and magnetic properties of monolayer electride ca2n by hydrogenation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(40):24698–24704, 2019. doi:10.1021/acs.jpcc.9b06089.
- [59] Pedro H. Souza, José E. Padilha, and Roberto H. Miwa. Structural transition in oxidized ca2n electrenes: Cao/can 2d heterostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(27):14706–14712, 2020. doi:10.1021/acs.jpcc.0c04031.
- [60] Lei Liu and Houlong L Zhuang. High-throughput functionalization of single-layer electride ca2n. *Materials Research Express*, 5(7):076306, jul 2018. doi:10.1088/2053-1591/aad024.
- [61] Min Yu and Dallas R. Trinkle. Accurate and efficient algorithm for bader charge integration. *The Journal of Chemical Physics*, 134(6):064111, 2011. doi:10.1063/1.3553716.

- [62] W Tang, E Sanville, and G Henkelman. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(8):084204, jan 2009. [doi:10.1088/0953-8984/21/8/084204](https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/8/084204).
- [63] Edward Sanville, Steven D. Kenny, Roger Smith, and Graeme Henkelman. Improved grid-based algorithm for bader charge allocation. *Journal of Computational Chemistry*, 28(5):899–908, 2007. [doi:https://doi.org/10.1002/jcc.20575](https://doi.org/10.1002/jcc.20575).
- [64] Graeme Henkelman, Andri Arnaldsson, and Hannes Jónsson. A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 36(3):354–360, 2006. [doi:https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.04.010](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.04.010).
- [65] Yonggang Feng, Bolong Huang, Chengyong Yang, Qi Shao, and Xiaoqing Huang. Platinum porous nanosheets with high surface distortion and pt utilization for enhanced oxygen reduction catalysis. *Advanced Functional Materials*, 29(45):1904429, 2019. [doi:https://doi.org/10.1002/adfm.201904429](https://doi.org/10.1002/adfm.201904429).
- [66] Zahid Ali, Abdul Sattar, S. Jalali Asadabadi, and Iftikhar Ahmad. Theoretical studies of the osmium based perovskites aoso₃ (a=ca, sr and ba). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 86:114–121, 2015. [doi:https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.07.001](https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.07.001).
- [67] Satoshi Yoshio and Kenji Adachi. Polarons in reduced cesium tungsten bronzes studied using the dft + u method. *Materials Research Express*, 6(2):026548, nov 2018. [doi:10.1088/2053-1591/aaef62](https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaef62).
- [68] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 31:805–813, Jan 1985. [doi:10.1103/PhysRevB.31.805](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.805).

APÊNDICE A – DETALHES IMPORTANTES

A.0.1 Entendendo os gráficos

Começando pelos gráficos das bandas de energia, a curva da banda de energia é traçada mostrando as energias permitidas para um dado valor do vetor de onda k . Essa curva é periodicamente repetida em todo o espaço de k , refletindo a periodicidade da função de onda. Quando um elétron ocupa um estado de energia abaixo do nível de Fermi, dizemos que está abaixo do nível de Fermi ou que é um elétron "ocupado". Em contraste, quando um estado eletrônico está acima do nível de Fermi e não é ocupado, ele é referido como um estado eletrônico "desocupado".

A banda de valência (abaixo do nível de Fermi) é a banda de energia mais alta de elétrons que estão ocupados em um material. Por outro lado, a banda de condução (acima do nível de Fermi) é a banda de energia mais baixa de elétrons que estão desocupados em um material, a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é chamada de "gap" de energia. Este gap de energia determina a capacidade do material de conduzir eletricidade e, em geral, materiais com um gap de energia menor (ou nenhum gap de energia) são bons condutores de eletricidade, enquanto materiais com um gap de energia maior são isolantes elétricos.

Já os gráficos de Projeção de Densidade de estados (PDOS) são geralmente plotados com a energia na horizontal e a densidade de estados na vertical. Eles mostram o número de estados eletrônicos permitidos em um determinado intervalo de energia. As regiões onde a densidade de estados é alta correspondem às bandas de energia permitidas, enquanto as regiões onde a densidade de estados é baixa correspondem aos gaps de energia entre as bandas.

A posição do nível de Fermi é geralmente indicada em um gráfico de PDOS, pois essa informação é importante para entender a ocupação dos estados eletrônicos. Os estados eletrônicos abaixo do nível de Fermi são geralmente ocupados pelos elétrons, enquanto os estados eletrônicos acima do nível de Fermi estão vazios.

Os gráficos de PDOS também podem ser usados para prever a condutividade elétrica de um material. Por exemplo, se a densidade de estados na banda de condução é alta, isso indica que há muitos estados eletrônicos disponíveis para que os elétrons se movam e contribuam para a corrente elétrica. Por outro lado, se a densidade de estados na banda de condução é baixa, isso indica que há poucos estados eletrônicos disponíveis para os elétrons se moverem, o que resulta em uma baixa condutividade elétrica.

A.0.2 Isosurface

A visualização de isosuperfície é um método de visualização de dados em três dimensões, geralmente utilizado para exibir campos escalares como densidade eletrônica, potencial eletrostático ou orbitais moleculares. Uma isosuperfície é uma superfície tridimensional que representa um valor particular do campo escalar, conhecido como valor iso.

Para criar uma visualização de isosuperfície, os dados são primeiro representados em uma grade regular em três dimensões, com cada ponto da grade atribuído a um valor escalar. A isosuperfície é gerada identificando todos os pontos da grade em que o valor escalar é igual ao valor iso especificado. Esses pontos da grade são conectados para formar uma superfície contínua, que é renderizada para produzir a visualização final.

A visualização de isosuperfície é particularmente útil no estudo de estruturas moleculares e ciência dos materiais, onde pode ser usada para visualizar a distribuição de elétrons, átomos e moléculas dentro de um material. Uma vantagem da visualização de isosuperfície é que ela permite ao pesquisador ver os dados em três dimensões, o que pode fornecer uma melhor compreensão de estruturas complexas e relacionamentos dentro dos dados.

Em nosso estudo tivemos a visualização de três importantes isosuperfícies, as geradas pela projeção parcial de cargas em $\pm 0.5eV$, Δ_ρ e $\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$, todas com seu isovalor em $0.001e/\text{\AA}^3$.

A projeção parcial de cargas nos permite visualizar a isosuperfície para um determinado intervalo de energia escolhido para estudar em questão, em nosso caso, o intervalo de interesse é em torno de $\pm 0.5eV$ no nível de Fermi, onde podemos estudar a densidade eletrônica dos elétrons perto das bandas de condução e valência, como também os elétrons aniônicos do Ca_2N .

Δ_ρ representa a diferença na densidade eletrônica entre os estados final e inicial de um cálculo, geralmente devido a uma mudança estrutural ou alguma outra perturbação. É calculado subtraindo a densidade eletrônica do estado inicial da densidade eletrônica do estado final.

$\Delta_{\rho\uparrow\downarrow}$ é semelhante ao Δ_ρ , mas separa a diferença de densidade eletrônica em contribuições de diferentes canais de spin. Isso pode fornecer informações sobre a densidade de spin e as propriedades magnéticas do sistema.

A.0.3 Caminho na zona de Brillouin

Em física do estado sólido, a estrutura de bandas é um gráfico que mostra os estados de energia permitidos e proibidos (bandas e gaps de banda) dos elétrons em um sólido cristalino. Esses estados de energia são determinados pelo arranjo periódico de átomos na rede cristalina.

Para visualizar a estrutura de bandas, normalmente usa-se um gráfico de energia versus vetor de onda (k). O vetor de onda k é uma medida do momento dos elétrons no cristal. O gráfico é frequentemente mostrado ao longo de direções de alta simetria específicas na zona de Brillouin, que é a primeira zona de Brillouin da rede recíproca.

A zona de Brillouin é um conceito fundamental em física do estado sólido, e representa o conjunto de todos os vetores de onda k que podem ser obtidos adicionando qualquer vetor de rede recíproca a um ponto k dado. As direções de alta simetria na zona de Brillouin são determinadas pela simetria da rede cristalina.

Para plotar a estrutura de bandas ao longo de direções de alta simetria específicas na zona de Brillouin, normalmente escolhe-se um conjunto de pontos k que conectam pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin. Esse conjunto de pontos k é conhecido como caminho k (k -path). O k -path geralmente é escolhido como uma linha reta ou uma série de linhas retas que conectam pontos de alta simetria.

Ao plotar a energia versus k ao longo do k -path, pode-se visualizar a estrutura de bandas e identificar os estados de energia permitidos e proibidos dos elétrons no cristal. Essas informações podem fornecer insights sobre as propriedades eletrônicas e ópticas do material. Em nossos sistemas, temos células hexagonais e apenas uma quadrada (oxigenação parcial), seus k -path seguem a seguir:

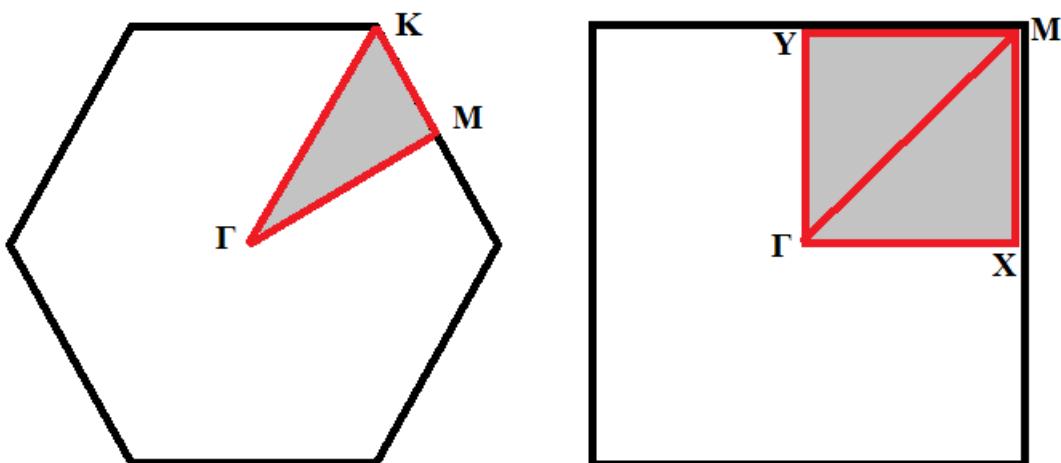


Figura A.1 – Caminho K dos sistemas analizados.

A.0.4 Carga de Bader

A análise Bader [61–64] é baseada na superfície de fluxo-zero da densidade eletrônica, que é a superfície que separa o espaço em regiões onde a densidade eletrônica flui em direção ou afastamento do núcleo atômico. A análise Bader usa essa superfície para particionar a densidade eletrônica em volumes atômicos.

Para calcular a carga Bader associada a um volume atômico, primeiro precisamos definir a superfície de fluxo-zero para cada átomo. Essa superfície é definida como o conjunto de pontos onde o gradiente da densidade eletrônica é zero, ou seja, onde a densidade eletrônica é um ponto estacionário. A superfície de fluxo-zero é, portanto, dada pela equação:

$$\nabla\rho(r) = 0 \quad (\text{A.1})$$

onde ∇ é o operador gradiente e $\rho(r)$ é a densidade eletrônica na posição r .

O volume atômico associado a cada átomo é definido como o conjunto de pontos onde a superfície de fluxo-zero para aquele átomo contém o maior volume. Este volume atômico é, portanto, uma região do espaço que envolve o átomo e contém a maior parte da densidade eletrônica associada a esse átomo.

A carga Bader associada a cada V_i atômico é então calculada integrando a densidade eletrônica dentro desse V_i . Matematicamente, a carga Bader pode ser entendida como:

$$Q_i = \int_{V_i} \rho(r) dV \quad (\text{A.2})$$

onde Q_i é a carga Bader associada ao i -ésimo volume atômico, V_i é o i -ésimo volume atômico e $\rho(r)$ é a densidade eletrônica na posição r .

Em suma, a análise das cargas de Bader podem ser usadas para estudar várias propriedades de um sistema, como sua estrutura eletrônica e reatividade. Elas também podem ser usadas para identificar interações de ligação química entre átomos, já que as cargas associadas aos volumes atômicos podem ser usadas para calcular a transferência de carga entre esses átomos.

A.0.5 Correção de Van der Waals e Hubbard

A correção de Van der Waals é uma correção empírica que pode ser adicionada a cálculos de DFT para melhorar a descrição das interações de dispersão entre moléculas ou átomos. Uma interação de dispersão é uma interação intermolecular de curto alcance que surge devido à flutuação momentânea das densidades eletrônicas dos átomos ou moléculas.

Essas flutuações momentâneas na densidade eletrônica geram dipolos instantâneos que, por sua vez, criam campos elétricos em torno da molécula ou átomo. Esses campos elétricos induzem dipolos em outras moléculas ou átomos próximos, resultando em uma atração intermolecular de curto alcance conhecida como interação de dispersão.

Tais interações são importantes em muitos fenômenos físicos e químicos, incluindo a formação de líquidos e sólidos, a ligação entre moléculas em soluções, a estabilidade de moléculas em solução e principalmente em adesão de superfícies. No entanto, muitos funcionais de DFT padrão não levam em consideração essas interações de dispersão, o que pode levar a erros significativos na previsão de propriedades moleculares. A correção de van der Waals é uma maneira de contornar essa limitação adicionando termos que modelam essas interações de dispersão.

A correção de Hubbard, por outro lado, é uma técnica usada em cálculos de mecânica quântica para levar em conta a forte correlação eletrônica em sistemas sólidos. Em muitos materiais, especialmente em metais de transição e em sistemas com orbitais parcialmente preenchidos, os elétrons são altamente correlacionados, o que significa que suas interações mútuas são significativas e não podem ser descritas de forma precisa por cálculos padrão de mecânica quântica.

A correção é uma abordagem que adiciona um termo de interação eletrônica adicional no Hamiltoniano de um sistema para representar de forma mais precisa as interações fortes entre elétrons. O termo de interação de Hubbard é uma energia repulsiva entre elétrons que ocupam o mesmo orbital, e é ajustado para reproduzir as propriedades conhecidas do sistema em estudo.

Este método é frequentemente usada em cálculos de DFT, onde é conhecido por DFT + U, que são cálculos de densidade funcional estendidos que incorporam a correção de Hubbard, o termo "U". A correção é, portanto, usada em cálculos de materiais para descrever a interação eletrônica de estados fortemente correlacionados em sólidos, como em sistemas com magnetismo forte ou transições de fase.

APÊNDICE B – DETALHES DA SIMULAÇÃO

B.0.1 INPUTS

Os sistemas estudados foram simulados usando o código VASP via uso de DFT, onde foi elaborado a relaxação do material e obtenção de dados da estrutura eletrônica. Foi usado o formalismo do método PAW e ondas planas, contendo a parametrização PBE. Segue os detalhes de nossas simulações.

Primeiramente, temos que a expansão em ondas planas dos orbitais de Kohn-Sham tem um limite de 520.00eV em todas simulações. Referente à relaxação dos sistemas, todos foram mapeados usando o método de Gamma-Pack. A malha usada na relaxação para cada sistema é diferente, onde temos $(8 \times 8 \times 8)$ para Ca_2N prestine, $(12 \times 12 \times 1)$ para a mono camada e adsorção de metais e não metais, e $(4 \times 4 \times 1)$ para as vacâncias em monocamada e $(4 \times 4 \times 8)$ para vacâncias em multicamada, onde os resultados estão condizentes com a literatura. Todas relaxações foram realizadas de modo que a força mínima entre os átomos fosse igual à $1\text{E-}5\text{eV}/\text{\AA}$. A elaboração da estrutura de bandas em todos os sistemas utilizou-se 100 pontos \mathbf{K} para mapear a Zona de Brillouin em cada direção do respectivos pontos de alta simetria. É importante mencionar que em simulações em multicamadas foi usada correção de Van der Waals e sistemas com Pt , Os , W a correção de Hubbard, cujos valores U são respectivamente 8.25, 2.00 e 3.8 eV. [65–67]. O STM simulado para o Ca_2N foi utilizado Tersoff-Hamann [68], apenas em estados desocupados até 1,00 eV.

B.0.2 Otimização Ca_2N

Foi otimizado a estrutura do Ca_2N , contendo um corte de 520eV, já visto otimizado, onde foi obtido os seguintes dados para os pontos K e estrutura:

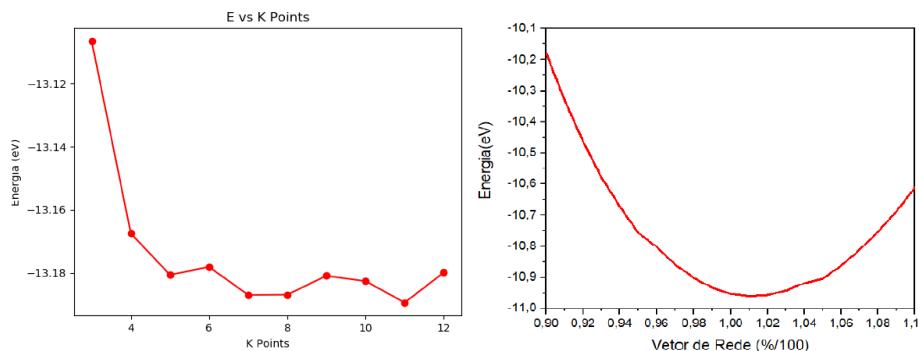


Figura B.1 – Otimização da estrutura.