UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JOZIANO RONY DE MIRANDA MONTEIRO

Estudo *ab initio* por DFT+U de monocamadas de $Sn_{1-x}SeAg_x$, $SnSe_{1-x}Ag_x$ e ZnX(X=O, S, Se, Te)

Suporte:









Manaus - AM
2021

JOZIANO RONY DE MIRANDA MONTEIRO

Estudo *ab initio* por DFT+U de monocamadas de $Sn_{1-x}SeAg_x$, $SnSe_{1-x}Ag_x$ e ZnX(X=O, S, Se, Te)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como quesito necessário para a obtenção do título de Doutor em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota

Manaus - AM
Fevereiro, 2021

© *Todos os direitos autorais reservados.*

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Monteiro, Joziano Rony de Miranda
M775e Estudo ab initio por DFT+U de monocamadas de Sn(1-x)SeAg(x), SnSe(1-x)Ag(x) e ZnX(X=O, S, Se, Te) / Joziano Rony de Miranda Monteiro . 2021
222 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Hidembergue Ordozgoith da Frota
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Teoria do Funcional da Densidade. 2. Interação de Hubbard. 3. Propriedades Termoelétricas. 4. Monocamada de SnSe. 5. Monocamada de ZnX(X=O, S, Se, Te). I. Frota, Hidembergue Ordozgoith da. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Universidade Federal do Amazonas

Programa de Pós-Graduação em Física

ATA DA 3ª DEFESA DE TESE DO DOUTORADO EM FÍSICA DO PPGFIS/UFAM

DISCENTE:	Joziano Rony de Miranda Monteiro
DATA:	26/02/2021
HORÁRIO:	*14:00h*
LOCAL:	*Google Meet*
TÍTULO:	**"Estudo ab initio por DFT+U de monocamadas de Sn1-xSeAgx, SnSe1-xAgx e ZnX (X=O, S, Se, Te)"**

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota	Presidente	UFAM
Prof. Dr. Celso Ricardo Caldeira Rego	Membro	Instituto Max Planck
Profa. Dra. Angsula Ghosh	Membro	UFAM
Prof. Dr. Cícero Augusto Mota Cavalcante	Membro	UFAM
Profa. Dra. Marta Silva dos Santos Gusmão	Membro	UFAM

Reuniu-se a Banca Examinadora acima descrita, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas, para o Exame de Defesa da Tese de Doutorado sob o título **"Estudo ab initio por DFT+U de monocamadas de Sn1-xSeAgx, SnSe1-xAgx e ZnX (X=O, S, Se, Te)"** do candidato **Joziano Rony de Miranda Monteiro**. A sessão foi aberta pelo Presidente da Banca Examinadora – **Prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota**. Após a explanação do candidato, o presidente passou a palavra aos componentes da Banca Examinadora. Terminada a arguição, a Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta, tendo como resultado:

(X) **APROVADO**

( ) **APROVADO COM RESTRIÇÕES** (SESSÃO SUSPENSA) – as exigências que constam na folha de modificações devem ser atendidas em prazo fixado pela banca (não superior a 60 dias).

( ) **NÃO APROVADO**

Encerrada a sessão, o presidente informou o resultado. Nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão e, para constar, eu **Hidembergue Ordozgoith da Frota,** lavrei a presente ata, que assino com os membros da Banca Examinadora. Manaus, 26 de fevereiro de 2021.

Prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota _____

Prof. Dr. Celso Ricardo Caldeira Rego _____

Profa. Dra. Angsula Ghosh _____

Prof. Dr. Cícero Augusto Mota Cavalcante _____

Profa. Dra. Marta Silva dos Santos Gusmão _____

A vida vai além do que podemos ver, ouvir e sentir. Acredito que a natureza seja da mesma forma.

Agradecimento

Agradeço à Deus por toda sabedoria, paciência e oportunidade. Os caminhos que me conduziram até este momento foram árduos e sem seu auxílio nada disso seria possível. Agradeço à minha Família pela criação e formação de valores. Em especial, agradeço *in memorian* aos meus Avós maternos, Dalmácio Cauby Farias de Miranda e Palmira Luiza de Vasconcelos, pelos sacrifícios feitos no passado sem os quais eu não teria chegado até aqui. Agradeço a minha Mãe, Jarina Luiza de Miranda, por toda dedicação, rigidez e amor para comigo e meus irmãos. Seus esforços se refletem no presente trabalho. Agradeço à minha esposa Shirley, pela paciência, companheirismo e amor.

Agradeço aos meus Mestres, desde o ensino fundamental até o ensino superior. Se cheguei até aqui foi porque eles compartilharam seus conhecimentos comigo.

Agradeço aos professores Adelino Ribeiro, Marcílio de Freitas e Walter Castro Jr, por darem contribuições relevantes à minha formação. Agradeço ao professor Antônio Bittencourt pela amizade.

Agradeço ao orientador do presente trabalho, prof. Hidembergue Ordozgoith da Frota, pela dedicação, comprometimento, direcionamento e valiosa contribuição para minha formação acadêmica, científica e profissional.

Agradeço a profa. Marta Gusmão pela contribuição na determinação do parâmetros de Hubbard, ao prof. Cícero Mota por todo empenho em manter o Laboratório de Modelagem e Simulação Computacional - LMSC da UFAM funcionando com capacidade máxima. Agradeço a profa. Daniela Triches e ao prof. Mircea Galiceanu pelo esforço em atender, em 2017, as demandas por infraestrutura dos alunos do PPGFIS/UFAM. Agradeço a profa. Angsula Ghosh, atual coordenadora do PPGFIS/UFAM, pela dedicação e empenho em elevar cada vez mais o nível de excelência do programa de pós-graduação.

Agradeço aos amigos e colegas da pós-graduação, Adriano Carolino, Cássio Maciel, Cláudio Natálio, Cleverton Dias, Douglas Gonçalves, Henrique Pecinatto, Luã Costa, Nahuel Arenillas, Noah Hitotuzi, Ozéias Picanço, Roberta Bernadino, Salomão Costa e Thainnar Sales.

Agradeço a CAPES pelo auxilio financeiro por meio do programa de demanda social. Também agradeço a FAPEAM e ao CNPQ pelo apoio financeiro ao PPGFIS/UFAM, que beneficia todos os alunos do programa. Agradeço a UFAM pela infraestrutura e em particular ao GEOTEC/UFAM, por ter me alocado em suas instalações.

Resumo

Sistemas cristalinos bidimensionais são estudados na presente tese. Inicialmente, utiliza-se a abordagem do Hamiltoniano modelo para estudar um sistema composto por grafeno depositado sobre um substrato de rede hexagonal, levando em consideração a interação de Hubbard. Neste estudo, busca-se compreender, do ponto de vista da modelagem proposta, os mecanismos que podem induzir a uma abertura de gap na relação de dispersão do sistema. Os resultados mostraram que a abertura de gap pode ser induzida pela não homogeneidade da interação de Hubbard nas sub-redes do substrato ou pela forte hibridização entre as monocamadas. As estruturas de bandas obtidas através do modelo e as obtidas através da abordagem *ab initio*, via Teoria do Funcional de Densidade, mostram-se estar, qualitativamente, em bom acordo, apesar de as duas abordagens terem filosofias distintas. Na sequência, utiliza-se a abordagem *ab initio*, via Teoria do Funcional de Densidade, levando em conta a interação de Hubbard, método conhecido como DFT+U, para estudar as propriedades eletrônicas e termoelétricas das monocamadas de SnSe com estrutura pura (M-SnSe), modificada por vacância (M-$SnSe_{1-x}$, M-$Sn_{1-x}Se$) e dopada por substituição por átomos de Ag (M-$SnSe_{1-x}Ag_x$, M-$Sn_{1-x}SeAg_x$), onde x corresponde as proporções de 25% e 12,5%, afim de investigar os efeitos das vacâncias e dopagem por Ag no desempenho termoelétrico do material. Os resultados mostram que as vacâncias de Sn[Se] e a dopagem substitucional por Ag, nas proporções estudadas, reduzem o desempenho termoelétrico quando comparado a estrutura pura. As vacâncias de Sn se mostraram mais prejudiciais ao desempenho termoelétrico do que as vacâncias de Se. Utilizando o mesmo método, estuda-se a estabilidade elástica e dinâmica, bem como das propriedades eletrônicas, termoelétricas e óticas das monocamadas ZnX(X=O, S, Se, Te). Os resultados mostram que as estruturas são dinamicamente estáveis, possuem gap direto no ponto de simetria Γ, têm baixa condutividade térmica da rede, seu desempenho termoelétrico é de aproximadamente 1, o ZnO e ZnS são transparentes à luz visível, o ZnSe tem cor laranja e o ZnTe cor azul. Existe um deslocamento, regido por regras de seleção, da energia do limiar de absorção para o ultravioleta, que aparece quando a polarização é perpendicular ao plano das monocamadas, onde os espectros de absorção estão deslocados para o ultravioleta de: 1,96 eV (ZnO), 1,46 eV (ZnS), 1,51 eV (ZnSe) e 1,88 eV (ZnTe).

Palavras-chave: **Teoria do Funcional da Densidade. Interação de Hubbard. Grafeno. Monocamada de SnSe. Monocamada de ZnX(X=O, S, Se, Te). Propriedades Termoelétricas.**

Abstract

The present thesis addresses two types of theoretical studies for two-dimensional crystalline systems. Initially, the Hamiltonian model approach has been used to study a system composed of graphene deposited on a hexagonal lattice substrate taking into account the Hubbard interaction. The prinicipal objective is to understand the mechanisms that could induce a gap in the dispersion relation of the system. A comparison between the results of the above model and the *ab initio* approach, via Density Functional Theory - DFT, shows a good agreement, inspite od having different philosophies. The gap in this system could be induced by the inhomogeneity of Hubbard's interaction in the substrate sublattices or by the strong hybridization between the monolayers. The second part of our work involves the use *ab initio* approach via DFT with Hubbard's interaction, a method known as DFT+U to study the electronic and thermoelectric properties of SnSe monolayer and its derivatives. Pristine structure (M-SnSe) along with that modified by vacancy (M-$SnSe_{1-x}$, M-$Sn_{1-x}Se$) and also doped by substitution of Ag atoms (M-$SnSe_{1-x}Ag_x$, M-$Sn_{1-x}SeAg_x$) were considered. In this work, x corresponds to the proportions of 25% and 12.5 %. The effects of vacancies and Ag doping on the thermoelectric performance of the materials are considered. The results show that the Sn[Se] vacancies and the substitutional doping by Ag, reduce the thermoelectric performance when compared to that of the pure structure. Sn vacancies were more detrimental to thermoelectric performance than Se vacancies. Using the same method, the elastic and dynamic stability, as well as the electronic, thermoelectric and optical properties of the ZnX monolayers (X = O, S, Se, Te) are also studied. The results show that the structures are dynamically stable, have a direct gap at the Γ point symmetry. They have low lattice thermal conductivity and their thermoelectric performance is approximately 1. ZnO and ZnS are transparent to visible light where ZnSe and ZnTe have orange and blue colors, respectively. The observed shift in the energy from the absorption threshold to the ultraviolet region governed by selection rules appears when the polarization is perpendicular to the plane of the monolayers. The absorption spectra are displaced to the ultraviolet region by 1.96 eV (ZnO), 1.46 eV (ZnS), 1.51 eV (ZnSe) and 1.88 eV (ZnTe).

Keywords: **Density Functional Theory. Hubbard Interaction. Graphene. SnSe Monolayer. ZnX(X=O, S, Se, Te) Monolayers. Thermoelectric Properties.**

Lista de Figuras

2.1 Evolução do número de publicações e do desempenho termoelétricos dos materiais ao longo dos anos. 6

2.2 Ilustração, efeito Seebeck. 7

2.3 Dispositivo termoelétrico. 17

2.4 Estrutura cristalina do SnSe Pnma. 17

2.5 Tinselenideno. 20

3.1 Exemplos de alguns sistemas quânticos de muitas partículas constituídos por carbono. 22

3.2 Ilustração. Sistema de elétrons não interagentes sujeitos à ação de um potencial externo multiplicativo $v_s(\boldsymbol{r})$, com estado fundamental não degenerado $|\Phi_0\rangle$ e densidade eletrônica $n_{0s}(\mathbf{r})$. 29

3.3 Representação simplificada do núcleo da Teoria do Funcional de Densidade, onde mapeia-se um sistema de N-partículas interagentes através de um sistema efetivo não interagente. A conexão primordial entre tais sistemas é feita através da densidade eletrônica do estado fundamental. 32

3.4 Processo autoconsistente de solução da equação de KS (3.57). 39

4.1 Representação de um sistema composto por uma monocamada de rede hexagonal. 53

4.2 Rede no espaço real. 55

4.3 Esquema autoconsistente para cálculo dos números de ocupação(esquerda). Caminho $\Gamma - K - M - \Gamma$ a ser varrido na FBZ durante o cálculo autoconsistente (direita). 63

4.4 Resultados para o caso em que a rede é homogênea na interação de Hubbard ($U_a = U_b$). 64

4.5 Resultados para o caso em que a rede não é homogênea em relação à interação de Hubbard, com $U_a = 2.0$ eV e diferentes valores de U_b. 65

4.6 Resultados para o caso em que a rede não é homogênea na interação de Hubbard, com $U_b = 0$ e diferentes valores de U_a. 66

4.7 Superfícies. Resultados para o caso em que a rede é homogênea na interação de Hubbard. . . . 68

4.8 Superfícies. Resultados para o caso em que a rede não é homogênea na interação de Hubbard, com $U_b = 0$ eV. . . . 69

4.9 Superfícies. Resultados para o caso em que a rede não é homogênea na interação de Hubbard, com $U_b = 2$ eV. . . . 70

4.10 Representação do sistema composto por grafeno depositado sobre um substrato de rede hexagonal com interação de Hubbard. . . . 71

4.11 Resultados para a bicamada composta por grafeno depositado sobre um substrato que possui rede homogênea na interação de Hubbard, com $U_a = U_b = 0$ eV. . . . 81

4.12 Resultados para a bicamada composta por grafeno depositado sobre um substrato que possui uma rede não homogênea na interação de Hubbard, com $U_a = 2$ eV e $U_b = 0$ eV. . . . 82

4.13 Resultados para a bicamada composta por grafeno depositado sobre um substrato que possui uma rede não homogênea na interação de Hubbard, com $U_a = 6$ eV e $U_b = 0$ eV. . . . 83

4.14 Resultados para a bicamada composta por grafeno depositado sobre um substrato que possui uma rede não homogênea na interação de Hubbard, com $U_a = 10$ eV e $U_b = 0$ eV. . . . 84

4.15 Superfícies. Resultados para a bicamada composta por grafeno depositado sobre um substrato que possui uma rede não homogênea na interação de Hubbard, com $U_b = 0$ eV. . . . 85

4.16 Estrutura de bandas, onde o gap sofre transição entre $\overline{\Gamma K}$, $\overline{KM}$ e $\overline{M\Gamma}$ dependendo da razão $t_\perp/t_1$, com $U_a = 10$ eV e $U_b = 0$ eV. . . . 87

4.17 Estrutura de bandas, onde o gap ocorre em Γ para valores $t_\perp/t_1 \geq 3$, com $U_b = 0$ eV. . . . 87

4.18 Gap em função de U_a e $t_\perp/t_1$, com $U_b = 0$ eV. . . . 88

4.19 Estrutura de bandas, onde o gap sofre transição entre $\overline{\Gamma K}$, $\overline{KM}$ e $\overline{M\Gamma}$ dependendo da razão $t_\perp/t_1$, com $U_a = 10$ eV e $U_b = 0$ eV. . . . 89

4.20 Estrutura de bandas, onde o gap permance fechado quando $t_{\perp b} = 0$ eV. . . . 89

4.21 Comparação entre os resultados do Hamiltoniano modelo e da DFT. . . . 90

5.1 M-SnSe. As esferas de cor cinza representam os átomos de Sn e as de cor amarela os de Se. . . . 93

5.2 Testes de convergência das dimensões da malha de pontos $\boldsymbol{k}$ de Monkhorst-Pack. . . . 95

5.3 Estrutura de bandas, densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) por átomo e por orbitais para a M-SnSe na abordagem DFT+U. 97

5.4 Influência da configuração estrutural inicial, antes do relaxamento, sobre a natureza do gap. 99

5.5 Sobreposição entre a estrutura de bandas calculada com funções de ondas planas PWSCF e a estrutura de bandas interpolada calculada com funções de Wannier MLWFs. 100

5.6 Potencial químico (μ) da M-SnSe em função da temperatura e variação de concentração de portadores. 101

5.7 Componente tensorial $xx[yy]$ da condutividade elétrica em função da temperatura e potencial químico. 102

5.8 Componente tensorial $xx[yy]$ da condutividade térmica eletrônica em função da temperatura e potencial químico. 103

5.9 Componente tensorial $xx[yy]$ da coeficiente de Seebeck em função da temperatura e potencial químico. 103

5.10 Componente tensorial $xx[yy]$ do fator de potência em função da temperatura e potencial químico. 104

5.11 Componente tensorial $xx[yy]$ da figura de mérito em função da temperatura e potencial químico. 105

5.12 Monocamadas de $Sn_{1-x}Se$, $SnSe_{1-x}$, $Sn_{1-x}SeAg_x$, $SnSe_{1-x}Ag_x$. As esferas de cor cinza representam os átomos de Sn, as de cor amarela os de Se e as de cor vermelha os átomos de Ag. 107

5.13 Estrutura de bandas, densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) por átomo para as monocamadas de $SnSe_{0,75}$, na abordagem DFT+U. 109

5.14 Estrutura de bandas, densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) por átomo para as monocamadas de $SnSe_{0,875}$, na abordagem DFT+U. 110

5.15 Estrutura de bandas, densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) por átomo para as monocamadas de $Sn_{0,75}Se$, na abordagem DFT+U. 110

5.16 Estrutura de bandas, densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) por átomo para as monocamadas de $Sn_{0,875}Se$, na abordagem DFT+U. 111

5.17 Estrutura de bandas, DOS e PDOS por átomo para as monocamadas de $SnSe_{0,75}Ag_{0,25}$, na abordagem DFT+U. 111

5.18 Estrutura de bandas, DOS e PDOS por átomo para as monocamadas de $SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$, na abordagem DFT+U. 112

5.19 Estrutura de bandas, DOS e PDOS por átomo para as monocamadas de $Sn_{0,75}SeAg_{0,25}$, na abordagem DFT+U. 112

5.20 Estrutura de bandas, DOS e PDOS por átomo para as monocamadas de $Sn_{0,875}SeAg_{0,125}$, na abordagem DFT+U. 113

5.21 PDOS por orbitais para as monocamadas de $SnSe_{0,75}$, na abordagem DFT+U.113

5.22 PDOS por orbitais para as monocamadas de $SnSe_{0,875}$, na abordagem DFT+U.114

5.23 PDOS por orbitais para as monocamadas de $Sn_{0,75}Se$, na abordagem DFT+U.114

5.24 PDOS por orbitais para as monocamadas de $Sn_{0,875}Se$, na abordagem DFT+U.115

5.25 PDOS por orbitais para as monocamadas de $SnSe_{0,75}Ag_{0,25}$, na abordagem DFT+U. 115

5.26 PDOS por orbitais para as monocamadas de $SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$, na abordagem DFT+U. 116

5.27 PDOS por orbitais para as monocamadas de $Sn_{0,75}SeAg_{0,25}$, na abordagem DFT+U. 116

5.28 PDOS por orbitais para as monocamadas de $Sn_{0,875}SeAg_{0,125}$, na abordagem DFT+U. 117

5.29 Potencial químico (μ) para as monocamadas M-$SnSe_{0,875}$ e M-$Sn_{0,875}Se$, em função da temperatura e variação de concentração de portadores. 118

5.30 Comparação da componente tensorial xx da condutividade elétrica em função do potencial químico, à temperatura de 300K, entre as monocamadas de SnSe, $SnSe_{1-x}$, $Sn_{1-x}Se$, $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$. 121

5.31 Comparação da componente tensorial xx da condutividade térmica eletrônica em função do potencial químico, à temperatura de 300K, entre as monocamadas de SnSe, $SnSe_{1-x}$, $Sn_{1-x}Se$, $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$. . . . 122

5.32 Comparação da componente tensorial xx do coeficiente de Seebeck em função do potencial químico, à temperatura de 300K, entre as monocamadas de SnSe, $SnSe_{1-x}$, $Sn_{1-x}Se$, $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$. 123

5.33 Comparação da componente tensorial xx do fator de potência em função do potencial químico, à temperatura de 300K, entre as monocamadas de SnSe, $SnSe_{1-x}$, $Sn_{1-x}Se$, $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$. 124

5.34 Comparação da componente tensorial xx da figura de mérito em função do potencial químico, à temperatura de 300K, entre as monocamadas de SnSe, $SnSe_{1-x}$, $Sn_{1-x}Se$, $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$. 125

6.1 M-SnSe dopada substitucionalmente por átomos de Zn, com substituição de 50% de Sn por Zn. As esferas de cor cinza representam os átomos de Sn, as de cor amarela, os átomos de Se, e as de cor roxa, os átomos de Zn. 127

6.2 Estrutura cristalina das camadas de ZnX (X = O, S, Se, Te). 129

6.3 Para as monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te), com $U \neq 0$, apresenta-se nas colunas à esquerda (a), ao centro (b) e à direita (c), os parâmetros a seguir. Coluna (a): função de localização eletrônica (ELF); coluna (b): distribuição da densidade da pseudocarga eletrônica; coluna (c): densidade de carga da célula unitária subtraída da superposição da carga atômica. . . 131

6.4 Espectros dos fônons para as camadas de ZnX (X = O, S, Se, Te), com $U = 0$. 135

6.5 Espectros dos fônons para as monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te), com $U \neq 0$. 136

6.6 Estrutura de bandas e densidade de estados projetadas (PDOS) para as monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te). A numeração em vermelho das bandas 1, 2 e 3 foi introduzida par ser utilizada na discussão das propriedades ópticas. 137

6.7 (a) Comparação da condutividade térmica da rede κ_L para a monocamada de ZnO obtida com a função de Slack modificada e BTE-DFT. (b) Condutividade térmica da rede das monocamadas de ZnO, ZnS, ZnSe e ZnTe, calculadas com a função de Slack modificada. 139

6.8 Coluna da esquerda: Propriedades termoelétricas das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) em função da concentração e tipo de portadores de carga, a temperatura fixa de 300 K. Coluna da direita: Propriedades termoelétricas das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) em função da temperatura, a uma concentração fixa de portadores de 10^{12}cm^{-2}. 141

6.9 Primeira[segunda] coluna: Parte imaginária[real] da constante dielétrica das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) em função da energia com o campo elétrico $\mathbf{E}$ paralelo aos eixos x, y. Terceira[quarta] coluna: Parte imaginária[real] da constante dielétrica das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) em função da energia com o campo elétrico $\mathbf{E}$ paralelo ao eixo z. 143

6.10 Coluna da esquerda: Absorção óptica das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) em função da energia, com a polarização (direção do campo elétrico $\mathbf{E}$) paralela aos eixos x e y. Coluna da direita: Absorção óptica das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) em função da energia, com a perpendicular ao plano xy 145

6.11 Refletividade das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) em função da energia, com incidência da luz normal ao plano da monocamada. 146

A.1 Conjuntos V, G e N de potenciais externos $v_i(\boldsymbol{r})$, estados fundamentais associados $|\Psi_{0,v_i}\rangle$ e densidades eletrônicas de estado fundamental $n_{0,v_i}(\boldsymbol{r})$, respectivamente. 166

A.2 Correspondência entre potenciais externos $v_i(\boldsymbol{r})$, estados fundamentais associados $|\Psi_{0,v_i}\rangle$ e densidades eletrônicas de estado fundamental $n_{0,v_i}(\boldsymbol{r})$. . . 167

A.3 Correspondência entre os potenciais $v_i(\boldsymbol{r})$, subconjuntos de estados fundamentais G_{v_i} associados e subconjuntos de densidades eletrônicas de estados fundamentais N_{v_i} no caso degenerado. 168

F.1 Trecho $\overline{\Gamma K}$, $\overline{KM}$ e $\overline{M\Gamma}$ ao longo do qual será avaliado $|\Phi_{\boldsymbol{k}}|$. 196

G.1 Superfície $\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$. Em a) e b) $U_a = 0$ e 8 eV respectivamente, com $U_b = 0$ eV. Adotou-se $t = 2,97$ eV. 205

G.2 Superfície $\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$. Em a) e b) $U_b = 1$ e 8 eV respectivamente, com $U_a = 2$ eV. Adotou-se $t = 2,97$ eV. 206

G.3 Superfície $\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$. Em a) e b) $U_a = U_b = 4$ e 9 eV respectivamente. Adotou-se $t = 2,97$ eV. 207

H.1 Componente tensorial xx da condutividade elétrica em função da temperatura e potencial químico. 208

H.2 Componente tensorial $xx[yy]$ da condutividade elétrica em função da temperatura e potencial químico para as monocamadas de $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$. 209

H.3 Componente tensorial $xx[yy]$ da condutividade térmica eletrônica em função da temperatura e potencial químico. 210

H.4 Componente tensorial $xx[yy]$ da condutividade térmica eletrônica em função da temperatura e potencial químico para as monocamadas de $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$. 211

H.5 Componente tensorial $xx[yy]$ do coeficiente de Seebeck em função da temperatura e potencial químico. 212

H.6 Componente tensorial $xx[yy]$ do coeficiente de Seebeck em função da temperatura e potencial químico para as monocamadas de $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$. 213

H.7 Componente tensorial $xx[yy]$ do fator de potência em função da temperatura e potencial químico. 214

H.8 Componente tensorial $xx[yy]$ do fator de potência em função da temperatura e potencial químico para as monocamadas de $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$. 215

H.9 Componente tensorial $xx[yy]$ da figura de mérito em função da temperatura e potencial químico. 216

H.10 Componente tensorial $xx[yy]$ da figura de mérito em função da temperatura e potencial químico para as monocamadas de $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$. . 217

I.1 Potencial quimico em função da temperatura e concentração de portadores. 218

I.2 Condutividade elétrica (coluna da esquerda) e Condutividade térmica eletrônica (coluna da direita) em função do potencial químico e temperatura. 219

I.3 Coeficiente de Seebeck (coluna da esquerda) e Fator de potência (coluna da direita) em função do potencial químico e temperatura. 220

I.4 Figura de mérito em função do potencial químico e temperatura (coluna da esquerda) e condutividade elétrica, térmica eletrônica, coeficiente de Seebeck e fator de potência (coluna da direita) em função do potencial químico à 300K. 221

I.5 Figura de mérito em função do potencial químico à 300K para o ZnX (X = O, S, Se, Te). 222

Lista de Tabelas

3.1 Convenção da notação de Voigt para as constantes elásticas C_{ijkl} 40

5.1 Parâmetros otimizados para a M-SnSe na abordagem DFT+U em comparação com resultados obtidos por outros autores, onde a e b são os parâmetros de rede, d a distância interplanar média e c a região de vácuo entre monocamadas adjacentes. O campo contendo traço indica que o parâmetro não foi reportado pelo autor. 96

5.2 Gap calculado para a M-SnSe na abordagem DFT+U em comparação com resultados obtidos por outros autores. 98

5.3 Parâmetros estruturais e energia de coesão para as duas configurações da figura 5.4. 99

5.4 Parâmetros otimizados para as monocamadas de SnSe modificada por vacância, M-$SnSe_{1-x}$, M-$Sn_{1-x}Se$, e dopadas substitucionalmente por átomos de Ag, M-$SnSe_{1-x}Ag_x$, M-$Sn_{1-x}SeAg_x$, na abordagem DFT+U, onde a e b são os parâmetros de rede, d a distância interplanar média, c a região de vácuo entre monocamadas adjacentes e E_{coh} é a energia de coesão. 108

6.1 Parâmetros Hubbard U (em eV) para o Zn e os átomos de O, S, Se e Te, obtidos do cálculo autoconsistente nas monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te). 129

6.2 Otimização geométrica das monocamadas de ZnX (X= O, S, Se, Te). . . . 130

6.3 Energia de coesão (em eV) das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te). . 132

6.4 Constantes elásticas das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te). 134

6.5 Estabilidade dinâmica de acordo com a análise da relação de dispersão de fônons das camadas de ZnX (X = O, S, Se, Te). 136

6.6 Gap de energia (em eV) das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te). . . 138

6.7 Constante dielétrica estática em ambas as direções da polarização (direção do campo elétrico **E**) das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te). 143

6.8 Regra de seleção do dipolo elétrico para absorção de radiação por um elétron. 147

Lista de Abreveaturas

DFT - Teoria do Funcional de Densidade

HK - Hohenberg-Kohn

KS - Kohn-Sham

HKS - Hohenberg-Kohn-Sham

FBZ - Primeira zona de Brillouin

RBA - Aproximação de banda rígida

M-SnSe - Monocamada de SnSe

CBM - Mais baixo nível desocupado da banda de condução

VBM - Mais alto nível ocupado da banda de valência

Sumário

1 Introdução **1**

1.1 Introdução 1

1.2 Objetivos 2

1.3 Justificativa 2

1.4 Metodologia 3

1.5 Organização da Tese 4

2 Conceitos Básicos e Contextualização **5**

2.1 Introdução 5

2.2 Aspectos históricos da Termoeletricidade 7

2.2.1 Efeitos Seebeck, Peltier e Thomson 7

2.2.2 Linha do tempo 8

2.3 Aspectos básicos sobre a eficiência termoelétrica de materiais 11

2.3.1 Figura de mérito 11

2.3.2 Metais, semicondutores ou isolantes? 11

2.3.3 Algumas considerações sobre a relação entre S, σ e κ 11

2.3.4 Dispositivos termoelétricos 16

2.4 SnSe como material termoelétrico promissor 16

2.4.1 Tinselenideno 19

3 Fundamentos Teóricos e Computacionais **21**

3.1 Introdução 21

3.2 Sobre os sistemas interagentes de N-partículas 21

3.3 Sobre a Teoria do Funcional de Densidade 23

3.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . 25
3.3.2 Equações de Kohn-Sham . . . 28
3.3.3 Aspectos computacionais . . . 37
3.4 Cálculo das propriedades mecânicas . . . 39
3.5 Cálculo das propriedades termoelétricas . . . 42
3.6 Cálculo das propriedades ópticas . . . 46
3.7 Funções de Green e o método da equação do movimento . . . 48
3.7.1 Funções de Green e a equação do movimento . . . 48
3.7.2 Função espectral e número de ocupação: Um Teorema sobre as funções retardadas de Green no domínio da frequência . . . 49

4 Um modelo para o grafeno sobre substrato com interação de Hubbard 51
4.1 Introdução . . . 51
4.2 O modelo para o substrato . . . 52
4.2.1 O Hamiltoniano no espaço dos momentos . . . 54
4.2.2 Aproximação do Campo Médio . . . 56
4.2.3 Autovalores de energia do sistema . . . 57
4.2.4 Aplicação do Método da Equação do Movimento . . . 57
4.2.5 Aplicação do Teorema 1 ao cálculo das funções espectrais e números de ocupação . . . 60
4.2.6 Espectro de energia da função $\Lambda_4(\boldsymbol{k}\sigma, \omega)$ . . . 62
4.2.7 Cálculo autoconsistente . . . 62
4.2.8 Resultados . . . 63
4.3 Modelo para o grafeno sobre substrato . . . 71
4.3.1 Funções de Green e equação do movimento . . . 73
4.3.2 Funções espectrais e números de ocupação . . . 78
4.3.3 Resultados . . . 81
4.4 Hamiltoniano modelo versus DFT . . . 90

5 Propriedades Eletrônicas e termoelétricas das Monocamadas de $SnSe_{1-x}$, $Sn_{1-x}Se$, $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$ 91
5.1 Introdução . . . 91
5.2 Monocamada de SnSe . . . 92

5.2.1 Metodologia . . . 94
5.2.2 Otimização Geométrica . . . 95
5.2.3 Propriedades eletrônicas . . . 96
5.2.4 Propriedades termoelétricas . . . 99
5.3 Monocamadas de $SnSe_{1-x}$, $Sn_{1-x}Se$, $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$ . . . 106
5.3.1 Metodologia . . . 106
5.3.2 Otimização Geométrica . . . 108
5.3.3 Propriedades eletrônicas . . . 108
5.3.4 Propriedades termoelétricas . . . 118

6 Estabilidade elástica e dinâmica das monocamadas ZnX(X=O, S, Se, Te) e suas propriedades eletrônicas, termoelétricas e óticas 126
6.1 Justificativa do estudo . . . 126
6.2 Monocamadas de ZnX(X=O, S, Se, Te) . . . 127
6.2.1 Metodologia . . . 128
6.2.2 Parâmetros Hubbard . . . 128
6.2.3 Otimização geométrica . . . 129
6.2.4 Estabilidades elástica e dinâmica . . . 133
6.2.5 Propriedades eletrônicas . . . 136
6.2.6 Propriedades termoelétricas . . . 138
6.2.7 Propriedades ópticas . . . 141

7 Conclusão 149

REFERÊNCIAS 150

A Interpretação dos teoremas HK 165
A.1 Caso não degenerado . . . 165
A.2 Caso degenerado . . . 167

B Passos intermediários na dedução das equações de KS 170
B.1 Determinação da equação (3.44) para a variação do funcional $T_s[n]$ . . . 170
B.2 Determinação da equação (3.45) para a variação do funcional $T_s[n]$ . . . 171

B.3 Determinação das equações (3.47) e (3.49) para $\delta n(\boldsymbol{r})$ e $\delta T_s[n]$ respectivamente . . . 173

B.4 Variação do funcional $E_H[n]$ . . . 175

C Prova e outras aplicações do Teorema 1 **176**

C.1 O Teorema . . . 176

C.2 A prova . . . 177

C.3 Aplicação a um sistema de elétrons não interagentes . . . 179

C.4 Aplicação a renormalização da função de Green de uma partícula . . . 180

D Conexão entre a matriz equivalente $M_{\boldsymbol{k}\sigma}$ e as funções $\Lambda_j(\hat{p}\nu, \omega)$ **182**

D.1 Substrato . . . 182

D.2 Bicamada . . . 185

D.3 Possibilidade de um novo método . . . 187

E Teorema 2 **189**

E.1 O Teorema . . . 189

E.2 A prova . . . 189

E.2.1 Matriz M_{2x2} . . . 189

E.2.2 Matriz M_{3x3} . . . 190

E.2.3 Matriz M_{4x4} . . . 191

E.2.4 Matriz M_{NxN} . . . 193

F Determinação das posições dos Gaps **195**

F.1 Relação entre o fator de estrutura e os termos t_1, t_2, $t_{\perp a}$ e $t_{\perp b}$ . . . 195

F.2 Posição do gap ao longo dos trechos $\overline{\Gamma K}$, $\overline{KM}$ e $\overline{M\Gamma}$ . . . 196

F.2.1 Trecho $\overline{\Gamma K}$ . . . 196

F.2.2 Trecho $\overline{KM}$ . . . 197

F.2.3 Trecho $\overline{M\Gamma}$ . . . 198

G Ponto de Sela da Superfície $\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma, \omega)$ - Substrato **200**

G.1 Teste da segunda derivada parcial . . . 200

H Gráficos adicionais $SnSe_{1-x}$, $Sn_{1-x}Se$, $SnSe_{1-x}Ag_x$, $Sn_{1-x}SeAg_x$ **208**

I Gráficos adicionais ZnX (X = O, S, Se, Te) **218**

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução

Nos últimos 16 anos, desde a sintetização do grafeno a partir do grafite por Novoselov et al. [1] em 2004, materiais que apresentam estrutura cristalina de múltiplas camadas têm recebido especial atenção da comunidade científica. A expectativa é que num futuro próximo camadas únicas destes materiais possam ser sintetizadas, o que vem motivando estudos sobre as propriedades físicas e químicas das suas chamadas versões bidimensionais. Siliceno, germaneno, fosforeno e estaneno são alguns dos exemplos que têm recebido atenção.

A baixa dimensionalidade dos chamados materiais 2D, faz com que eles apresentem propriedades únicas, as quais não se manifestam, em geral, na correspondente versão tridimensional [2]. Enquanto a sintetização de muitos destes materiais não se concretiza, é possível realizar estudos teóricos através de modelagens e simulações computacionais por intermédio de abordagens *ab initio*, dentre as quais destaca-se a Teoria do Funcional da Densidade - DFT (Density Functional Theory) [3, 4]. As investigações sobre as propriedades destes materiais, bem como de suas eventuais modificações, podem ser motivadas por vários fatores, como a viabilidade de possíveis aplicações em optoeletrônica, nanoeletrônica e termoeletricidade, por exemplo.

Uma crescente demanda, motivada pela urgente necessidade de se desenvolver mecanismos renováveis e eficientes de transformação de energia, é a investigação sobre as propriedades termoelétricas dos materiais. Tais propriedades estão associadas a conversão reversível de calor em eletricidade por intermédio dos efeitos Seebeck e Peltier [5]. Uma vez que os materiais 2D apresentam propriedades únicas, é natural investigar se sua baixa dimensionalidade pode impactar de forma significativa no seu desempenho termoelétrico.

A presente tese é composta por três projetos. No primeiro, iremos investigar através de um Hamiltoniano modelo, as propriedades eletrônicas de uma bicamada composta por grafeno depositado sobre um substrato de estrutura hexagonal, levando em conta a interação de Hubbard [6–11] nas suas sub-redes. No segundo, investigaremos por intermédio da Teoria do Funcional da Densidade, com a inclusão da correção da interação de Hubbard, DFT+U, as propriedades eletrônicas e termoelétricas da monocamada de SnSe pura, modificada por vacância e dopada substitucionalmente por átomos de Ag. No terceiro, investigaremos a estabilidade elástica e dinâmica das monocamadas ZnX(X=O, S, Se, Te) e suas propriedades eletrônicas, termoelétricas e óticas, também usando DFT+U.

1.2 Objetivos

I) Investigar, através da abordagem do Hamiltoniano modelo, as propriedades eletrônicas de uma bicamada composta por grafeno depositado sobre um substrato de estrutura hexagonal, levando em conta as interações de Hubbard nas suas sub-redes, afim de entender quais os mecanismos que podem induzir a uma abertura de gap na relação de dispersão do sistema.

II) Investigar por intermédio da Teoria do Funcional da Densidade, com a inclusão da interação de Hubbard, DFT+U, as propriedades eletrônicas e termoelétricas da monocamada de SnSe pura, modificada por vacância e dopada substitucionalmente por átomos de Ag, nas proporções de 25% e 12,5%, afim de entender como estas modificações afetam o máximo desempenho termoelétrico da estrutura.

III) Investigar a estabilidade elástica e dinâmica das monocamadas ZnX(X=O, S, Se, Te) e suas propriedades eletrônicas, termoelétricas e óticas, usando DFT+U.

1.3 Justificativa

Uma das características mais notáveis do grafeno é a presença do cone de Dirac em sua relação de dispersão. Esta característica lhe atribui o rótulo de um semicondutor intrínseco de gap nulo. A não existência de gap torna-se um obstáculo à sua aplicação em optoeletrônica, por exemplo. Produzir um gap em sua relação de dispersão abriria novas possibilidades de aplicações tecnológicas. Algumas estratégias como torções e modificações químicas vêm sendo usadas. Outra estratégia disponível neste sentido é depositar o grafeno

sobre um substrato (uma material que serve como base, suporte). O objetivo é investigar se a maneira como as duas estruturas interagem pode induzir a abertura de gap do sistema. Dito isto, é justificável estudos teóricos neste sentido, seja por abordagem do Hamiltoniano modelo e/ou *ab initio*, pois compreender os mecanismos que podem induzir a abertura de gap deste material é de grande interesse científico e tecnológico.

Em outra vertente, é notório a crescente demanda por energia na forma elétrica, uma vez que este é um dos pilares de sustentação da sociedade moderna, a qual está cada vez mais habituada com dispositivos e equipamentos que têm seu funcionamento dependente desta forma de energia. Se existe algo que poderia causar um colapso na sociedade dos dias atuais seria a interrupção total dos meios de fornecimento de energia elétrica. Uma pequena amostra desse cenário pôde ser observada recentemente no Estado do Amapá, em novembro de 2020, que sofreu com 22 dias de apagão e racionamento, onde a interrupção do fornecimento de energia elétrica, afetou, segundo dados vinculados na imprensa [12], 90% da população. Compra e armazenamento de alimentos, telefonia móvel, internet e abastecimento de água foram alguns dos serviços prejudicados. O que torna esta questão preocupante é o fato de a maior parte das matrizes energéticas disponíveis serem altamente prejudiciais ao meio ambiente, o que, por si só, desencadeia uma série de outros problemas no curto e longo prazo. Existe uma urgente necessidade de se desenvolver mecanismos renováveis e eficientes de transformação de energia. Nesta linha, vem se destacando nos últimos anos a estratégia de se "reaproveitar" o calor que é dissipado nos mais variados processos. O calor é a principal forma na qual a energia é dissipada para o meio ambiente. As investigações sobre as propriedades termoelétricas dos materiais tem grande relevância para a sociedade, uma vez que estes estudos visam encontrar materiais que possam ser potencialmente aplicáveis na construção de módulos termoelétricos, responsáveis por "reaproveitar" parte do calor que é dissipado, o transformando em energia elétrica, por meio do efeito Seebeck. Por outro lado, a viabilidade desta tecnologia depende da eficiência termoelétrica apresentada por estes materiais, o que justifica estudos relacionados a este tema.

1.4 Metodologia

Para estudar as propriedades eletrônicas do grafeno sobre o substrato, usou-se o formalismo de segunda quantização, aproximação do campo médio, funções de Green

conjugada com o método das equações de movimento e cálculo numérico autoconsistente em FORTRAN. Para estudar as propriedades eletrônicas e termoelétricas da monocamada de SnSe pura, modificada por vacância e dopada substitucionalmente por átomos de Ag, bem como a estabilidade elástica e dinâmica das monocamadas ZnX(X=O, S, Se, Te) e suas propriedades eletrônicas, termoelétricas e óticas, usou-se a Teoria do Funcional da Densidade [3,4], conforme implementada no pacote do software Quantum Espresso [13,14], juntamente com programas auxiliares elaborados em FORTRAN e Shell Script.

1.5 Organização da Tese

Na sequência do presente Capítulo, serão vistos, no Capítulo 2, alguns conceitos básicos sobre a eficiência termoelétrica dos materiais, bem como um breve retrospecto histórico da termoeletricidade, assim como o levantamento de alguns estudos que apontam o SnSe como material termoelétrico promissor. No Capítulo 3, serão apresentados os fundamentos teóricos e computacionais, tendo como objetivo dar uma noção geral da dificuldade em se abordar sistemas interagentes de N-partículas, ter uma compreensão do núcleo da Teoria do Funcional da Densidade e da maneira como esta é usada computacionalmente. Neste capítulo, também apresentaremos como foram calculadas as propriedades mecânicas, termoelétricas e óticas. De modo breve, apresentaremos como foram usadas as funções de Green conjugadas com o método da equação de movimento e apresentaremos um teorema sobre as funções retardadas de Green, cuja prova foi desenvolvida na presente tese. No Capítulo 4, será apresentado o estudo do grafeno sobre substrato, no qual serão compreendidos, do ponto e vista do modelo, os mecanismos que podem induzir a uma abertura de gap no sistema. No capítulo 5, será apresentado o estudo das propriedades eletrônicas e termoelétricas da monocamada de SnSe pura, modificada por vacância e dopada substitucionalmente por átomos de Ag, onde será visto os efeitos destas modificações químicas sobre a eficiência termoelétrica. No capítulo 6, será apresentado o estudo sobre a estabilidade elástica e dinâmica, bem como das propriedades eletrônicas, termoelétricas e óticas das monocamadas ZnX(X=O, S, Se, Te). Por fim, apresenta-se a Conclusão.

Capítulo 2

Conceitos Básicos e Contextualização

2.1 Introdução

Toda espécie tem em sua essência o intrínseco instinto de sobrevivência. Para satisfazer esta necessidade fundamental, a espécie humana, em particular, teve que aprender (inicialmente por observação) como a natureza se comporta. Compreender alguns dos mecanismos pelos quais a natureza realiza seus processos também permitiu, posteriormente, melhorar a qualidade de vida do que hoje conhecemos modernamente por sociedade.

O conhecimento adquirido ao longo tempo permitiu o desenvolvimento das chamadas tecnologias, que vão desde a construção da roda até a manipulação de átomos. Infelizmente, além dos benefícios, este desenvolvimento também trouxe problemas, como a poluição e degradação dos ecossistemas, desmatamentos, aumento da temperatura média global e crises energéticas. As preocupações em torno destes temas e suas consequências a longo prazo são frequentes e se intensificaram nos últimos 50 anos.

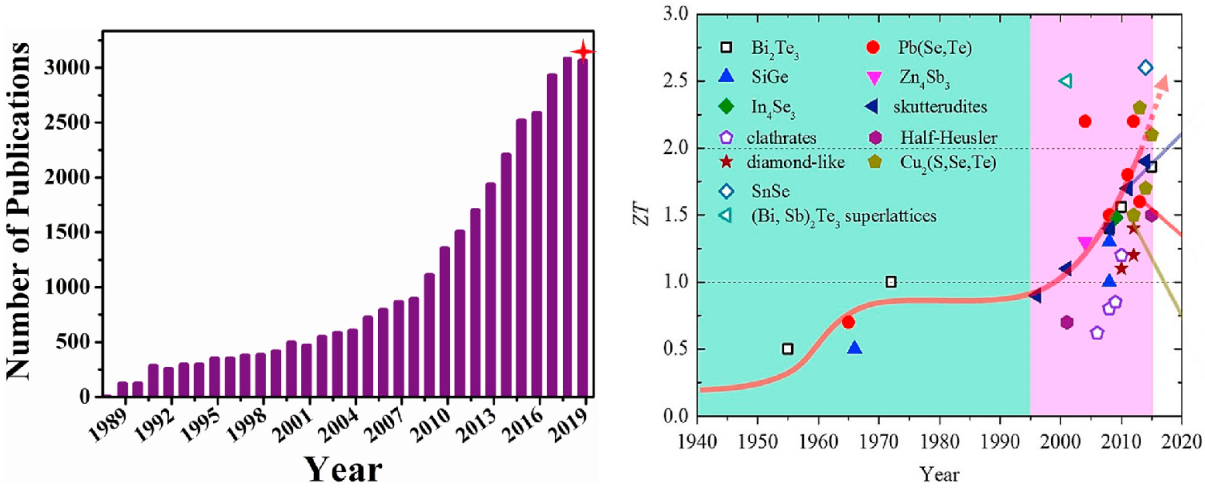
Uma das principais preocupações é encontrar uma maneira eficiente de transformar energia para a sua forma mais versátil (elétrica) de forma a não prejudicar ou reduzir de modo significativo os impactos sobre o meio ambiente. As chamadas energias renováveis cumprem bem este papel, como as eólica e solar, mas outras alternativas também vêm sendo estudadas.

Uma das rotas que vem ganhando destaque nos últimos anos se baseia no reaproveitamento do calor dissipado nos mais variados processos, os quais são, em sua maior parte, de origem industrial. Em processos que envolvem transformação de energia, o calor é a principal forma na qual esta é dissipada para o meio ambiente.

A transformação de parte do calor dissipado (nos processos) em energia elétrica, pode ser feita por meio do efeito Seebeck [15], com a utilização de materiais conhecidos como termoelétricos. O custo associado a essa transformação depende diretamente da eficiência apresentada por tais materiais. Existe a necessidade de se buscar novos materiais, de preferência não tóxicos e abundantes no nosso planeta, que apresentem eficiência energética suficiente para tornar essa tecnologia economicamente viável.

As investigações sobre materiais termoelétricos são predominantemente voltadas a materiais inorgânicos, como por exemplo, a base de teluretos (PbTe,Bi_2Te_3, etc.), calcogênios terras-raras ($La3 - xTe_4$), ligas Si-Ge, ligas half-Heusler (HH), dentre outros. Novas classes de materiais como nanomateriais baseados em carbono, polímeros condutores e nanocompostos de polímero vêm sendo propostos [16]. Investigações sobre propriedades termoelétricas de materiais orgânicos também vêm sendo desenvolvidas nos últimos anos [17, 18].

Podemos observar na figura 2.1 (a), extraída de Sharma et al. [19], a evolução do número de publicações relacionadas a materiais termoelétricos e suas propriedades, entre 1989 e 2019. Nela, podemos observar que neste período houve um aumento de mais de 1200% no número de publicações. Esse aumento significativo mostra que a comunidade científica está alinhada às demandas da sociedade. Na figura 2.1 (b), extraída do mesmo autor, observamos a evolução do desempenho termoelétrico dos materiais nos últimos 80 anos, quantificado pela figura de mérito, ZT. Percebemos que a partir de 1995 houve um aumento significativo no número de materiais e na eficiência termoelétrica reportados na literatura.



(a) (b)

Figura 2.1 - Evolução do número de publicações e do desempenho termoelétricos dos materiais ao longo dos anos. Fonte: Sharma et al. [19].

Na sequência, apresenta-se um breve retrospecto histórico da termoeletricidade, os aspectos básicos sobre a eficiência termoelétrica dos materiais, bem como é discutido a correlação entre as propriedades nas quais temos interesse. Um levantamento dos estudos que apontaram o SnSe como material termoelétrico promissor e estudos de sua versão bidimensional também serão encontrados.

2.2 Aspectos históricos da Termoeletricidade

2.2.1 Efeitos Seebeck, Peltier e Thomson

O primeiro efeito termoelétrico foi descoberto pelo físico estoniano Thomas Johann Seebeck[†]. Ele reportou, pela primeira vez, em uma sessão da Academia de Ciências de Berlim, em 14 de dezembro de 1820, sua observação de que uma agulha magnética de bússola sofre deflexão quando as junções de dois metais ou semicondutores diferentes dispostos em um circuito fechado estão a diferentes temperaturas, conforme ilustrado na figura 2.2. Seebeck denominou precocemente o efeito observado como *efeito termomagnético*. O professor Hans Christian Oersted, da Universidade de Copenhague, que em 21 de abril de 1820 observou pela primeira vez os efeitos magnéticos de uma corrente elétrica, propôs uma explicação clara para o fenômeno observado por Seebeck e foi responsável por cunhar o termo *termoeletricidade* [21].

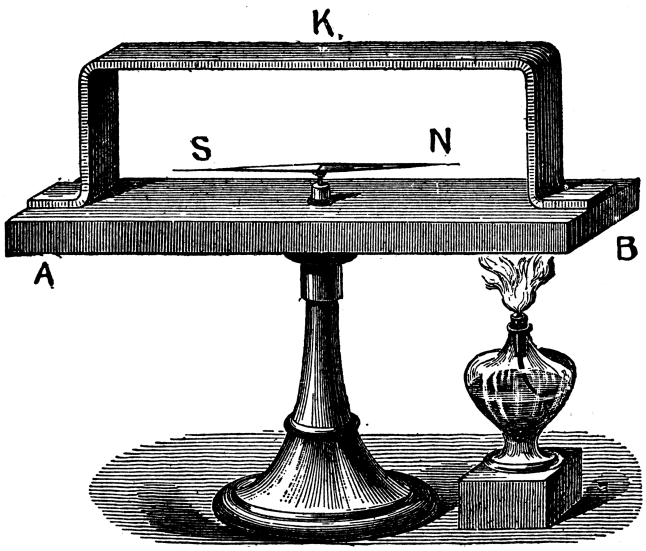


Figura 2.2 - Ilustração, efeito Seebeck. Um pedaço de cobre K dobrado é colocado sobre um bloco de bismuto A-B, portando uma agulha magnética pivotante N-S. Assim que a igualdade de temperatura é alterada pelo aquecimento ou resfriamento de uma das junções dos dois metais, a agulha deflete, indicando a existência de uma corrente elétrica. Fonte: Hawkins et al. [22].

Em essência, o que Seebeck acabara de reportar era que a diferença de temperatura entre as junções de dois diferentes condutores elétricos dava origem a uma força

[†]Seebeck nasceu em uma família rica em Tallinn, a capital da Estônia e se mudou para a Alemanha aos 17 anos. Ele estudou medicina em Berlim e em 1802 formou-se na Universidade de Göttingen. Mais interessado em ciências do que a prática médica, ele era rico o suficiente para poder dedicar seu tempo à pesquisa científica. Nos primeiros anos do século 19 mudou-se para Jena, onde conheceu um importante círculo intelectual de cientistas e filósofos. Suas pesquisas subsequentes fizeram dele um dos físicos experimentais mais ilustres de sua época [20].

eletromotriz, a qual originava uma corrente elétrica, que por sua vez, originava um campo magnético, o qual interagia com a agulha da bússola, de forma a defleti-la. Certamente foi esta a explicação clara fornecida por Oersted para o fenômeno observado por Seebeck, uma vez que alguns meses antes havia observado que uma corrente elétrica originava um campo magnético.

Em 1834, o físico francês Jean Charles Athanase Peltier[†] observou o segundo efeito termoelétrico. Ele descobriu que quando uma corrente é passada através de um circuito de dois condutores diferentes, um efeito térmico será encontrados nas junções. Há um aumento ou queda na temperatura na junção dependendo da direção do fluxo da corrente. O denominado *efeito Peltier* é bastante difícil de ser demonstrado usando termopares metálicos, pois sempre é acompanhado pelo efeito de aquecimento Joule [5,20].

O responsável por reconhecer que os efeitos Seebeck e Peltier são de mesma natureza, e que existe uma relação de dependência entre eles, foi o físico britânico William Thomson[‡] (Lord Kelvin) em 1855. Thomson, usando a teoria termodinâmica, foi capaz de estabelecer uma relação entre os denominados coeficientes de Seebeck e Peltier. Seus cálculos também mostraram que deveria existir um terceiro efeito termoelétrico, mas que diferente dos dois anteriores deveria ocorrer em um condutor homogêneo. Este efeito, agora conhecido como efeito Thomson, relaciona-se à taxa de geração de calor reversível resultante da passagem de uma corrente elétrica ao longo de uma porção de um único condutor, suposto ser homogêneo, ao longo do qual existe uma diferença de temperatura [5, 23].

2.2.2 Linha do tempo

A termoeletricidade é uma ciência física que tem cerca de dois séculos de existência. A compreensão mais profunda dos efeitos Seebeck, Peltier e Thomson se deu graças ao advento da mecânica quântica. Um compilado dos fatos mais relevantes na sua linha do tempo de acordo com Gayner et al. [16], tendo como suporte Goldsmid [5], Velmre [21], Rowe [23] e Bulusu et al. [24], são listados a seguir.

[†]Nascido no departamento de Somme, na França, Peltier foi um relojoeiro que abandonou sua profissão aos 30 anos para dedicar-se à física experimental [20].

[‡]Nascido em Belfast, Irlanda do Norte, William Thomson foi uma criança extremamente precoce intelectualmente. Foi matriculada na Universidade de Glasgow com surpreendentes 10 anos de idade. Ele foi para Cambridge, retornando posteriormente para Glasgow, onde se tornou professor de filosofia natural. Ele ocuparia esta cadeira por 53 anos. Foi em Glasgow que ele organizou e dirigiu um dos primeiros laboratórios de física experimental adequadamente equipados da Grã-Bretanha. Em 1892, em reconhecimento as suas contribuições para a ciência, recebeu o título Lord Kelvin. Teve relevantes contribuições nas áreas de eletromagnetismo e termodinâmica, o que o tornou um dos físicos mais importantes da história [20].

- *Período 1820–1909*: No ano de 1820, o efeito denominado Seebeck foi pela primeira vez observado por Thomas Johann Seebeck (1770-1831), físico estoniano, através de um aparato a base de bismuto e antimônio. Posteriormente, em 1834, o denominado efeito Peltier foi descoberto pelo físico francês Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845). Em 1851, o físico alemão Heinrich Gustav Magnus (1802-1870) afirmou que a diferença de potencial produzida entre duas junções de um termopar é diretamente proporcional a diferença de temperatura aplicada. Em 1856, o efeito Thomson foi provado experimentalmente pelo britânico William Thomson (Lord Kelvin) (1824-1907).

- *Período 1910–1949*: O físico alemão Edmund Altenkirch (1880-1953) introduziu pela primeira vez o termo "figura de mérito termoelétrica". Ele mostrou que a performance de um termopar pode ser melhorada pelo aumento da magnitude do coeficiente de Seebeck, pelo aumento das condutividade elétrica e pela redução da sua condutividade térmica. O físico suíço Felix Bloch (1905-1983) mostrou que a vibração térmica da rede e a adição de impurezas afetam a condutividade elétrica de metais. O físico inglês Harold Albert Wilson (1874-1964), sugeriu que, para semicondutores e isolantes, a condutividade deve ser dependente da temperatura, de forma que a baixas temperaturas a condutividade diminui devido a baixa concentração de portadores.

- *Período 1950–1959*: O físico russo Abram Fedorovich Ioffe (1880-1960) afirma que a condutividade térmica de um semicondutor é uma função do peso atômico. Ele mostrou que, dentro de um dado conjunto de elementos ou compostos, a condutividade térmica da rede diminui com o aumento do peso atômico médio. Geralmente, elementos de maior peso atômico têm baixa condutividade térmica (apesar de baixas condutividades térmicas também serem reportadas em materiais de baixa densidade). Em 1953, a física americana Vivian Annabelle Johnson (1912-1985) e o físico austríaco Karl Lark-Horovitz (1892-1958) utilizaram o modelo de Sommerfeld para as correntes térmica e elétrica no cálculo dos coeficientes termoelétricos em função da temperatura e concentração de impureza. No mesmo ano, o físico holandês Hans Pieter Roetert Frederikse (1920-2008) observou uma larga anomalia na potência termoelétrica predita por Johnson e Lark-Horovitz comparadas as medidas para o elemento germânio no regime de baixas temperaturas. Frederikse atribuiu estas anomalias a suposição de equilíbrio térmico da rede cristalina comumente feita ao calcular os coeficientes termoelétricos. Os desvios do equilíbrio da rede a baixas temperaturas resultam em uma corrente de fônons que interagem com a corrente eletrônica.

Frederikse modificou o modelo denominado Lark-Horovitz para incluir um termo inversamente proporcional a temperatura que explica o desvio do equilíbrio da rede a baixas temperaturas. O físico inglês H. Julian Goldsmid estudou a variação da condutividade elétrica em função da estrutura cristalina; foi encontrado que a estrutura cristalina afeta a condutividade elétrica através da mobilidade eletrônica, o que em conjunto com a condutividade térmica, afeta as propriedades termoelétricas, sendo ambas dependentes do peso atômico. Ioffe levantou a hipótese de que ligando semicondutores com materiais isomorfos poderia reduzir a condutividade térmica sem afetar a condutividade elétrica. Deste modo, ligas semicondutoras modificadas foram utilizadas em aplicações termoelétricas. Neste contexto, Ioffe propôs ZT (Figura de mérito termoelétrica) como um medida para quantificar o desempenho termoelétrico de materiais.

- *Período 1960–1969*: Chasmar e Stratton introduziram um parâmetro relacionado ao material (fit parameter) como uma função da mobilidade dos portadores, massa efetiva, dopagem, temperatura e condutividade térmica. Usando o modelo de Ioffe, o efeito do gap sobre ZT pôde ser demostrado. Um gap largo conduz a uma alta condutividade térmica e baixa mobilidade de portadores. Littman e Davidson propuseram a falta de um limite superior para ZT com base na termodinâmica de processos irreversíveis.

- *Período 1970–2015*: Em 1993, a física americana Mildred Dresselhaus (1930-2017) e seu compatriota Lyndon Douglas Hicks (1952-1997) afirmaram que enfileirando camadas de materiais termoelétricos altamente anisotrópicos (como uma super-rede) deve aumentar ZT, uma vez que a presença de diferentes orientações/interfaces reduzem a condutividade térmica devido ao espalhamento de fônons. Este argumento foi posteriormente modificado pelo físico argentino Jorge Sofo e pelo físico americano Gerald Mahan, de modo que a barreira alternada de camadas de super-redes tem uma condutividade térmica finita e probabilidade de tunelamento nos poços quânticos. Eles também sugeriram que a mistura quântica no poço altera a densidade de estados (DOS) de 2D para 3D e previram um aumento em ZT, mas abaixo do previsto por Dresselhaus e Hicks. A física indiana Anuradha Bulusu e o físico americano D. Greg Walker proporam um método baseado em funções de Green fora do equilíbrio para determinar a performance termoelétrica de nanofilmes de silício, nanofios e super-redes de Si/Ge/Si. A relação de dispersão para cada sub-banda é usada para modelar os efeitos quânticos. Os efeitos de confinamento e espalhamento sobre a condutividade elétrica e coeficiente de Seebeck nas super-redes foram estudadas.

2.3 Aspectos básicos sobre a eficiência termoelétrica de materiais

2.3.1 Figura de mérito

A eficiência energética dos materiais termoelétricos é determinada por um fator adimensional conhecido como figura de mérito, representada modernamente por ZT, definida como,

$$ZT = \left(\frac{S^2\sigma}{\kappa}\right)T, \tag{2.1}$$

onde S é o coeficiente Seebeck, σ é a condutividade elétrica, κ é a condutividade térmica total, dada pela soma da condutividade térmica eletrônica, κ_{el}, com a condutividade térmica da rede, κ_{rede}, e T é a temperatura operacional média do material na escala absoluta. O termo $S^2\sigma$ é conhecido como fator de potência (PF). Quanto maior for o valor da figura de mérito, mais eficiente é o material para transformar energia térmica em elétrica (via efeito Seebeck) e vice-versa (via efeito Peltier). Um material termoelétrico ideal deve exibir alta condutividade elétrica, alto coeficiente de Seebeck, e baixa condutividade térmica. Um alto coeficiente de Seebeck garante uma grande termovoltagem (diferença de potencial elétrico), a alta condutividade elétrica é necessária para minimizar o efeito de aquecimento Joule, e a baixa condutividade térmica é preciso para criar um gradiente de temperatura largo. Materiais termoelétricos aplicáveis devem apresentar $ZT \geq 1$ [16].

2.3.2 Metais, semicondutores ou isolantes?

Uma vez conhecidas as características que um material deve apresentar para possuir um bom desempenho termoelétrico, devemos nos questionar que tipo de material devemos usar. Para responder esta pergunta, devemos considerar que, em geral, com base no gap de energia, os materiais são classificados como metais, semicondutores ou isolantes. Materiais metálicos têm, por natureza, ótima condutividade elétrica ($\sim 10^6\Omega^{-1}cm^{-1}$), mas, também, alta condutividade térmica e baixo coeficiente de Seebeck ($\sim 5\mu VK^{-1}$). Já os materiais isolantes têm um largo coeficiente de Seebeck ($\sim 1000\mu VK^{-1}$), mas, por outro lado, condutividade elétrica desprezível ($\sim 10^{-12}\Omega^{-1}cm^{-1}$) [25]. Eventuais dispositivos baseados em metais ou isolantes são ineficientes do ponto de vista termoelétrico e o foco de investigações é voltado, portanto, para materiais semicondutores.

2.3.3 Algumas considerações sobre a relação entre S, σ e κ

Quando analisamos de maneira superficial a figura de mérito, parece que não é uma tarefa muito complicada maximizá-la, basta aumentarmos a condutividade elétrica

e o coeficiente de Seebeck e ao mesmo tempo diminuirmos a condutividade térmica. A questão é que na prática estas propriedades são correlacionadas, ou seja, se por meio de algum processo modificarmos uma delas, não podemos garantir que as outras não sofrerão modificação. Esta complexa relação é devido ao entrelaçamento de S, σ e κ através da mobilidade[†] (μ) e concentração de portadores (n), isto é, dependendo do número de portadores por área ou volume e da maneira eles se deslocam e interagem na estrutura do material, S, σ e κ são fortemente afetados.

Antes de vermos alguns exemplos nos quais podemos identificar a correlação entre estas propriedades, devemos fazer uma consideração (talvez a mais fundamental) acerca da condutividade térmica. Em geral, nos materiais sólidos, o calor é transmitido por vários mecanismos: via portadores de carga (elétrons e/ou buracos), ondas elásticas (mediadas por fônons), ondas eletromagnéticas, ondas de spin e outras eventuais excitações [27]. Se considerarmos todas as possíveis contribuições, a condutividade térmica total deve ser escrita na forma,

$$\kappa = \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha}, \tag{2.2}$$

onde α denota uma excitação. Em materiais metálicos, o transporte de calor é dominado por portadores, enquanto que em materiais isolantes o transporte por fônons é predominante. Já os materiais semicondutores apresentam características intermediárias entre metais e isolantes, podendo ou não existir predominância entre o transporte de calor mediado por portadores ou fônons. Considerar todas as possíveis contribuições para κ torna a análise altamente complexa, de forma que é preciso fazer a suposição de que ela é composta majoritariamente por dois termos, supostos serem, ao menos em princípio, independentes. Um termo deve conter a contribuição dos portadores e o outro a contribuição da rede, isto é,

$$\sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} \approx \kappa_{el} + \kappa_{rede}. \tag{2.3}$$

As demais contribuições são assumidas serem pequenas, como, por exemplo, as ondas de spin [28–31], apresentando relevância apenas em certas circunstâncias, de forma que na maioria dos casos de interesse podem ser desprezadas. A partir de agora, assumiremos,

[†]A mobilidade é o módulo da velocidade de arraste por unidade de campo elétrico, $\mu = |\boldsymbol{v}|/E$. Por definição, a mobilidade é positiva tanto para elétrons quanto para buracos, embora as suas velocidades de arraste sejam opostas. Em um semicondutor intrínseco (puro), a mobilidade é predominantemente determinada pelo espalhamento entre elétrons e fônons. Também podemos escrevê-la como $\mu = q\tau/m^*$, onde q é o módulo da carga do portador, τ é o tempo médio de espalhamento (tempo de relaxação) e m^* é a massa efetiva [26].

portanto, que o calor é transmitido através de dois mecanismos. Uma parte é transmitida por intermédio dos portadores, processo caracterizado pela condutividade térmica eletrônica, e a outra parte é transmitida pela rede, por intermédio do fônons, processo caracterizado pela condutividade térmica da rede.

Feita as considerações acerca de κ, iremos, agora, ver alguns exemplos que mostram a relação (muitas vezes conflitante) entre as propriedades termoelétricas. Podemos iniciar com a seguinte situação: com o objetivo de reduzir κ_{rede} podemos, por exemplo, criar defeitos na estrutura cristalina, pois através deste mecanismo podemos aumentar o espalhamento dos fônons[†] e com isso dificultar o transporte de calor, uma vez que parte deles não terá energia suficiente para se difundir ao longo do cristal. Entretanto, a presença destes defeitos deve prejudicar a mobilidade dos portadores e ter reflexo direto na condutividade elétrica, a qual podemos expressar por,

$$\sigma = e \sum_{i=\pm} n_i \mu_i, \tag{2.4}$$

onde e é a carga elementar, n_i a concentração e μ_i a mobilidade dos portadores ($-$ para elétrons e $+$ para buracos) [26]. Nesta situação, uma redução na condutividade térmica viria acompanhada por uma redução na condutividade elétrica.

Outro conflito pode ser identificado quando consideramos os semicondutores que possuem um tipo predominante de portador[‡] (semicondutores do tipo p ou n), para os quais a condutividade elétrica pode ser escrita como,

$$\sigma = e n_i \mu_i. \tag{2.5}$$

Para estes materiais, a razão entre κ_{el} e σ tem aproximadamente o mesmo valor que teria

---

[†]A condutividade térmica da rede é mediada por fônons ópticos e acústicos. Normalmente, fônons ópticos não são efetivos no transporte de energia térmica devido a sua baixa velocidade de grupo. Os fônons acústicos são os principais responsáveis pela condução de calor. [27].

[‡]O fato de possuírem um tipo predominante de portador não significa que eles estejam eletricamente carregados. Na verdade, o que existe são majoritariamente elétrons ou buracos livres disponíveis para participar do processo de condução térmica e elétrica.

em um metal [27], significando que κ_{el}/σ satisfaz a lei de Wiedemann-Franz[§],

$$\kappa_{el} = LT\sigma = LTen_i\mu_i, \tag{2.6}$$

onde L é o número de Lorenz (que pode variar particularmente com n_i). Como se observa em (2.6), alterações na mobilidade e concentração de portadores pode produzir um aumento ou decréscimo de σ e provocar efeito proporcional em κ_{el}.

A massa efetiva dos portadores também afeta as propriedades termoelétricas. Temos ciência de que elétrons em um potencial periódico são acelerados em relação a rede quando são submetidos a campos elétricos ou magnéticos[†] [26]. A questão é que eles respondem a estas interações como se tivessem uma massa efetiva m^*, cuja definição deriva da relação $1/m^* = (1/\hbar^2)(d^2\epsilon/dk^2)$, onde ϵ é a relação de dispersão do sistema e k o vetor de onda. Em geral, m^* é diferente da massa de um elétron livre (m) e varia dependendo do estado ocupado pelo portador. Grandes massas efetivas ($m^*/m >> 1$) produzem um alto valor absoluto para o coeficiente de Seebeck, mas, ao mesmo tempo, reduzem a mobilidade e, por consequência, a condutividade elétrica. A exata relação entre massa efetiva e mobilidade é complexa e depende da estrutura eletrônica, dos mecanismos de espalhamento e da anisotropia [16, 32].

Para sistemas cristalinos tridimensionais convencionais, uma baixa concentração de portadores conduz a um largo coeficiente de Seebeck, mas, por outro lado, isto implica em uma baixa condutividade elétrica [33]. Isto pode se visualizado ao considerarmos o caso de metais ou semicondutores extrínsecos degenerados, a partir da relação de Pisarenko [32, 34],

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3h^2 q_\pm} m^* T \left(\frac{\pi}{3n_\pm}\right)^{2/3}, \tag{2.7}$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, m^* a massa efetiva, h a constante de Plank, $n_\pm$ a concentração e $q_\pm$ a carga do portador. Nela também podemos observar que um aumento de $n_\pm$ nos conduz a uma redução de S, mas, por outro lado, um aumento em σ e κ_e poderá ser observado.

[§]Uma incerteza adicional na condutividade térmica eletrônica se origina quando ocorre condução mista, ou seja, quando elétrons e buracos contribuem significativamente para a condutividade elétrica. Isso introduz um termo bipolar na condutividade térmica total, o qual não está incluso na lei de Wiedemann-Franz [27, 32].

[†]Sob condições normais, quando o campo magnético não é suficientemente forte para produzir colapso da estrutura de bandas [26].

Também devemos levar em consideração que a concentração de portadores tem influência sobre a mobilidade. Seu aumento ou redução significa que teremos mais ou menos portadores por unidade de área, no caso de um cristal 2D, ou volume, no caso de um cristal 3D. Isso aumenta ou diminui, significativamente, a probabilidade de choque entre os portadores, ou seja, o espalhamento entre eles passa a ter ou não papel importante durante o processo. Um aumento ou diminuição da concentração terá reflexo sobre a mobilidade, pois o tempo médio de espalhamento e a velocidade de araste serão afetadas. Com isso, todas as propriedades termoelétricas serão de alguma forma influenciadas.

Como é de se esperar, a temperatura também tem influência na mobilidade, uma vez que as vibrações térmicas dos íons, que conforme a temperatura aumenta tornam-se cada vez mais anarmônica, além de produzirem fônons termicamente excitados também afetam o tempo médio de espalhamento dos portadores.

Estes são apenas alguns dos muitos exemplos nos quais nos deparamos com uma relação (muitas vezes conflitante) entre as propriedade termoelétricas. Como pode ser visto, não conseguimos otimizar S, σ e κ de modo independente. A dificuldade em aprimorar a figura de mérito reside na complexa relação entre estas propriedades. Como não é possível evitar estes conflitos, busca-se encontrar maneiras de otimizar uma propriedade tentando minimizar os efeitos sobre as outras, o que acaba por ser extremamente complexo.

Tendo em vista que os portadores são integralmente responsáveis pela condutividade elétrica e, parcialmente, responsáveis pela condutividade térmica, o foco das estratégias de melhoramento da figura de mérito são direcionadas a redução da condutividade térmica da rede (mecanismos de espalhamento de fônons, principalmente os acústicos), de forma que se tenha o menor efeito possível sobre as propriedades eletrônicas. Alguns destes processos incluem, por exemplo, formação de soluções sólidas, adição de impurezas e redução de tamanho de grão [27].

Deve-se ressaltar que, do ponto de vista termoelétrico, um alto fator de potência, $PF = S^2\sigma$, não garante que um material é eficiente no processo de conversão de energia, assim como uma baixa condutividade térmica também não. Individualmente, PF e κ não podem ser usados como indicadores de eficiência, uma vez que este indicador é a razão entre estas duas quantidades, ZT. Pode ocorrer, por exemplo, que certos materiais apresentem um alto fator de potência, mas devido a correlação entre as propriedades, também apresente condutividade térmica tão alta quanto, conduzindo a uma figura de mérito $<< 1$.

É inegável que a relação complexa entre as propriedades termoelétricas representa um grande obstáculo, mas é graças a esta dificuldade que muitas pesquisas teóricas e experimentais vêm sendo desenvolvidas. Várias estatégias vêm sendo traçadas afim de

encontrar uma boa relação entre S, σ e κ, de forma a aumentar ZT.

2.3.4 Dispositivos termoelétricos

As pesquisas teóricas e experimentais no campo da termoeletricidade têm como objetivo encontrar materiais que sejam eficientes para converter energia térmica em elétrica e vice-versa. Superada esta etapa, é preciso construir dispositivos baseados neste materiais. Tais dispositivos são comumente chamados de módulos termoelétricos. O design e a engenharia dos módulos termoelétricos podem ser variados, sendo muitos deles objetos de patente. Uma simples busca na internet pode retornar facilmente mais de 1000 patentes relacionadas a estes dispositivos [35]. Um módulo termoelétrico contém geralmente uma combinação de dois tipos de semicondutores, um do tipo p, no qual os portadores são majoritariamente buracos, e outro do tipo n, no qual os portadores são majoritariamente elétrons. Eles são conectados eletricamente em série e termicamente em paralelo, como podemos ver na figura 2.3. Torna-se necessário que os semicondutores sejam do tipo p ou n para prevenir condução bipolar, uma vez que a condução mista no material fará com que ambos os portadores de carga se movam para a extremidade fria, cancelando as voltagens de Seebeck induzidas. Quando um gradiente de temperatura é aplicado através do dispositivo, os portadores são termicamente excitados na extremidade de maior temperatura e usam esta energia adicional para se difundir ao longo do material em direção a extremidade de temperatura mais baixa, em busca de um estado energeticamente mais favorável. Como semicondutores do tipo p e n produzem diferenças de potencial opostas, conectá-los eletricamente em série representa um ganho na diferença de potencial total de saída do dispositivo [16, 32, 36].

2.4 SnSe como material termoelétrico promissor

Em geral, materiais termoelétricos apresentam figura de mérito em torno de 1, o que não permite que os mesmos sejam comercialmente competitivos. Entretanto, em 2014, Zhao et al. [37] surpreenderam a comunidade científica com a revelação de que o SnSe cristalino, representado na figura 2.4, apresenta figura de mérito de $(2,6 \pm 0,3)$ à temperatura de 923 K, quando medida ao longo do eixo b da célula unitária ortorrômbica à temperatura ambiente, e de $(2,3 \pm 0,3)$ quando medida ao longo do eixo c, sendo significativamente reduzida para $(0,8 \pm 0,2)$ ao ser medida ao longo do eixo a. Os autores atribuíram o alto valor para a figura de mérito ao longo dos eixos b e c à baixa condutividade térmica intrínseca do SnSe.

Wei et al. [38] questionam os resultados de Zhao et al. quanto à baixa condutividade térmica ser intrínseca ao SnSe, uma vez que vários grupos experimentais não

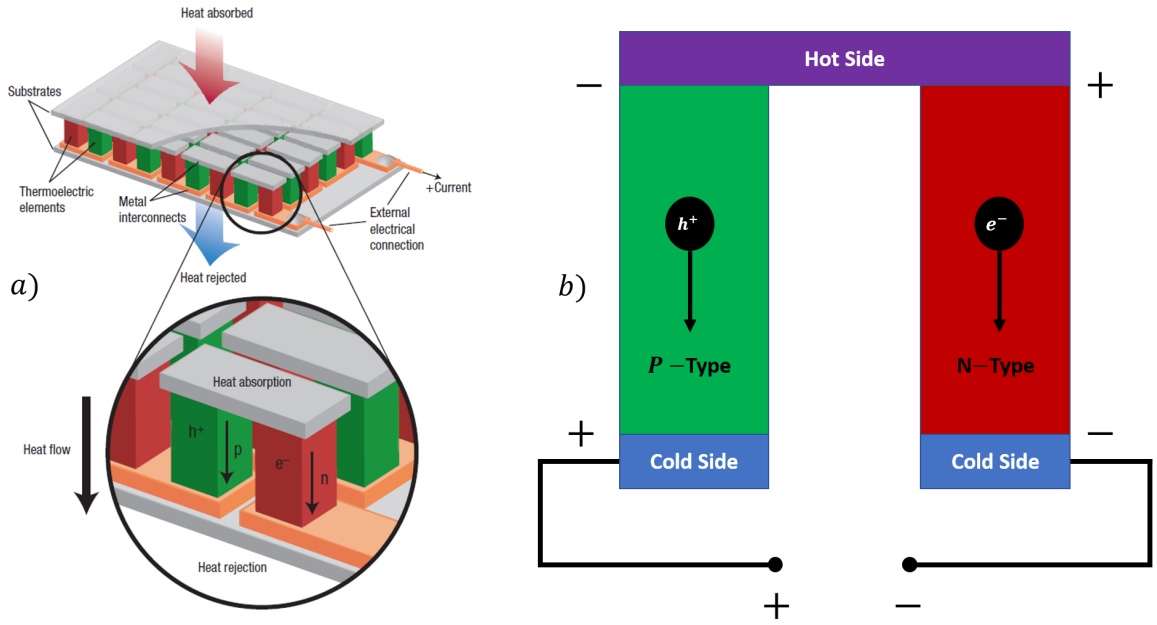


Figura 2.3 - Dispositivo termoelétrico. a) Exemplo de um módulo termoelétrico, fonte: Snyder et al. [32]. b) Ilustração esquemática do mecanismo de geração de voltagem via efeito Seebeck, fonte: Hossain et al. [36]

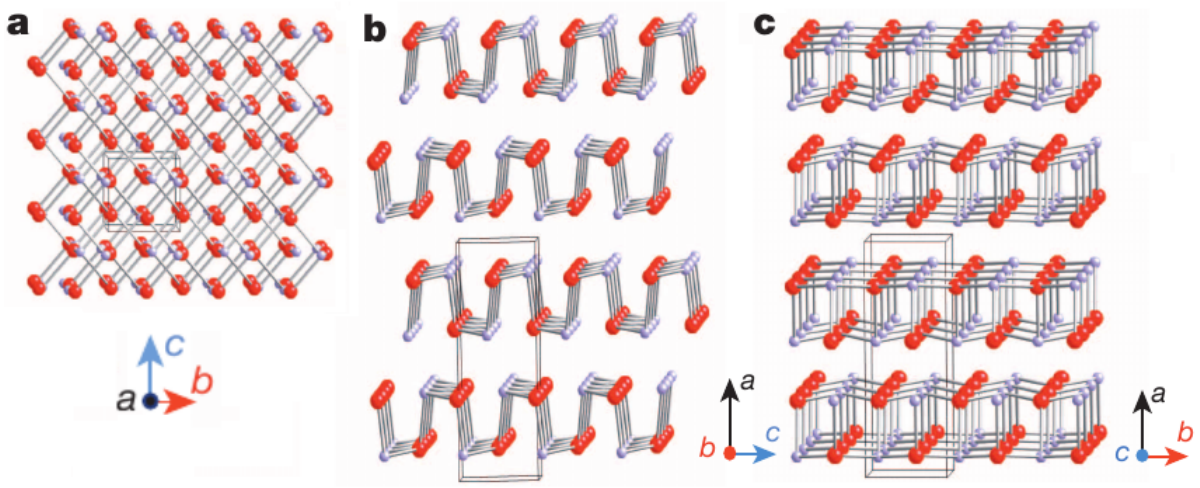


Figura 2.4 - Estrutura cristalina do SnSe Pnma, onde são representados em cinza os átomos de Sn e em vermelho os átomos de Se. Fonte: Zhao et al. [37]

conseguiram reproduzir a alta figura de mérito por eles reportada. Como a medida da condutividade térmica por Zhao et al. foi obtida a partir da relação $\kappa = DC_p\rho$, onde D é a difusividade térmica, C_p é o calor específico e ρ é a densidade de massa, Wei et al. observaram que a densidade utilizada no cálculo não corresponde à densidade do SnSe puro, uma vez que o valor utilizado foi de 5,43 $g.cm^{-3}$, ao passo que a densidade ideal é de 6,18 $g.cm^{-3}$. Assim, os críticos concluíram que as amostras utilizadas por Zhao et al. não eram idealmente densas e, portanto, não eram amostras puramente cristalinas, ou

seja, a condutividade térmica medida não é exatamente intrínseca ao SnSe.

Zhao et al. responderam ao questionamento de Wei et al. informando que os dados publicados não são baseados em apenas uma medição ou em um único espécime e que as medições foram feitas para pelo menos sete cristais. Informaram que a densidade da amostra relatada foi o que por eles foi medida e atribuíram a diferença entre esse valor e os demais presentes na literatura às diferentes características das amostras decorrentes dos métodos de preparação e tratamento ou erros de medição. Afirmaram que independentemente da densidade do SnSe ser 6,0 $g.cm^{-3}$ ou 5,5 $g.cm^{-3}$, a condutividade térmica da rede é ultra baixa, na faixa de $0,6-0,8\ Wm^{-1}K^{-1}$ a temperatura ambiente e $0,3-0,4$ $Wm^{-1}K^{-1}$ a 800K.

Apesar destes questionamentos e observações, o SnSe recebeu nova atenção e adquiriu uma posição de destaque, dando origem a vários outros estudos teóricos e experimentais sobre a estrutura pura ou modificada a fim de explorar o comportamento de suas propriedades de transporte. A sua estrutura cristalina de múltiplas camadas já havia chamado atenção, o que despertou o interesse sobre a sua versão bidimensional (monocamada de SnSe).

Zhao et al. [39] mediram a performance termoelétrica do SnSe cristalino dopado por substituição, tendo o Na como receptor, em que observaram um acentuado aumento na figura de mérito do material, concluindo que esse aumento vem da alta condutividade elétrica e do forte aumento do coeficiente de Seebeck, devido à contribuição das múltiplas bandas de valência presente no SnSe.

Chen et al. [40] analisaram as propriedades termoelétricas do SnSe policristalino dopado por K, cujas amostras foram obtidas pela combinação entre as técnicas mechanical alloying (MA) e spark plasma sintering (SPS), substituindo 1% de Sn por K. Eles observaram que a dopagem melhorou significativamente o máximo fator de potência e, também, induziu uma redução na condutividade térmica da rede, o que resultou em uma figura de mérito de $\approx 1,1$ a temperatura de 773K, ao passo que para SnSe policristalino não dopado o valor é $\approx 0,65$ para a mesma temperatura.

Liu et al. [41] utilizaram a técnica de deposição química a vapor (CVD) para crescimento e dopagem por Ag de nanoflocos e filmes finos nanoestruturados de SnSe, encontrando que para amostras com dopagem de 1% de Ag, o fator de potência é muito melhor, devido ao aumento da condutividade elétrica e do coeficiente de Seebeck, quando comparado às amostras não dopadas e mais fortemente dopadas (1,5% de Ag).

Gusmão et al. [42] investigaram teoricamente os efeitos da pressão hidrostática sobre as propriedades termoelétricas do SnSe na fase *Pnma* usando cálculos *ab initio* via DFT. Na ausência de pressões, mostraram que os resultados estão em bom acordo com os

dados experimentais de Zhao et al. [37] e estenderam seus cálculos para pressões de 4, 7 e 10 GPa. Observaram que um aumento na pressão induz um aumento no coeficiente de Seebeck e na condutividade elétrica, resultando em um alto fator de potência, entretanto reportaram que a condutividade térmica eletrônica também aumentou em proporção tão alta quanto, o que fez com que o valor máximo da figura de mérito fosse inferior ao apresentado na ausência de pressão. Concluíram que quando submetido a pressões hidrostáticas, o SnSe na fase *Pnma* tem uma redução na sua eficiência termoelétrica.

2.4.1 Tinselenideno

Desde a obtenção do grafeno por Novoselov et al. em 2004 [1], os materiais que apresentam estrutura cristalina de múltiplas camadas têm despertado o interesse dos cientistas de materiais. Esses materiais se caracterizam por apresentarem fortes interações covalentes entre os átomos nos planos das camadas e fracas interações de van der Waals entre os átomos de camadas adjacentes. O SnSe e seus alótropos configuram-se dentro dessa classe de materiais.

Zhang et al. [43] investigaram sistematicamente a geometria e as propriedades mecânicas e eletrônicas de uma monocamada de SnSe (denominado Tinselenideno, figura 2.5) usando cálculos *ab initio* via DFT. Eles encontraram que o tinselenideno é um semicondutor de gap indireto de 1,45 eV, além de apresentar uma baixa condutividade térmica da rede, abaixo de $3Wm^{-1}K^{-1}$ a 300K, um largo coeficiente negativo de Poisson de -0,17 e alta mobilidade de buracos da ordem de $10000cm^2V^{-1}S^{-1}$. Eles concluíram que o material tem potencial aplicação em termoeletricidade, nonomecânica e optoeletrônica.

Wang et al. [44] motivados pelos então recentes estudos das propriedades termoelétricas do SnSe por Zhao et al. e pela síntese experimental de camadas deste material por Li et al. [45], realizaram cálculos *ab initio* focados na estabilidade, estrutura eletrônica e propriedades termoelétricas para uma monocamada de SnSe usando DFT combinada com a teoria de transporte de Boltzmann. Eles encontraram que a estrutura é dinâmica e termodinamicamente estável, com gap de 1,28 eV e figura de mérito de 3,27 e 2,76 ao longo das direções armchair e zigzag, respectivamente. Reportaram uma ótima concentração de portadores do tipo n, que é melhorada em aproximadamente sete vezes quando comparada a sua contraparte 3D a 700K devido ao efeito de confinamento quântico. Eles sugeriram que a monocamada de SnSe tem grande potencial para aplicação na conversão de energia térmica em elétrica e vice-versa.

Hu et al. [46] estudaram a eficiência termoelétrica de monocamadas de alótropos de SnSe nas fases $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ e ϵ, usando cálculos *ab initio* via DFT. Mostraram que as fases são estáveis e observaram dos seus estudos que a fase β-SnSe apresenta $ZT = 2,6$ à temperatura de 300 K, sugerindo que esse material tem um forte potencial para aplicações

tecnológicas.

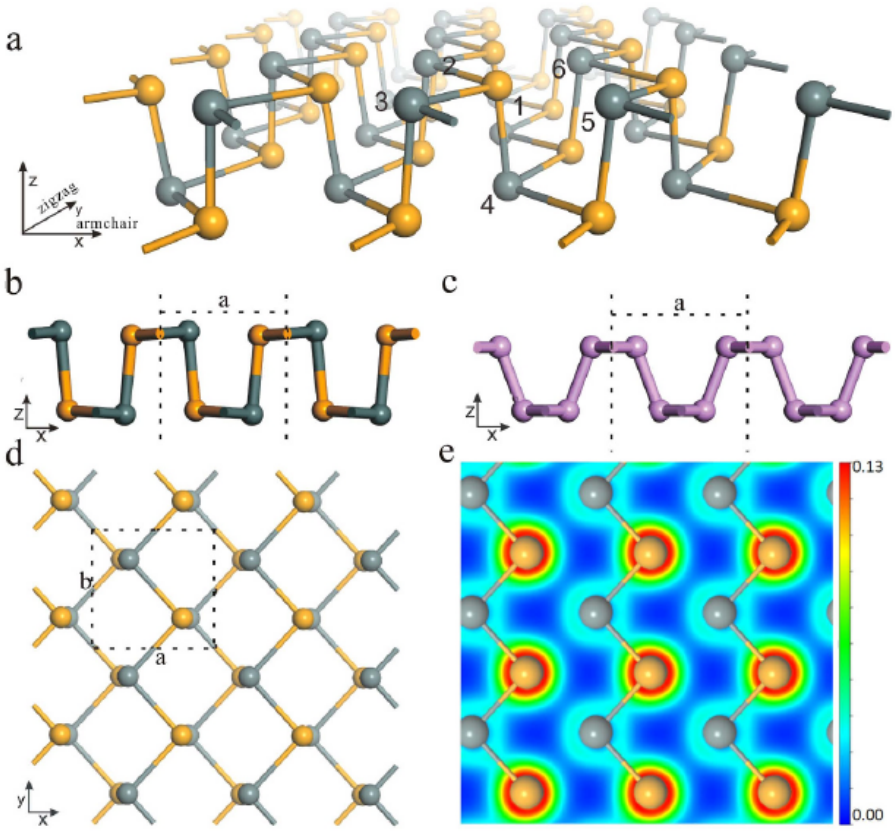


Figura 2.5 - Tinselenideno. (a) Visão em perspectiva, (b) visão lateral e (d) visão do topo. Esferas amarelas denotam os átomos de Se e esferas cinzas denotam os átomos de Sn. Os números de 1 a 6 identificam os vizinhos próximos dos átomos de Sn e Se. A célula primitiva do tinselenideno está indicada por linhas tracejadas, onde a e b denotam o parâmetro de rede nas direções x (armchair) e y (zigzag), respectivamente. A visão lateral do fosforeno (c) é incluída para efeito de comparação com o tinselenideno. Em (e) apresenta-se a densidade de carga bidimensional do tinselenideno. Fonte: Zhang et al [43]

Ding et al. [47] realizaram um estudo comparativo entre as propriedade termoelétricas de SnSe 3D (bulk) e sua contraparte 2D (monocamada) via DFT combinada com a teoria de transporte de Boltzmann. Mostraram que a condutividade térmica da rede da monocamada é maior do que a sua contraparte 3D, implicando na redução da figura de mérito quando comparadas. Reportaram que a monocamada de SnSe possui uma melhor performance termoelétrica com portadores do tipo n ao longo da direção armchair.

Motivados pelo que foi discutido até aqui, pretendemos analisar teoricamente o comportamento termoelétrico da monocamada de SnSe (fase alotrópica α) na presença de vacâncias, bem como por dopagem substitucional com átomos de Ag, usando os métodos de cálculos *ab initio* no âmbito da Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Pretendemos com isso, verificar como as vacâncias e a dopagem por átomos de Ag modificam o desempenho termoelétrico da estrutura.

Capítulo 3

Fundamentos Teóricos e Computacionais

3.1 Introdução

A Física, em sua essência, busca compreender os mecanismos pelos quais a natureza realiza seus processos. Esta tarefa não é simples ou tão pouco rápida. Levaram anos, décadas e séculos para que grande parte das leis, princípios e teorias fossem formuladas, testadas e amplamente discutidas. O advento e consolidação da Mecânica Quântica nas primeiras décadas do século XX contribuiu de forma excepcional para a melhor compreensão da natureza física e, em particular, das interações entre as partículas elementares que constituem a matéria, e desta com o campo eletromagnético. A descoberta da equação fundamental da mecânica quântica, denominada equação Schrödinger em homenagem ao seu idealizador, permite, em tese, determinar as propriedades físicas dos materiais, que dependem dos átomos que os constituem e da sua distribuição. Entretanto, com exceção de poucos casos para os quais essa equação tem solução analítica simples, em geral a sua solução é complexa e exige uma sofisticada tecnologia de cálculo de muitos corpos. Neste capítulo apresentaremos uma das melhores metodologias para esse fim, a Teoria do Funcional da Densidade – DFT, com base na qual estudaremos as propriedades eletrônicas, mecânicas, termoelétricas e óticas de materiais bidimensonais.

3.2 Sobre os sistemas interagentes de N-partículas

Um grande desafio, que permanece desde a fundação da então conhecida como filosofia natural é a abordagem de sistemas interagentes com mais de dois corpos. Em mecânica clássica, podemos citar, como exemplo, o famoso problema derivado da mecânica celeste, que consiste em descrever a interação gravitacional mútua entre três corpos (luas, planetas, estrelas, etc), a fim de tentar prever suas órbitas. Este problema não possui solução fisico-matemática exata, exceto para os casos particulares de Euler e Lagrange. A dificuldade em abordar tais sistemas não se restringe ao domínio macroscópico, mas também está presente no domínio microscópico, objeto de estudo da mecânica quântica.

Modelos que descrevem sistemas quânticos interagentes de N-partículas (sistema de muitos elétrons) não possuem solução fisico-matemática exata, sendo necessário recor-

rer, usualmente, às aproximações de Hartree-Fock e Born-Oppenheimer para obter soluções aproximadas. Quando se estuda estes tipos de sistemas, busca-se dar uma descrição para as propriedades dinâmicas e estruturais por meio de duas abordagens: a abordagem *ab initio* ou a abordagem do Hamiltoniano modelo [48].

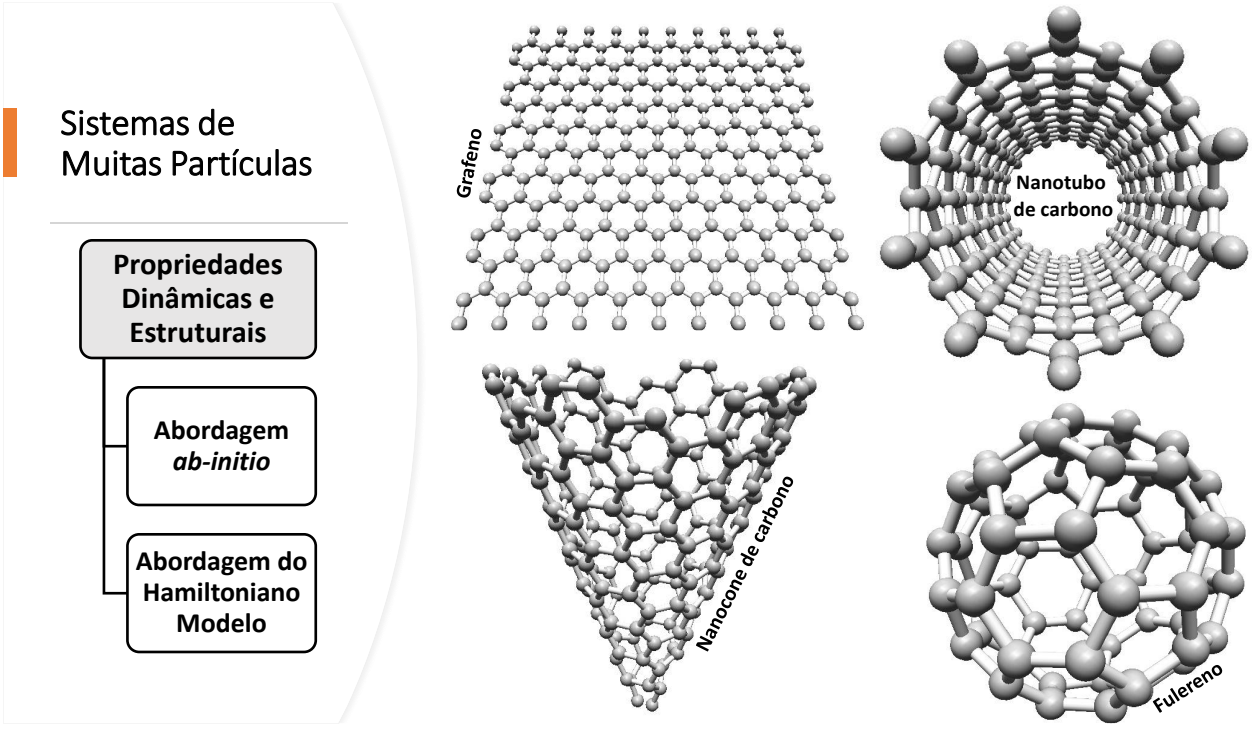


Figura 3.1 - Exemplos de alguns sistemas quânticos de muitas partículas constituídos por carbono, para os quais as abordagens *ab initio* ou Hamiltoniano modelo podem ser usadas para descrever suas propriedades dinâmicas e estruturais.

A abordagem *ab initio* (ou primeiros princípios) baseia-se no Hamiltoniano fundamental do sistema, isto é, aquele que contém todas as interações e descreve o sistema de modo completo. Nesta abordagem, considerando a não predominância de efeitos relativísticos para o sistema elétron-núcleo acoplado, escrevemos a equação de Schrödinger estacionária de muitos corpos na forma:

$$\left[-\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2-\sum_{I=1}^{M}\frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla_I^2+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}+\frac{1}{2}\sum_{I\neq J}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_IZ_J}{|\mathbf{R}_I-\mathbf{R}_J|}\right]\Psi - \left[\sum_{i,I}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_I|}\right]\Psi = E_{tot}\Psi, \tag{3.1}$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons, o segundo a energia cinética dos núcleos, o terceiro a interação elétron-elétron, o quarto a interação núcleo-núcleo e o quinto a interação elétron-núcleo. Sendo mais específico, E_{tot} é a energia total, $\mathbf{r}_i$ e $\mathbf{R}_{I(J)}$ são os vetores posição dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, $Z_{I(J)}$

são os respectivos pesos atômicos, m_e a massa eletrônica, M_I a massa iônica, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, $\hbar$ a constante de Planck, $\nabla^2_{i(I)}$ o Laplaciano dos elétrons (íons) e Ψ a função de onda de muitos corpos. Tentar solucionar esta equação de forma exata é se dispor a enfrentar algo altamente complexo, robusto e que exige métodos fisico-matemáticos que ainda não conhecemos. Recorrer a algum tipo de aproximação torna-se o único caminho. Entretanto, para preservar a assim chamada natureza *ab initio* é exigência formal que esta ou estas aproximações devam ser de cunho técnico, de forma a não introduzir parâmetros físicos ajustáveis.

A segunda abordagem se baseia no assim chamado Hamiltoniano modelo. Nela, a ideia é descrever o sistema a partir de informações disponíveis e aspectos relevantes. Muitas vezes esta não é uma tarefa fácil, pois se algum aspecto essencial for ignorado, certamente que os resultados obtidos podem ser incorretos ou não satisfatórios, ao passo que se muitos aspectos e informações são incluídas, o Hamiltoniano fica demasiadamente complicado e de difícil tratamento matemático. A vantagem de se usar esta abordagem é que o problema resultante de muitos corpos é muito mais simples que o problema *ab initio* correspondente [48].

Nesta tese, iremos trabalhar com as duas abordagens. A abordagem do Hamiltoniano modelo será utilizada para estudar a estrutura composta por grafeno depositado sobre um substrato de rede hexagonal com interação de Hubbard. A abordagem *ab initio* será utilizada em primeiro momento para efeitos de comparação com os resultados obtidos do Hamiltoniano modelo e, posteriormente, para estudar as propriedades eletrônicas e termoelétricas da monocamada de SnSe modificada por vacâncias e dopada substitucionalmente por Ag, bem como as propriedades eletrônicas, mecânicas, termoelétricas e óticas das monocamadas de ZnX(X = O, S, Se, Te).

3.3 Sobre a Teoria do Funcional de Densidade

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) é uma variante da abordagem *ab initio*. Ela traz em sua essência o mapeamento de um sistema de N-partículas interagentes em um adequado sistema efetivo não interagente, de modo que a densidade eletrônica do estado fundamental de ambos seja idêntica. Neste contexto, entende-se por mapeamento a determinação das propriedades do sistema interagente por meio do sistema efetivo, sendo este último denominado sistema de Kohn-Sham (KS).

Esta Teoria tem seu mérito na redução da complexidade do problema quântico de muitas partículas, mas, por outro lado, acaba limitando a quantidade de informações que podem ser extraídas. Isto significa que o mapeamento do sistema interagente a partir do sistema de KS não é completo e, mesmo que a complexidade seja reduzida, o problema resultante de muitos corpos continua sendo algo extremamente exigente e difícil. Apesar

da quantidade limitada de informações que podem ser extraídas, para muitos casos, estas são suficientes para responder a maioria de nossos questionamentos [48].

Nessa Teoria, como o próprio nome sugere, o tratamento físico-matemático é desenvolvido em torno dos chamados funcionais de densidade, para os quais o cálculo ordinário não é suficiente, sendo necessário recorrer ao cálculo variacional. Nela, o estado fundamental, isto é, o estado energeticamente mais estável, e qualquer um de seus observáveis, são funcionais da densidade eletrônica do estado fundamental. Por meio do sistema de KS são determinadas de maneira exata e eficiente a densidade eletrônica e a energia do estado fundamental do sistema interagente. Entretanto, tal esquema é incapaz de reproduzir o estado fundamental interagente em si, pois o estado fundamental de KS, em princípio, é uma construção puramente matemática [48].

São creditados a Thomas [49] e Fermi [50] os primeiros trabalhos a introduzirem funcionais de densidade no estudo de sistemas quânticos de muitas partículas, mais especificamente o funcional energia cinética. Eles consideraram a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes como um funcional de sua densidade eletrônica. Estes trabalhos serviram como base para o que hoje conhecemos por modelo de Thomas-Fermi.

Não minimizando o mérito dos trabalhos precedentes, o passo primordial para construção de uma teoria mais sólida e robusta envolvendo funcionais de densidade no estudo de sistemas quânticos de muitas partículas foi dado por Hohenberg e Kohn [3] em 1964, com o trabalho intitulado *Inhomogeneous Electron Gas*. Nesse trabalho foram estabelecidos o que hoje conhecemos por Teoremas de Hohenberg-Kohn (HK). Tais Teoremas representam os mais básicos de uma série de teoremas de existência que garantem que sistemas estacionários de muitas partículas podem ser caracterizados totalmente pela densidade do estado fundamental [48]. O segundo passo, tão importante quanto o primeiro, foi dado em 1965 por Kohn e Sham [4], por meio do trabalho *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Partindo dos Teoremas HK e fazendo uso de métodos de aproximação para tratar um sistema não homogêneo de gás elétrons interagentes, os autores mostraram que esses métodos são exatos para descrever sistemas que variam lentamente de [ou possuem alta] densidade eletrônica. Mostraram que para o estado fundamental, os métodos conduzem a equações autoconsistentes análogas as equações de Hartree e Hartree-Fock, respectivamente. Um dos principais méritos de KS foi determinar o potencial externo do sistema efetivo não interagente, o que permitiu escrever as assim chamadas equações de Kohn-Sham, que são N-equações de Schrödinger de uma partícula com um potencial externo efetivo, o potencial efetivo de KS, que contém em si informações sobre o sistema interagente. Diferentemente das equações de Hartree e Hartree-Fock, as equações de KS contém efeitos de correlação, o que, apesar de tornar mais complexa sua solução, torna mais real a descrição do sistema estudado.

Importantes extensões da DFT foram formuladas, como a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TDDFT), que possui como análogos aos Teoremas HK, os Teoremas de Runge-Gross (RG) [51–53] e a Teoria Relativística do Funcional da Densidade (RDFT) [54–56]. Muitas outras importantes contribuições foram e continuam sendo dadas à DFT nos campos da Física, Matemática e Computação, o que torna uma difícil tarefa comentar e citar cada uma delas. Todavia, podemos usar como exemplo os trabalhos [57–71], como parte de inúmeros importantes trabalhos, evidenciando o esforço da comunidade científica em ampliar, sofisticar e aplicar essa Teoria. Como fruto desse esforço, podemos citar a tentativa de estabelecer a extensão da Teoria para o domínio relativístico dependente do tempo e a implementação computacional, responsável por desenvolver e implementar ferramentas de software. É graças ao árduo trabalho dos cientistas no campo de desenvolvimento de software que a DFT vem amplamente se difundindo nos últimos anos, pois tais ferramentas dão condições de estudar diversos tipos de sistemas quânticos usando-se modelagens e simulações computacionais. Sem o uso de computadores para os cálculos, a abordagem de muitos destes sistemas seria impossível. Podemos afirmar, neste momento, que a DFT possui três linhas de frente. A primeira lida ou lidou com a formulação e a extensão teórica. A segunda lida com a implementação computacional, baseada no desenvolvimento de software, a partir da elaboração de algoritmos, programas, rotinas, otimização de processos, etc. A terceira aplica a implementação computacional, através de modelagens e simulações computacionais no estudo de variados sistemas quânticos de interesse (aqui se encontra a maior parte dos pesquisadores atualmente). De certa forma, existe uma autoconsistência entre estas três frentes, a teoria para ter sentido precisa ser aplicada, mas esta aplicação em larga escala só é possível devido à implementação computacional, a qual não seria possível sem o desenvolvimento teórico.

Na sequência, apresentaremos os Teoremas originais de HK (para estados fundamentais não degenerados). Uma interpretação destes teoremas, bem como a sua extensão ao caso degenerado, encontram-se no Apêndice A, na qual segue-se a abordagem de Engel et al. [48]. Também iremos deduzir as equações de KS para um sistema efetivo não interagente com estado fundamental não degenerado que está conectado a um sistema real interagente através da densidade eletrônica do estado fundamental. Para tanto, tomaremos por base os teoremas HK correspondentes. A extensão desta dedução pode ser feita para sistemas de KS com estado fundamental degenerado, mas não será abordada aqui. A discussão que será apresentada seguirá a mesma abordagem de Engel et al. [48], como notação hibrida entre esta e a contida em Gross et al. [72].

3.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Consideremos um sistema quântico de muitas partículas, mais especificamente um sistema elétron-núcleo acoplado não sujeito a um campo eletromagnético externo e dentro

do domínio não relativístico. A equação de Schrödinger estacionária de muitos corpos que descreve o sistema é dada pela equação (3.1). Consideremos também a aproximação de Born-Oppenheimer [73], que despreza a energia cinética nuclear quando comparada à energia cinética eletrônica, o que, em essência, equivale a fatorizarmos a função de onda total Ψ em uma parte nuclear Ψ^n e outra eletrônica Ψ^e, permitindo o desacoplamento parcial entre os elétrons e o movimento nuclear. Este desacoplamento permite considerar que todas as contribuições de energia que não dependem dos graus de liberdade dos elétrons, como a interação núcleo-núcleo, podem ser adicionadas à parte eletrônica quando necessário [48]. Podemos, deste modo, tratar o sistema em questão, de forma efetiva, como um sistema de N-elétrons interagentes sujeito a um potencial externo cujo papel é desempenhado pela interação elétron-núcleo. O Hamiltoniano eletrônico padrão que descreve o sistema é, então, expresso no formalismo de segunda quantização por,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{W}, \tag{3.2}$$

cujos correspondentes autoestados de muitos corpos $|\Psi\rangle$ são obtidos pela solução da equação de Schrödinger estacionária,

$$\hat{H}\,|\Psi\rangle = E\,|\Psi\rangle\,, \tag{3.3}$$

onde

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^{N} \frac{(-i\hbar\nabla_i)^2}{2m_e} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d^3\boldsymbol{r}\hat{\Psi}^\dagger(\boldsymbol{r}\sigma)\nabla^2\hat{\Psi}(\boldsymbol{r}\sigma), \tag{3.4}$$

é o operador energia cinética dos elétrons,

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^{N} v(\boldsymbol{r_i}) = \int d^3\boldsymbol{r}v(\boldsymbol{r})\hat{n}(\boldsymbol{r}), \tag{3.5}$$

é o operador que representa a interação elétron-núcleo, responsável por desempenhar o papel de um potencial externo atrativo,

$$v(\boldsymbol{r}_i) = -\sum_I \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \tag{3.6}$$

independente do tempo, onde

$$\hat{n}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta^{(3)}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r_i}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \hat{\Psi}^\dagger(\boldsymbol{r}\sigma)\hat{\Psi}(\boldsymbol{r}\sigma), \tag{3.7}$$

e

$$\hat{W} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N} w(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \int d^3\boldsymbol{r} \int d^3\boldsymbol{r'} \Psi^\dagger(\boldsymbol{r}\sigma)\Psi^\dagger(\boldsymbol{r'}\sigma')w(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'})\Psi(\boldsymbol{r'}\sigma')\Psi(\boldsymbol{r}\sigma) \quad (3.8)$$

é o operador que representa a interação elétron-elétron,

$$w(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.9)$$

suposta ser simétrica, $w(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j) = w(\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{r}_i)$. Em todos os termos, $\sigma[\sigma']$ denota a projeção de spin $(\uparrow, \downarrow)$ sobre o eixo z, sendo $\hat{n}(\boldsymbol{r})$ o operador densidade eletrônica, enquanto que $\Psi^\dagger(\boldsymbol{r}\sigma)[\Psi(\boldsymbol{r}\sigma)]$ denota o operador de campo, que cria[destroi] um elétron com spin σ no ponto $\boldsymbol{r}$, obedecendo a álgebra fermiônica,

$$\begin{aligned} &\{\Psi^\dagger(\boldsymbol{r}\sigma), \Psi^\dagger(\boldsymbol{r'}\sigma')\} = \{\Psi(\boldsymbol{r}\sigma), \Psi(\boldsymbol{r'}\sigma')\} = 0 \\ &\{\Psi(\boldsymbol{r}\sigma), \Psi^\dagger(\boldsymbol{r'}\sigma')\} = \delta^{(3)}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r'})\delta_{\sigma\sigma'}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

3.3.1.1 Teoremas originais de Hohenberg-Kohn (caso não degenerado)

Para o sistema descrito pelo Hamiltoniano (3.2), assumindo que o estado fundamental não é degenerado, são válidos os seguintes teoremas [72],

Lema. *A densidade eletrônica do estado fundamental, $n_0(\boldsymbol{r})$, determina de forma única o potencial $v(\boldsymbol{r})$ (mesmo se uma constante arbitrária for adicionada a ele).*

Teorema Variacional de Hohenberg-Kohn. *Existe um funcional $F[n(\boldsymbol{r})]$ definido para todas as densidades eletrônicas $n(\boldsymbol{r})$ dos estados fundamentais não degenerados $|\Psi\rangle$, de modo que, para um dado $v(\boldsymbol{r})$, a quantidade*

$$E_{v(\boldsymbol{r})}[n(\boldsymbol{r})] = \int d^3\boldsymbol{r} v(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}) + F[n], \quad \textit{onde} \quad F[n(\boldsymbol{r})] = \langle\Psi[n]| \left(\hat{T} + \hat{W}\right) |\Psi[n]\rangle \quad (3.11)$$

tem um único mínimo para a correta densidade eletrônica do estado fundamental, $n(\boldsymbol{r}) = n_0(\boldsymbol{r})$, associada a $v(\boldsymbol{r})$.

Em essência, o Lema afirma que uma vez determinado $v(\boldsymbol{r})$ de forma única através de $n_0(\boldsymbol{r})$, o Hamiltoniano fica completamente conhecido. Como consequência, $n_0(\boldsymbol{r})$ determina de forma completa todas as propriedades do sistema[†], dentre as quais: autofun-

[†]Observe que ainda não estamos tratando do mapeamento do sistema interagente através do sistema efetivo, isto é, a afirmação que acaba de ser feita é válida para um sistema quântico arbitrário de muitos corpos e não necessariamente para o mapeamento entre dois sistemas.

ções e autovalores, funções de Green como $G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'}, \omega)$, funções de resposta, propriedades térmicas, etc [72]. Apesar de todas as propriedades do sistema serem determinadas de forma única pela densidade eletrônica do estado fundamental, ainda não conhecemos completamente todas as formas matemáticas que expressam estas relações.

O Teorema Variacional afirma, em outras palavras, que para um determinado sistema quântico, o funcional da energia a ele associado será minimizado apenas pela correta densidade eletrônica de seu estado fundamental. Para qualquer outra densidade que não seja esta, o funcional não terá seu valor mínimo.

3.3.2 Equações de Kohn-Sham

O esquema de KS mapeia um sistema real interagente de muitas partículas em um adequado sistema efetivo não interagente. Desse modo, para introduzir as equações autoconsistentes de KS devemos considerar dois sistemas. O primeiro, do qual almejamos obter informações, contém toda sorte de efeitos de troca e correlação e todo tipo de contribuição de muitos corpos intrínseca a sua natureza, sendo a equação de Schrödinger que o descreve insolúvel de forma exata através dos métodos físico-matemáticos disponíveis. O outro, é um sistema fictício, efetivo e não interagente descrito por N equações de Schrödinger de uma partícula, usado como artifício matemático para obter parte das informações almejadas sobre o primeiro. Poderíamos imaginar estes dois sistemas como dois universos. Não podemos obter informações diretamente do primeiro, mas dele podemos obter algumas informações indiretamente através do segundo. Para que isso seja possível, deve existir alguma conexão entre estes dois universos. Esta conexão é feita através da densidade eletrônica do estado fundamental, suposta ser simultaneamente a mesma para ambos os sistemas. Na sequência, faremos a descrição do sistema efetivo e sua conexão com o sistema real interagente, considerando os Teoremas HK e chegando por fim as famosas equações de KS.

Consideremos um sistema de elétrons não interagentes sob a ação de um potencial externo multiplicativo, $v_s(\boldsymbol{r})$, com estado fundamental não degenerado $|\Phi_0\rangle$ e densidade eletrônica $n_s(\mathbf{r})$, conforme ilustrado na figura 3.2. O Hamiltoniano que descreve este sistema é expresso por,

$$\hat{H}_s = \hat{T} + \hat{V}_s, \quad \text{com} \quad \hat{V}_s = \int d^3\boldsymbol{r}\hat{n}(\boldsymbol{r})v_s(\boldsymbol{r}). \tag{3.12}$$

O correspondente estado fundamental não degenerado de N-partículas $|\Phi_0\rangle$ que satisfaz à equação de Schrödinger,

$$\hat{H}_s |\Phi_0\rangle = E_{s,0} |\Phi_0\rangle , \tag{3.13}$$

é um determinante de Slater,

$$\langle \boldsymbol{r}_1\sigma_1, ..., \boldsymbol{r}_N\sigma_N|\Phi_0\rangle \equiv \Phi_0(\boldsymbol{r}_1\sigma_1, ..., \boldsymbol{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\boldsymbol{r}_1\sigma_1) & \cdots & \phi_N(\boldsymbol{r}_1\sigma_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\boldsymbol{r}_N\sigma_N) & \cdots & \phi_N(\boldsymbol{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix}, \quad (3.14)$$

cuja construção é feita a partir das soluções energeticamente mais baixas ϕ_i das equações de Schrödinger de uma partícula,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + v_s(\boldsymbol{r})\right]\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) = \varepsilon_i\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma), \quad (3.15)$$

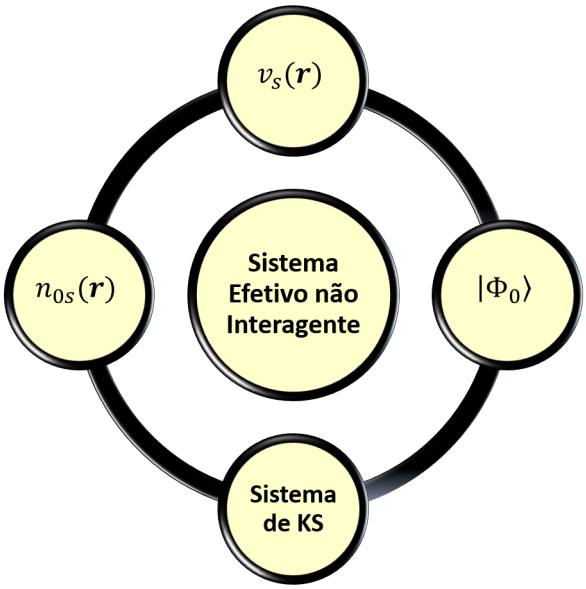


Figura 3.2 - Ilustração. Sistema de elétrons não interagentes sujeitos à ação de um potencial externo multiplicativo $v_s(\boldsymbol{r})$, com estado fundamental não degenerado $|\Phi_0\rangle$ e densidade eletrônica $n_{0s}(\mathbf{r})$.

onde os autovalores ε_i são assumidos serem ordenados,

$$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3 \leq ... \leq \varepsilon_N \equiv \varepsilon_F \leq \varepsilon_{N+1} \leq ..., \quad (3.16)$$

de forma que a energia de Fermi ε_F é identificada pelo autovalor ε_N do mais alto nível ocupado de uma partícula.

Podemos determinar a densidade eletrônica $n_{0s}(\boldsymbol{r})$ e a energia $E_{s,0}$ correspondentes ao estado fundamental (3.14) como a seguir.

Primeiramente consideramos os operadores densidade de carga,

$$\hat{n}(\boldsymbol{r}\sigma) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \hat{n}_\sigma(\boldsymbol{r}\sigma) \; ; \quad \hat{n}_\sigma(\boldsymbol{r}\sigma) = \hat{\Psi}^\dagger(\boldsymbol{r}\sigma)\hat{\Psi}(\boldsymbol{r}\sigma), \quad (3.17)$$

considerando que os operadores de campo podem ser escritos na forma

$$\hat{\Psi}(\boldsymbol{r}\sigma) = \sum_{i=1}^{N} \langle \boldsymbol{r}\sigma|\phi_i\rangle \, c_i \; ; \quad \hat{\Psi}^{\dagger}(\boldsymbol{r}\sigma) = \sum_{j=1}^{N} \langle \boldsymbol{r}\sigma|\phi_j\rangle^{*} \, c_j^{\dagger}, \tag{3.18}$$

onde $c_j^{\dagger}$ e c_i criam e destroem um elétron $i[j]$, respectivamente. A densidade eletrônica do estado fundamental é o valor esperado do operador $\hat{n}(\boldsymbol{r}\sigma)$ para o autoestado $|\Phi_0\rangle$, isto é,

$$n_{0s}(\boldsymbol{r}) = \langle \Phi_0|\hat{n}(\boldsymbol{r}\sigma)|\Phi_0\rangle = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i,j=1}^{N} \langle \boldsymbol{r}\sigma|\phi_j\rangle^{*} \, \langle \boldsymbol{r}\sigma|\phi_i\rangle \, \langle \Phi_0|c_j^{\dagger}c_i|\Phi_0\rangle \, . \tag{3.19}$$

Considerando a álgebra de operadores fermiônicos,

$$\{c_i, c_j^{\dagger}\} = \delta_{ij} \quad \Rightarrow \quad c_i c_j^{\dagger} + c_j^{\dagger} c_i = \delta_{ij}, \tag{3.20}$$

a equação (3.19) assume a forma,

$$n_{0s}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i,j=1}^{N} \langle \boldsymbol{r}\sigma|\phi_j\rangle^{*} \, \langle \boldsymbol{r}\sigma|\phi_i\rangle \, \delta_{ij} - \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i,j=1}^{N} \langle \boldsymbol{r}\sigma|\phi_j\rangle^{*} \, \langle \boldsymbol{r}\sigma|\phi_i\rangle \, \langle \Phi_0|c_i c_j^{\dagger}|\Phi_0\rangle \, . \tag{3.21}$$

Como $|\Phi_0\rangle$ é o estado fundamental de um sistema de muitos férmions, cada nível de energia já está duplamente ocupado ($\uparrow\downarrow$), portanto, pelo princípio da exclusão de Pauli, não é possível criar mais um elétron no estado j, uma vez que o mesmo já está preenchido, ou seja, $c_j^{\dagger}\,|\Phi_0\rangle = 0$. Deste modo,

$$n_{0s}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N} \langle \boldsymbol{r}\sigma|\phi_i\rangle^{*} \, \langle \boldsymbol{r}\sigma|\phi_i\rangle = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N} |\, \langle \boldsymbol{r}\sigma|\phi_i\rangle \,|^2. \tag{3.22}$$

Escrevendo a soma sobre os N estados energeticamente mais baixos de uma forma mais geral e considerando que, por definição, $\langle \boldsymbol{r}\sigma|\phi_i\rangle = \phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)$, escrevemos a densidade eletrônica do estado fundamental em sua forma final,

$$n_{0s}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N} \Theta_i |\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)|^2, \tag{3.23}$$

onde a função de ocupação Θ_i denota a função de Heaviside,

$$\Theta_i \equiv \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_i) = \begin{cases} 1 & \text{para } \varepsilon_i \leq \varepsilon_F \\ 0 & \text{para outros casos} \end{cases} . \tag{3.24}$$

Por sua vez, a energia do estado fundamental é o valor esperado do operador $\hat{H}_s$ para o

autoestado $|\Phi_0\rangle$, isto é,

$$E_{s,0} = \langle\Phi_0|\hat{H}_s|\Phi_0\rangle = \sum_{i=1}^{N}\Theta_i \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow}\int d^3\boldsymbol{r}\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\hat{H}_s\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma), \tag{3.25}$$

e ao considerarmos as equações (3.12) e (3.23), podemos escrevê-la na forma,

$$E_{s,0} = \langle\Phi_0|\hat{H}_s|\Phi_0\rangle = \sum_{i=1}^{N}\Theta_i \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow}\int d^3\boldsymbol{r}\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\left[\frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m_e}\right]\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) + \int d^3\boldsymbol{r}v_s(\boldsymbol{r})n_{0s}(\boldsymbol{r}). \tag{3.26}$$

Para dar continuidade, faremos neste momento o uso dos Teoremas HK, os quais são válidos para sistemas arbitrários de muitas partículas independentemente de sua interação partícula-partícula, W, desde que esta seja mantida a mesma durante toda a descrição [48]. Este fato nos permite também inclui sistemas não interagentes para os quais $W = 0$ (o presente caso). O estado fundamental $|\Phi[n]\rangle$ não degenerado de um sistema não interagente é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja, a equação (3.14) é determinado de forma única pela equação (3.23). O estado fundamental é obtido ao inserirmos $n_{0,s}$ no funcional $|\Phi[n]\rangle$, isto é,

$$|\Phi_0\rangle = |\Phi[n_{0,s}]\rangle\,. \tag{3.27}$$

Fazendo o uso de $|\Phi[n]\rangle$, podemos definir o funcional energia do estado fundamental de HK de sistemas não interagentes,

$$E_s[n] = \langle\Phi[n]|(\hat{T}+\hat{V}_s)|\Phi[n]\rangle = \langle\Phi[n]|\hat{T}|\Phi[n]\rangle + \int d^3\boldsymbol{r}v_s(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}). \tag{3.28}$$

para o qual se aplica o princípio mínimo (A.6),

$$E_s[n_{0s}] < E_s[n] \quad \forall \quad n \neq n_{0s}\ ;\ E_{s,0} = E_s[n_{0s}]. \tag{3.29}$$

A partir de (3.28), define-se o funcional energia cinética $T_s[n]$ de partículas não interagentes para qualquer densidade eletrônica de estado fundamental n resultante de um Hamiltoniano na forma (3.12),

$$T_s[n] = \langle\Phi[n]|\hat{T}|\Phi[n]\rangle = \sum_{i=1}^{N}\Theta_i \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow}\int d^3\boldsymbol{r}\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\left[\frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m_e}\right]\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma), \tag{3.30}$$

que por consequência da universalidade de $|\Phi[n]\rangle$, também é universal. Através de $T_s[n]$ somos conduzidos a afirmação de que os próprios orbitais ϕ_i são funcionais da densidade

eletrônica do estado fundamental [48], isto é,

$$\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) = \phi_i[n](\boldsymbol{r}\sigma). \tag{3.31}$$

Para o nosso objetivo, a descrição feita até aqui do sistema efetivo não interagente é suficiente para partirmos para a próxima etapa. Façamos agora a conexão entre o sistema interagente descrito pelo Hamiltoniano (3.2) e o sistema efetivo que acaba de ser abordado. A conexão será feita através da densidade eletrônica do estado fundamental, conforme ilustrado na figura 3.3, onde $n_0(\mathbf{r})$ e $n_{0s}(\mathbf{r})$ são as densidades eletrônicas dos estados fundamentais $|\Psi_0\rangle$ e $|\Phi_0\rangle$, respectivamente e $v(\mathbf{r})$ e $v_s(\mathbf{r})$ os potenciais externos.

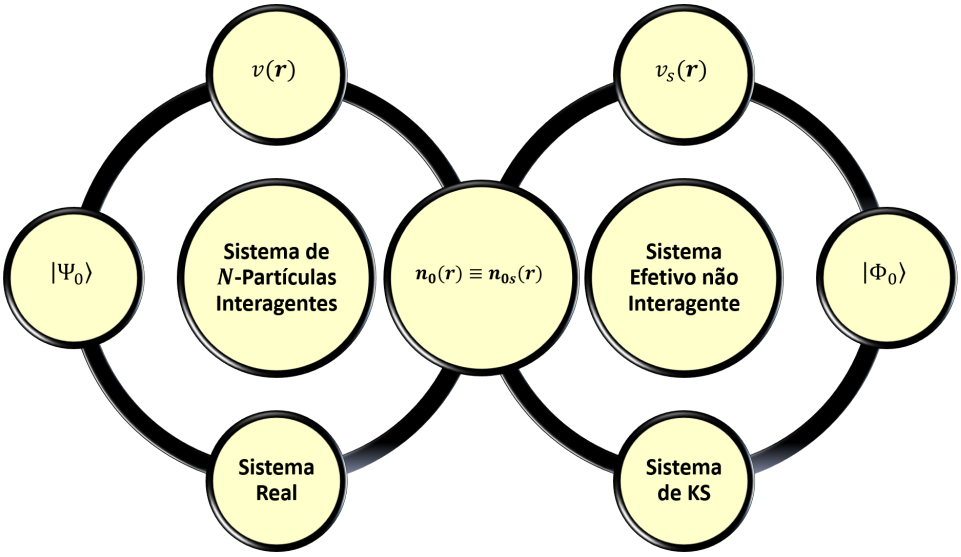


Figura 3.3 - Representação simplificada do núcleo da Teoria do Funcional de Densidade, onde mapeia-se um sistema de N-partículas interagentes através de um sistema efetivo não interagente. A conexão primordial entre tais sistemas é feita através da densidade eletrônica do estado fundamental.

Por meio desse esquema, podemos representar a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema interagente em termos dos orbitais ϕ_i do sistema efetivo de KS,

$$n_0(\boldsymbol{r}) \equiv n_{0s}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N} \Theta_i |\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)|^2. \tag{3.32}$$

Vale lembrar que (3.23) é um resultado direto para a densidade eletrônica de um sistema não interagente, enquanto que (3.32) é uma representação altamente não trivial da densidade eletrônica interagente [48].

Uma vez estabelecida a conexão entre ambos os sistemas, o próximo passo é determinar o potencial $v_s(\boldsymbol{r})$, que por sua vez, deve conter aspectos do sistema interagente, do qual, por meio da solução de (3.15), obteremos algumas informações. Com este obje-

tivo, iniciamos com a decomposição do funcional energia total $E[n]$ associado ao sistema interagente, o qual passa a ser escrito na forma,

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle\Psi[n]|\hat{H}|\Psi[n]\rangle = F[n] + \langle\Psi[n]|\hat{V}_{ext}|\Psi[n]\rangle \\ &= T_s[n] + E_H[n] + E_{ext}[n] + E_{xc}[n], \end{aligned} \tag{3.33}$$

onde foi usado o artifício de se somar e subtrair $E[n]$ dos funcionais energia cinética de partículas não interagentes $T_s[n]$ e do funcional que representa a energia clássica de interação entre as partículas, o funcional energia de Hartree $E_H[n]$, de forma que todos os efeitos complicados de muitos corpos que não estão inclusos em $T_s[n]$, $E_H[n]$ e $E_{ext}[n]$ são absorvidos pelo funcional energia de troca e correlação,

$$E_{xc}[n] = F[n] - T_s[n] - E_H[n]. \tag{3.34}$$

Os funcionais $F[n]$, $T_s[n]$, $E_{ext}[n]$ e $E_H[n]$ são universais, motivo pelo qual $E_{xc}[n]$ também é, ou seja, estes funcionais aplicam-se a todos os sistemas para os quais a interação partícula-partícula é dada pela interação de Coulomb. Expressamos $E_{ext}[n]$ e $E_H[n]$, respectivamente, por

$$E_{ext}[n] = \int d^3\boldsymbol{r} v(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}), \tag{3.35}$$

$$E_H[n] = \frac{1}{2}\int d^3\boldsymbol{r} \int d^3\boldsymbol{r'} n(\boldsymbol{r}) w(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'}) n(\boldsymbol{r'}). \tag{3.36}$$

Consideremos, agora, uma densidade $n(\boldsymbol{r})$ próxima da verdadeira densidade eletrônica de estado fundamental $n_0(\boldsymbol{r})$,

$$n(\boldsymbol{r}) = n_0(\boldsymbol{r}) + \delta n(\boldsymbol{r}), \tag{3.37}$$

de forma que devemos analisar o comportamento de (3.33) nesta proximidade. Para tanto, expressamos a variação de $E[n]$ na forma,

$$\delta E[n] = \delta T_s[n] + \delta E_H[n] + \delta E_{ext}[n] + \delta E_{xc}[n]. \tag{3.38}$$

A expansão em série de Taylor do funcional $E[n]$ em torno de $n(\boldsymbol{r}) = n_0(\boldsymbol{r})$ nos fornece,

$$E[n(\boldsymbol{r})] = E[n_0(\boldsymbol{r})] + \int d^3\boldsymbol{r} \frac{\delta E[n(\boldsymbol{r})]}{\delta n(\boldsymbol{r})}\bigg|_{n=n_0} [n(\boldsymbol{r}) - n_0(\boldsymbol{r})] + O(\delta n^2), \tag{3.39}$$

que combinada com a equação variacional,

$$\frac{\delta}{\delta n(\boldsymbol{r})}\left\{E[n(\boldsymbol{r})]-\mu\left(\int d^3\boldsymbol{r}n(\boldsymbol{r})-N\right)\right\}_{n(\boldsymbol{r})=n_0(\boldsymbol{r})}=0, \tag{3.40}$$

passa a ser escrita como,

$$E[n(\boldsymbol{r})]=E[n_0(\boldsymbol{r})]+\int d^3\boldsymbol{r}\mu\delta n(\boldsymbol{r})+O(\delta n^2). \tag{3.41}$$

Restringindo a análise do funcional $E[n]$ a um número fixo de partículas, isto é,

$$\int d^3\boldsymbol{r}n(\boldsymbol{r})=\int d^3\boldsymbol{r}n_0(\boldsymbol{r}) \quad \Rightarrow \quad \int d^3\boldsymbol{r}\delta n(\boldsymbol{r})=0, \tag{3.42}$$

obtemos como resultado,

$$\delta E[n(\boldsymbol{r})]=E[n_0(\boldsymbol{r})+\delta n(\boldsymbol{r})]-E[n_0(\boldsymbol{r})]=O(\delta n^2). \tag{3.43}$$

Devemos agora analisar individualmente cada componente de (3.38), de forma que iniciamos por $\delta T_s[n]=T_s[n_0(\boldsymbol{r})+\delta n(\boldsymbol{r})]-T_s[n_0(\boldsymbol{r})]$. Como expresso por (3.31), os orbitais ϕ_i são funcionais únicos da densidade eletrônica do estado fundamental, de forma que qualquer variação $\delta n(\boldsymbol{r})$ deve corresponder a uma única variação $\delta\phi_i$, em outras palavras, qualquer densidade $n_0(\boldsymbol{r})+\delta n(\boldsymbol{r})$ corresponde a um único conjunto de orbitais $\phi_i+\delta\phi_i$ [48]. Fazendo o uso de (3.30), uma variação de $T_s[n]$ é dada por[†],

$$\delta T_s[n]=\frac{(-i\hbar)^2}{2m_e}\sum_{i,\sigma}\Theta_i\int d^3\boldsymbol{r}\{\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\nabla^2\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)+\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\nabla^2\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)\}+O(\delta\phi^2). \tag{3.44}$$

Utilizando o Teorema de Green para o cado tridimensional, conseguimos reescrever o termo $\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\nabla^2\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)$ na forma $\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)\nabla^2\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)$ ao considerarmos que todas as contribuições de superfície desaparecem ou cancelam-se, ou seja, podemos escrever,

$$\delta T_s[n]=\frac{(-i\hbar)^2}{2m_e}\sum_{i,\sigma}\Theta_i\int d^3\boldsymbol{r}\{\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\nabla^2\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)+\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)\nabla^2\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\}+O(\delta\phi^2). \tag{3.45}$$

Utilizando as equações (3.15) para eliminar as derivadas relacionadas ao operador ∇^2, encontramos,

$$\delta T_s[n]=\sum_{i,\sigma}\Theta_i\int d^3\boldsymbol{r}[\varepsilon_i-v_s(\boldsymbol{r})]\{\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)+\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)\}+O(\delta\phi^2). \tag{3.46}$$

[†]Ver apêndice B, subseção B.1 para equação (3.44) e subseção B.2 para equação (3.45)

Podemos escrever, considerando novamente que qualquer variação $\delta n(\boldsymbol{r})$ corresponde a uma única variação $\delta\phi_i$, que

$$\delta n(\boldsymbol{r}) = \sum_{i,\sigma} \Theta_i \{\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) + \phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)\} + O(\delta\phi^2), \tag{3.47}$$

a qual, através de uma normalização apropriada,

$$\int d^3\boldsymbol{r}|\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) + \delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)|^2 = \int d^3\boldsymbol{r}|\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)|^2, \tag{3.48}$$

nos permite escrever (3.46) na forma final[†]

$$\delta T_s[n] = T_s[n_0(\boldsymbol{r}) + \delta n(\boldsymbol{r})] - T_s[n_0(\boldsymbol{r})] = -\int d^3\boldsymbol{r} v_s(\boldsymbol{r})\delta n(\boldsymbol{r}) + O(\delta n^2) \tag{3.49}$$

A variação do funcional energia associado ao termo de Hartree é dada por,

$$\delta E_H[n] = E_H[n_0(\boldsymbol{r}) + \delta n(\boldsymbol{r})] - E_H[n_0(\boldsymbol{r})] = \int d^3\boldsymbol{r} \int d^3\boldsymbol{r'}\delta n(\boldsymbol{r})w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})n_0(\boldsymbol{r'}) + O(\delta n^2), \tag{3.50}$$

enquanto que a do funcional associado ao potencial externo $v(\boldsymbol{r})$ do sistema interagente assume a forma,

$$\delta E_{ext}[n] = E_{ext}[n_0(\boldsymbol{r}) + \delta n(\boldsymbol{r})] - E_{ext}[n_0(\boldsymbol{r})] = \int d^3\boldsymbol{r} v(\boldsymbol{r})\delta n(\boldsymbol{r}) \tag{3.51}$$

Pelo fato de não termos o conhecimento, até o momento, da forma exata do funcional $E_{xc}[n]$, o que não é surpresa, uma vez que nele estão contidos todos os efeitos complicados de muitas partículas, é apenas possível realizar a expansão formal deste funcional em série de Taylor, motivo pelo qual escrevemos,

$$\delta E_{xc}[n] = E_{xc}[n_0(\boldsymbol{r}) + \delta n(\boldsymbol{r})] - E_{xc}[n_0(\boldsymbol{r})] = \int d^3\boldsymbol{r} \left.\frac{\delta E_{xc}[n(\boldsymbol{r})]}{\delta n(\boldsymbol{r})}\right|_{n=n_0} \delta n(\boldsymbol{r}) + O(\delta n^2), \tag{3.52}$$

Substituindo (3.43), (3.49), (3.50), (3.51) e (3.52) em (3.38), desprezando os termos de ordem superior $O(\delta n^2)$, chegamos a,

$$0 = \int d^3\boldsymbol{r} \left\{ v_s(\boldsymbol{r}) - \int d^3\boldsymbol{r'} w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})n_0(\boldsymbol{r'}) - v(\boldsymbol{r}) - \left.\frac{\delta E_{xc}[n(\boldsymbol{r})]}{\delta n(\boldsymbol{r})}\right|_{n=n_0} \right\} \delta n(\boldsymbol{r}), \tag{3.53}$$

[†]Ver apêndice B, subseção B.3 para $\delta n(\boldsymbol{r})$ e $\delta T_s[n]$ e subseção B.4 para $\delta E_H[n]$. A dedução de $\delta E_{ext}[n]$ é realizada de modo direto, seguindo a mesma linha de $\delta E_H[n]$.

que é válida para uma variação arbitrária $\delta n(\boldsymbol{r})$ que satisfaça (3.40). Podemos concluir, a partir de (3.53), que,

$$v_s(\boldsymbol{r}) = v(\boldsymbol{r}) + v_H[n_0](\boldsymbol{r}) + v_{xc}[n_0](\boldsymbol{r}), \tag{3.54}$$

onde v_H é o potencial de Hartree,

$$v_H[n](\boldsymbol{r}) = \int d^3\boldsymbol{r'} w(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'}) n(\boldsymbol{r'}), \tag{3.55}$$

e o potencial de troca e correlação, v_{xc} fica definido como,

$$v_{xc}[n](\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\boldsymbol{r})]}{\delta n(\boldsymbol{r})}. \tag{3.56}$$

A equação (3.54) é a pedra angular na teoria elaborada por Hohenberg, Kohn e Sham (HKS). Ela mostra que o potencial externo associado ao sistema efetivo de elétrons não interagentes contém informações sobre o sistema real interagente. Aqui está o grande triunfo da DFT. Para conhecer algumas propriedades do sistema interagente não precisamos necessariamente solucionar a equação de muitos corpos associadas a ele. Ao invés disso, podemos conectá-lo através da densidade eletrônica do estado fundamental ao sistema efetivo de KS e solucionar as equações (3.15), cujo potencial externo de partícula única é assumido ser o potencial efetivo (3.54). O esquema HKS viabiliza a determinação de algumas propriedades do sistema interagente a partir da solução das assim chamadas equações de Kohn-Sham,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + v(\boldsymbol{r}) + v_H[n_0](\boldsymbol{r}) + v_{xc}[n_0](\boldsymbol{r})\right]\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) = \varepsilon_i\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma). \tag{3.57}$$

Até este ponto a DFT é exata. Entretanto, para conseguir mapear os sistemas interagentes, precisamos conhecer a forma do funcional energia de troca e correlação $E_{xc}[n(\boldsymbol{r})]$. Até o momento, a forma deste funcional é desconhecida e a única alternativa disponível é fazer seu tratamento através de algum tipo de aproximação (é neste ponto que as aproximações dentro da DFT são inseridas). A fim de tratar $E_{xc}[n(\boldsymbol{r})]$ foram desenvolvidas algumas aproximações, dentre as quais, Aproximação da Densidade Local (LDA), Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), Aproximação da Densidade Ponderada (WDA), Correção Auto-interagente da Densidade Local (SIC-LDA), Meta-GGA (MGGA), Aproximação da Densidade Local com correção da repulsão coulombiana (LDA+U), dentre outras. Uma abordagem detalhada destas aproximações para o funcional energia de troca e correlação é encontrada em Engel et al. [48]. Mais adiante, quando necessário, faremos as considerações apropriadas a cada aproximação de interesse.

3.3.3 Aspectos computacionais

As equações de KS (3.57) são resolvidas de maneira autoconsistente. Como a maioria dos sistemas quânticos de interesse contém um grande número de átomos e moléculas (e por consequência um grande número de elétrons) seria impossível solucionar estas equações sem o uso de computadores. Na verdade, é graças a implementação computacional que a DFT torna-se amplamente aplicável. Entretanto, a depender do tamanho, nem todos os tipos de sistemas podem ser abordados. A aplicabilidade computacional da Teoria tem como barreira a potência (ou capacidade) atual dos computadores. Sistemas quânticos simples, com poucos átomos, podem ter seus cálculos computacionais autoconsistentes feitos em minutos ou horas. Por outro lado, dependendo do número de átomos, os cálculos computacionais podem demorar de semanas a meses, exigindo muitas vezes uma quantidade significativa de memória RAM e outra mais significativa ainda de memória de armazenamento em disco rígido, sendo o custo financeiro de aquisição da primeira muito superior ao da segunda. O número de operações irá se refletir no tempo computacional, que tem influência direta no consumo de energia elétrica e, obviamente, com o desgaste de hardware. Quando nos referimos a computadores, na verdade queremos nos referir a supercomputadores, pois enquanto um computador de uso pessoal padrão consegue ter em média 8GB de memória RAM e 1TB de memória de armazenamento, um cálculo *ab initio* DFT pode exigir, por exemplo, 100GB de memória RAM e gerar facilmente 1TB de arquivos temporários. Então, os computadores usados para estes tipo de cálculo *ab initio* possuem capacidade muito superior aos computadores convencionais. Como exemplo, podemos citar o Cluster alocado no Laboratório de Modelagem e Simulação Computacional - LMSC da Universidade Federal do Amazonas, no qual foram realizados os cálculos computacionais apresentados na presente tese, que possui 512GB de memória RAM e 7TB de memória de armazenamento. Como se espera, o custo de infraestrutura computacional para tornar viável as pesquisas via DFT pode ser elevado, dependendo da análise de viabilidade técnica do pesquisador usá-la de maneira adequada e eficiente. Podemos pensar, em primeiro momento, que os centros de pesquisa que têm os melhores e mais potentes computadores estão em vantagem, mas no ponto de vista do autor, isto é apenas em parte. Quem realmente está em vantagem é quem usa a infraestrutura de maneira adequada, uma vez que seu uso incorreto gera um grande prejuízo do ponto de vista econômico e científico. Devemos avaliar se é factível abordar certos sistemas por meio da modelagem e simulação computacional via DFT. Caso os estudos de viabilidade acuse que não seja factível, deve-se buscar outras abordagens disponíveis.

Existem mais de oito dezenas de software que viabilizam as modelagens e simulações computacionais via DFT [74], embora cada um desses softwares tenha as suas particularidades, principalmente no quesito usabilidade. Em seu núcleo central todos eles

solucionam as equações (3.57) de maneira autoconsistente de acordo com os seguintes procedimentos:

i) Inicialmente define-se a densidade eletrônica tentativa $n_0(\boldsymbol{r})$.

ii) Com a densidade de carga $n_0(\boldsymbol{r})$ resolve-se a equação (3.57) para se determinar as funções de onda de uma partícula, $\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)$.

iii) Conhecidas as funções de onda $\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)$, calcula-se a densidade eletrônica a partir do passo (*ii*),

$$n_{0s}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N} \Theta_i |\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)|^2.$$

iv) Compara-se a densidade eletrônica $n_{0s}(\boldsymbol{r})$ com a densidade eletrônica tentativa $n_0(\boldsymbol{r})$. Se a diferença entre elas for menor que a precisão previamente definida, então fica determinada a densidade eletrônica do estado fundamental, que pode ser usada para calcular a energia total. Caso a diferença entre essas densidades seja maior do que a precisão desejada, atualiza-se a densidade $n_0(\boldsymbol{r})$ fazendo-se $n_0(\boldsymbol{r}) = n_{0s}(\boldsymbol{r})$, e reinicia-se o processo a partir do passo (*ii*).

Observemos que em tal processo o potencial de troca e correlação deve ser previamente definido e como já mencionado, é necessário se fazer do uso de aproximações para descrevê-lo. O processo autoconsistente acima descrito está representado no fluxograma apresentado na figura (3.4).

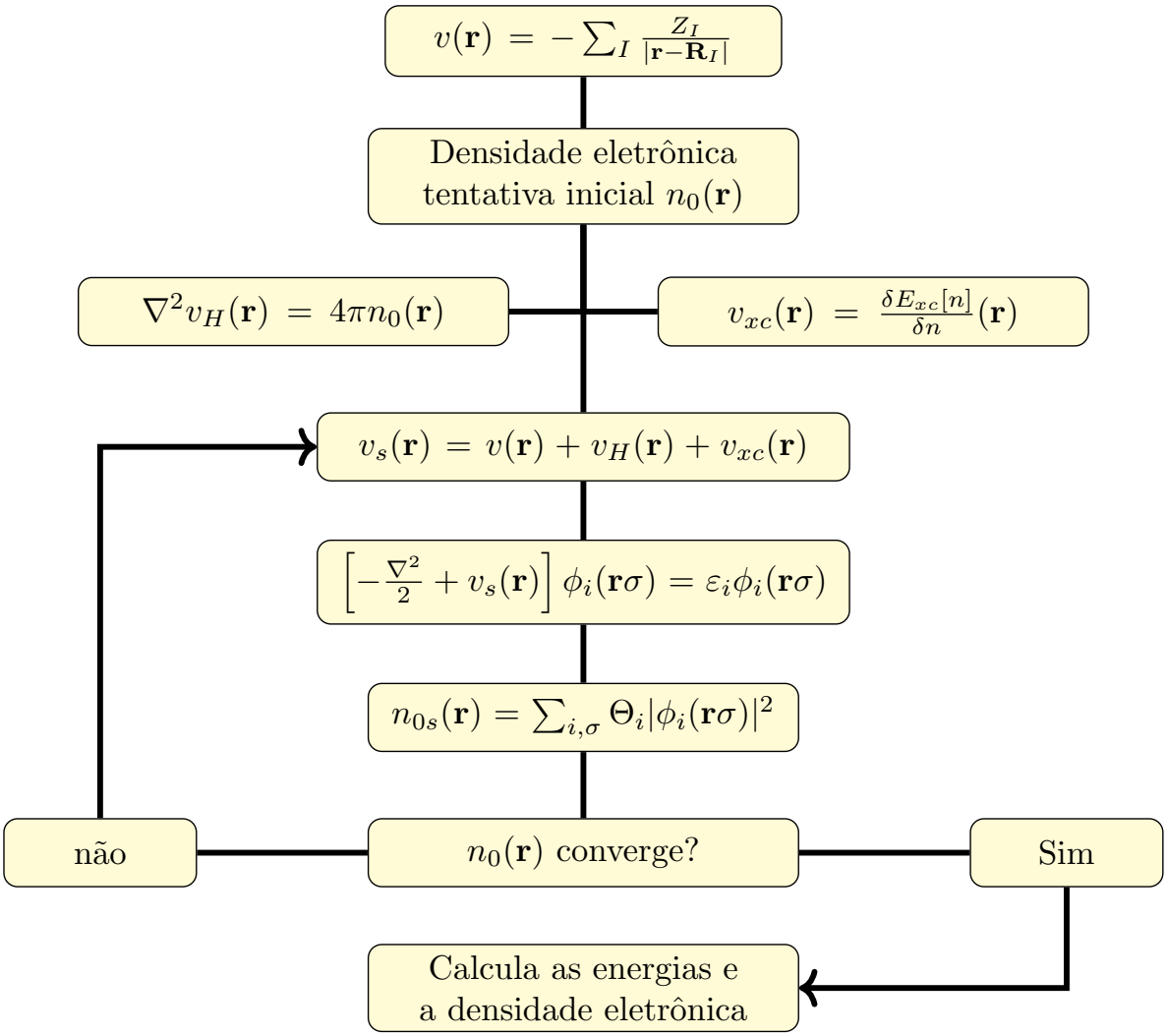


Figura 3.4 - Processo autoconsistente de solução da equação de KS (3.57).

3.4 Cálculo das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas serão determinadas por meio das constantes elásticas na aproximação da energia total de segunda ordem na deformação, que estão relacionadas aos potenciais interatômicos, ao espectro de fônons, à estabilidade estrutural e transição de fase, bem como às equações de estado. Utilizar-se-á o software Quantum Espresso [13,14] para calcular os autoestados do sistema, os quais serão tomados como elementos de entrada para o software "ElaStic" [75] calcular as constantes elásticas das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te). Com essas constantes conhecidas, determinar-se-á as propriedades mecânicas daquelas monocamadas, tais como o equivalente ao módulo volumétrico em duas dimensões, denominado módulo de camada B^{2D}, o módulo de Young Y^{2D}, o coeficiente de Poisson (ν^{2D}) e o módulo de cisalhamento G^{2D}.

Conforme a abordagem dada por Golesorkhtabar et al. [75], na aproximação de segunda ordem na deformação η, a energia total E do cristal é escrita como

$$E(\eta) = E(0) + V_0 \sum_{i,j=1}^{3} \tau_{ij}^{(0))} \eta_{ij} + \frac{V_0}{2!} \sum_{i,j,k,l=1}^{3} C_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} + \ldots, \tag{3.58}$$

onde V_0 é o volume da estrutura, η_{ij} são as componentes do tensor η, τ_{ij} são as componentes do tensor tensão τ e C_{ijkl} são as constantes de rigidez elásticas, componentes do tensor de quarta ordem C, que associa o tensor τ ao tensor η pela relação

$$\tau_{ij} = \sum_{k,l=1}^{3} C_{ijkl} \eta_{kl}. \tag{3.59}$$

Para simplificar a notação, usa-se a devida a Voigt, pela qual cada par de índices Cartesianos ij é substituído por um único índice α, conforme a convenção abaixo:

Tabela 3.1 - Convenção da notação de Voigt para as constantes elásticas C_{ijkl} .

ij	11	22	33	23	13	12
α	1	2	3	4	5	6

Com essa convenção de notação, a energia total passa a ser escrita como

$$E(\eta) = E(0) + V_0 \sum_{\alpha}^{3} \tau_{\alpha}^{(0))} \eta_{\alpha} + \frac{V_0}{2!} \sum_{\alpha,\beta}^{3} C_{\alpha\beta} \eta_{\alpha} \eta_{\beta} + \ldots, \tag{3.60}$$

e a tensão como

$$\tau_{\alpha} = \sum_{\beta} C_{\alpha\beta} \eta_{\beta}. \tag{3.61}$$

Das equações (3.60) e (3.61) pode-se calcular as constantes elásticas usando-se uma das seguintes formas:

$$C_{\alpha,\beta} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_{\alpha} \partial \eta_{\beta}} \bigg|_{\eta=0} \tag{3.62}$$

ou

$$C_{\alpha,\beta} = \frac{\partial \tau_{\alpha}}{\partial \eta_{\beta}} \bigg|_{\eta=0} \tag{3.63}$$

Neste trabalho o cálculo das constantes elásticas $C_{\alpha,\beta}$ será realizado utilizando-se a primeira forma dada pela equação (3.62).

Para sistemas tridimensionais, a partir das constantes elásticas $C_{\alpha,\beta}$, calcula-se os módulos volumétrico B_V e de cisalhamento G_V na abordagem de Voigt [75], com os quais se determina o módulo de Young Y e o coeficiente de Poisson ν, conforme as equações a seguir:

$$B_V = \frac{1}{9}[(C_{11}+C_{22}+C_{33})+2(C_{12}+C_{13}+C_{23})] \tag{3.64}$$

$$G_V = \frac{1}{15}[(C_{11}+C_{22}+C_{33})-(C_{12}+C_{13}+C_{23})+3(C_{44}+C_{55}+C_{66})] \tag{3.65}$$

$$Y = \frac{9B_VG_V}{3B_V+G_V} \tag{3.66}$$

$$\nu = \frac{3B_V-2G_V}{2(3B_V+G)} \tag{3.67}$$

No presente trabalho, estuda-se os sistemas bidimensionais ZnX(X= O, S, Se, Te) em uma rede hexagonal, para os quais é necessário adaptar as equações acima. No cálculo do módulo volumétrico, por exemplo, a amostra é submetida a uma compressão hidrostática. É pouco provável que um corpo bidimensional sujeito a um esforço de compressão planar não sofra enrugamento, inviabilizando o processo de medição. Neste caso, seguir-se-á a abordagem dada por Andrew et al. [76], na qual determina-se o equivalente ao módulo módulo volumétrico em duas dimensões, denominado módulo de camada B^{2D} (em N/m), o módulos de Young Y^{2D} (em N/m) e o módulo de cisalhamento G^{2D} em (N/m), multiplicando-se B_V, Y e G_V, dados pelas equações (3.64), (3.65) e (3.66), respectivamente, pela altura da camada de vácuo $h_{\text{vácuo}}$.

Para uma rede hexagonal, a matriz elástica é dada por [77]:

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}, \tag{3.68}$$

onde $C_{\alpha\beta}$ constantes elásticas, levando-se em conta que $C_{13} = C_{31} = 0$ e $C_{44} = 0$, uma vez que, de acordo com a Tabela 3.1, esses termos estão associados à dimensão (3) fora do plano da rede ($C_{13} = C_{1133}$ e $C_{44} = C_{2323}$). Devido à simetria hexagonal, $C_{11} = C_{22}$ e $C_{12} = C_{21}$. A constante elástica C_{66} está associada às constantes C_{11} e C_{12} [76], de acordo

com a relação:

$$C_{66} = \frac{1}{2}\left(C_{11} - C_{12}\right). \tag{3.69}$$

Assim, considerando-se as constantes elásticas dadas pela matriz elástica (3.68), para um sistema hexagonal bidimensional [76], B^{2D}, G^{2D}, Y^{2D} e ν^{2D} são escritos como

$$B^{2D} = \frac{1}{4}\left(C_{11} + C_{22} + 2C_{12}\right) h_{\text{vácuo}} \tag{3.70}$$

$$G^{2D} = \frac{1}{2}\left(C_{11} - C_{12}\right) h_{\text{vácuo}} \tag{3.71}$$

$$Y^{2D}_{[10]} = \frac{1}{C_{22}}\left(C_{11}C_{22} - C_{12}^2\right) h_{\text{vácuo}} \tag{3.72}$$

$$Y^{2D}_{[01]} = \frac{1}{C_{11}}\left(C_{11}C_{22} - C_{12}^2\right) h_{\text{vácuo}} \tag{3.73}$$

$$\nu^{2D}_{[10]} = \frac{C_{12}}{C_{22}} \tag{3.74}$$

$$\nu^{2D}_{[01]} = \frac{C_{12}}{C_{11}} \tag{3.75}$$

3.5 Cálculo das propriedades termoelétricas

As propriedades termoelétricas serão determinadas de acordo com as equações de transporte de Boltzmann [78], pelas quais a densidade de corrente, $\mathbf{J}$, e a corrente térmica, $\mathbf{J}_Q$, são expressas em termos da condutividade elétrica, $\boldsymbol{\sigma}$, do coeficiente Seebeck, $\mathbf{S}$, e da condutividade térmica, $\mathbf{K}$, por

$$\mathbf{J} = \boldsymbol{\sigma}\left(\mathbf{E} - \mathbf{S}\nabla T\right) \tag{3.76}$$

$$\mathbf{J}_Q = T\boldsymbol{\sigma}\mathbf{S}\mathbf{E} - \mathbf{K}\nabla T. \tag{3.77}$$

Em geral, $\boldsymbol{\sigma}$, $\mathbf{S}$, e $\mathbf{K}$, são tensores 3×3 dependentes do potencial químico μ e da temperatura T. Conforme a documentação do software "wannier90.x", podemos escrever

$$[\boldsymbol{\sigma}]_{ij}(\mu, T) = e^2 \int_{+\infty}^{-\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon}\right) \sum_{ij}(\varepsilon), \tag{3.78}$$

$$[\boldsymbol{\sigma}\mathbf{S}]_{ij}(\mu, T) = \frac{e^2}{T} \int_{+\infty}^{-\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon}\right) (\varepsilon - \mu) \sum_{ij}(\varepsilon), \tag{3.79}$$

$$[\mathbf{K}]_{ij}(\mu, T) = \frac{1}{T} \int_{+\infty}^{-\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon}\right) (\varepsilon - \mu)^2 \sum_{ij}(\varepsilon), \tag{3.80}$$

$$\kappa_e = \mathbf{K} - \mathbf{S}\boldsymbol{\sigma}\mathbf{S}\,T, \tag{3.81}$$

onde κ_e representa a condutividade térmica eletrônica, $\boldsymbol{\sigma}\mathbf{S}$ representa produto de tensores $\boldsymbol{\sigma}$ e $\mathbf{S}$, $f(\varepsilon, \mu, T)$ é a função de Fermi-Dirac,

$$f(\varepsilon, \mu, T) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} \tag{3.82}$$

e $\sum_{ij}(\varepsilon)$ é definida como a função de distribuição transporte (TDF, de *Transport Distribution Function*), dada por

$$\sum_{ij}(\varepsilon) = \frac{1}{V} \sum_{n,\mathbf{k}} \nu_i(n, \mathbf{k}) \tau(n, \mathbf{k}) \delta(\varepsilon - E_{n,\mathbf{k}}). \tag{3.83}$$

Na equação (3.83), $E_{n,\mathbf{k}}$ é a energia da n-ésima banda em $\mathbf{k}$, $\nu_i(n, \mathbf{k})$ é a i-ésima componente da velocidade da $n-$ésima banda em $\mathbf{k}$, τ é o tempo de relaxação, V é o volume da célula unitária e a soma é sobre todas as bandas n e todos os estados $\mathbf{k}$'s, incluindo os spins. Assumiremos a *aproximação do tempo de relaxação*, pela qual o tempo de relaxação τ é considerado constante, independente da banda e de $\mathbf{k}$.

A condutividade térmica total é dada pelas contribuições da condutividade térmica eletrônica, κ_e, e da condutividade térmica da rede, κ_L, escrevendo-se

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_L. \tag{3.84}$$

Neste trabalho κ_L será calculada por um método híbrido, utilizando-se a função de Slack [79, 80] e DFT+U. Para isso, desenvolveu-se aqui uma modificação da equação de Slack, originalmente proposta para calcular a condutividade térmica da rede, κ_L, de sistemas tridimensionais, a fim de se obter essa propriedade para redes hexagonais bidimensionais. Escreve-se essa equação como

$$\kappa_L = A \frac{M_a \delta \theta_e^3}{n^{2/3} \gamma^2 T}, \tag{3.85}$$

onde M_a é a massa atômica média, dada pela massa atômica contida na célula unitária dividida pelo número de átomos, δ^2 será tomada como a área da célula unitária por átomo, θ_e é a temperatura de Debye calculada em termos dos parâmetros elásticos, n é o número de átomos na célula unitária, γ é o parâmetro de Grüneissen, que descreve o efeito da mudança de volume sobre as propriedades vibracionais do cristal [81], T é a temperatura em Kelvin, e A é uma constante escrita na forma

$$A = \frac{2,43 \times 10^{-}6}{1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0,288}{\gamma^2}}, \tag{3.86}$$

com a adoção das seguintes unidades: κ_L em $Wm^{-1}K^{-1}$, δ em Angstrom, M_a em unidades

atômicas de massa (u.a.m.) e a temperatura T em Kelvin [82, 83].

Para calcular a condutividade térmica da rede, dada pela equação(3.85), é necessário determinar a temperatura de Debye e o parâmetro de Grüneisen. De acordo com as referências [84] e [85], a temperatura de Debye é escrita como

$$\theta_e = \left(\frac{h}{k_B}\right)\left(\frac{3n}{4\pi V_c}\right)^{1/3}\bar{v}_s, \tag{3.87}$$

onde h é a constante de Planck, k_B a constante de Boltzmann, V_c o volume da célula unitária e $\bar{v}_s$ a velocidade média do som, obtida da equação a seguir:

$$\bar{v}_s = \left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{1}{v_T^3}\right)\right]^{-1/3}, \tag{3.88}$$

em que v_L e v_T são as velocidades do som nas direções longitudinal e transversal no plano atômico, tendo-se em conta que a velocidade de propagação do som na direção perpendicular a esse plano é nula. Essas velocidades são calculadas a partir do conhecimento da matriz elástica C dada pela equação (3.68), usando-se a equação secular de Christoffel [86]:

$$\begin{vmatrix} \Gamma_{11} - \rho v^2 & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} \\ \Gamma_{12} & \Gamma_{22} - \rho v^2 & \Gamma_{23} \\ \Gamma_{13} & \Gamma_{23} & \Gamma_{33} - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0, \tag{3.89}$$

onde v é a velocidade do som, ρ é a densidade de massa do material e

$$\Gamma_{\ell i} = C_{\ell jki} s_j s_k, \tag{3.90}$$

em que os índices duplicados subentendem um somatório sobre os mesmos e s_i é a $i-ésima$ componente do vetor unitário $\mathbf{s}$ na direção de propagação da onda.

Substituindo-se as entradas C_{ij} da matriz elástica C, representada pela equação (3.68), na equação (3.90), encontra-se Γ_{ij} em termos daquelas constantes elásticas e das componentes do vetor $\mathbf{s}$:

$$\begin{aligned} \Gamma_{11} &= C_{11}s_1^2 + C_{66}s_2^2 \\ \Gamma_{12} &= (C_{12} + C_{66})\, s_1 s_2 \\ \Gamma_{13} &= 0 \\ \Gamma_{22} &= C_{66}s_1^2 + C_{22}s_2^2 \\ \Gamma_{23} &= 0 \\ \Gamma_{33} &= 0. \end{aligned} \tag{3.91}$$

Nas equações (3.91) levou-se em conta as caraterísticas isotrópicas do sistema, pelas quais $\Gamma_{ij} = \Gamma_{ji}$, e a simetria da rede hexagonal, em razão da qual $C_{22} = C_{11}$.

Substituindo-se Γ_{ij} dados pelas equações (3.91) na equação de Christoffel (3.89), obtém-se a equação característica para uma rede hexagonal bidimensional:

$$\begin{vmatrix} C_{11}s_1^2 + C_{66}s_2^2 - \rho v^2 & (C_{12} + C_{66})\, s_1 s_2 & 0 \\ (C_{12} + C_{66})\, s_1 s_2 & C_{66}s_1^2 + C_{11}s_2^2 - \rho v^2 & 0 \\ 0 & 0 & -\rho v^2 \end{vmatrix} = 0. \tag{3.92}$$

Agora, considerar-se-á que o vetor $\mathbf{s} = (s_1, s_2, s_3)$ tenha as suas componentes s_1 e s_2 paralelas ao plano atômico e a componente s_3 perpendicular a esse plano, e que o som se propaga ao longo da direção s_1. Nesse caso, como a direção da propagação do som coincide com a direção s_1, tem-se que $s_2 = s_3 = 0$. Assim, a equação (3.92) para uma rede hexagonal bidimensional se reduz a

$$\begin{vmatrix} C_{11} - \rho v^2 & 0 & 0 \\ 0 & C_{66} - \rho v^2 & 0 \\ 0 & 0 & -\rho v^2 \end{vmatrix} = 0, \tag{3.93}$$

tendo como solução

$$v_{s_1} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \tag{3.94}$$

$$v_{s_2} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}} \tag{3.95}$$

$$v_{s_3} = 0, \tag{3.96}$$

em que se escreveu C_{66} em termos de C_{11} e C_{22} por meio da equação 3.69.

Considerando que, por definição, o som se propaga na direção s_1, com velocidade v_{s_1}, esta será chamada de velocidade longitudinal $v_L = v_{s_1}$. A resultante das velocidades nas direções transversais é dada por $v_T = \sqrt{v_{s_2}^2 + v_{s_3}^2} = v_{s_2}$. Escrevendo-se C_{11} e C_{12} em termos de B^{2D} e G^{2D}, via as equações (3.70) e (3.71), as velocidades longitudinal v_L e transversal v_T do som passam a ser escritas como

$$v_L = \sqrt{\frac{B^{2D} + G^{2D}}{\rho^{2D}}} \tag{3.97}$$

$$v_T = \sqrt{\frac{G^{2D}}{\rho^{2D}}} \tag{3.98}$$

onde $\rho^{2D} = \rho \times h_{\text{vácuo}}$ é a densidade superficial de massa.

Considerando um sistema bidimensional, o parâmetro de Grüneisen γ^{2D} [87] é definido como

$$\gamma^{2D} = \frac{\alpha^{2D} A_c B^{2D}}{C_V^{2D}}, \tag{3.99}$$

onde α^{2D} é o coeficiente de expansão térmica superficial, B^{2D} é o módulo volumétrico bidimensional (módulo de camada) e C_V^{2D} o calor específico a volume constante bidimensional. Segundo o desenvolvimento dado em [88] para o cálculo da expansão térmica volumétrica, o coeficiente de expansão térmica para um sistema bidimensional pode ser escrito na forma:

$$\alpha^{2D} = \frac{4C_V^{2D}}{\pi \rho^{2D} A_c v_{qm}^2}, \tag{3.100}$$

onde v_{qm} é a velocidade quadrática média escrita como:

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{v_L^2 + v_T^2}{2}}. \tag{3.101}$$

Substitundo a equação (3.100) na equação (3.99), obtém-se

$$\gamma^{2D} = \frac{4B^{2D}}{\pi \rho^{2D} v_s^2}. \tag{3.102}$$

Em termos das velocidades do som longitudinal, equação (3.97), e transversal, equação (3.98), γ^{2D} pode ser escrito como

$$\gamma^{2D} = \frac{8}{\pi} \frac{v_L^2 - v_T^2}{v_L^2 + v_T^2} \tag{3.103}$$

3.6 Cálculo das propriedades ópticas

As propriedades ópticas serão obtidas a partir do cálculo da função dielétrica complexa $\epsilon_{\alpha,\beta}(\omega)$, que será determinada pela execução do software "epsilon.x", que faz parte do pacote do Quantum Espresso [13, 14]. Segundo o que consta na documentação do "epsilon.x", usando-se a teoria de perturbação adiabática, a parte imaginária do tensor

função dielétrica é dada por

$$\begin{aligned}\epsilon_{2_{\alpha,\beta}}(\omega) &= \frac{4\pi e^2}{\Omega N_{\mathbf{k}} m^2}\sum_{n,\mathbf{k}}\frac{df(E_{\mathbf{k},n})}{dE_{\mathbf{k},n}}\frac{\eta\omega\hat{\mathbf{M}}_{\alpha,\beta}}{\omega^4+\eta^2\omega^2}+\\ &\quad+\frac{8\pi e^2}{\Omega N_{\mathbf{k}} m^2}\sum_{n\neq n'}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\hat{\mathbf{M}}_{\alpha,\beta}}{E_{\mathbf{k},n'}-E_{\mathbf{k},n}}\frac{\Gamma\omega f(E_{\mathbf{k},n})}{\left[(\omega_{\mathbf{k},n'}-\omega_{\mathbf{k},n})^2-\omega^2\right]^2+\Gamma^2\omega^2} \qquad (3.104)\end{aligned}$$

e a parte real é obtida da transformação de Kramers-Kronig:

$$\begin{aligned}\epsilon_{1_{\alpha,\beta}}(\omega) &= 1+\frac{2}{\pi}\int_0^\infty\frac{\omega'\epsilon_{2_{\alpha,\beta}}(\omega')}{\omega'^2-\omega^2}d\omega'\\ &= 1-\frac{4\pi e^2}{\Omega N_{\mathbf{k}} m^2}\sum_{n,\mathbf{k}}\frac{df(E_{\mathbf{k},n})}{dE_{\mathbf{k},n}}\frac{\omega^2\hat{\mathbf{M}}_{\alpha,\beta}}{\omega^4+\eta^2\omega^2}+\\ &\quad+\frac{8\pi e^2}{\Omega N_{\mathbf{k}} m^2}\sum_{n\neq n'}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\hat{\mathbf{M}}_{\alpha,\beta}}{E_{\mathbf{k},n'}-E_{\mathbf{k},n}}\frac{\left[(\omega_{\mathbf{k},n'}-\omega_{\mathbf{k},n})^2-\omega^2\right]f(E_{\mathbf{k},n})}{\left[(\omega_{\mathbf{k},n'}-\omega_{\mathbf{k},n})^2-\omega^2\right]^2+\Gamma^2\omega^2}, \qquad (3.105)\end{aligned}$$

em que Γ e η são parâmetros de suavização dos somatórios em $\mathbf{k}$ e os elementos de matriz $\hat{\mathbf{M}}_{\alpha,\beta}$ são dados por

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{M}}_{\alpha,\beta} &= \langle u_{\mathbf{k},n'}|\hat{\mathbf{p}}_\alpha|u_{\mathbf{k},n}\rangle\langle u_{\mathbf{k},n}|\hat{\mathbf{p}}^\dagger_\beta|u_{\mathbf{k},n'}\rangle\\ &\propto u^\star_{\mathbf{k},n'}(\mathbf{r})\frac{d}{dx_\alpha}u_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r})u^\star_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r})\frac{d}{dx_\beta}u_{\mathbf{k},n'}(\mathbf{r}), \qquad (3.106)\end{aligned}$$

onde $|u_{\mathbf{k},n}\rangle$ é um fator da função de Bloch de uma partícula obtidas do cálculo de DFT+U executando o Quantum Espresso no modo "scf", e $\hat{\mathbf{p}}_\alpha$ é o dipolo elétrico.

O índice de refração ($n_{\alpha,\beta}$) e coeficiente de extinção ($\kappa_{\alpha,\beta}$) estão diretamente associados à função dielétrica do material, sendo escritos como

$$n_{\alpha,\beta}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left(\varepsilon_{1_{\alpha,\beta}}(\omega)^2+\varepsilon_{2_{\alpha,\beta}}(\omega)^2\right)^{1/2}+\varepsilon_{1_{\alpha,\beta}}(\omega)\right)^{1/2} \qquad (3.107)$$

$$\kappa_{\alpha,\beta}(\omega\ \ ) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left(\varepsilon_{1_{\alpha,\beta}}(\omega)^2+\varepsilon_{2_{\alpha,\beta}}(\omega)^2\right)^{1/2}-\varepsilon_{1_{\alpha,\beta}}(\omega)\right)^{1/2}. \qquad (3.108)$$

Com o índice de refração e o coeficiente de extinção obtidos, calcula-se a absorção óptica α_{jj} por meio da equação:

$$\alpha_{\alpha,\beta}(\omega) = \frac{2\kappa_{\alpha,\beta}(\omega)\omega}{c}, \qquad (3.109)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo.

3.7 Funções de Green e o método da equação do movimento

Quando lidamos com modelos que descrevem as propriedades de um sistema quântico de N-partículas, frequentemente desenvolvemos os cálculos no regime de temperatura nula. Naturalmente, este não é o comportamento real encontrado na natureza, pois apesar de muitas vezes se encontrarem a baixas temperaturas, sistemas reais nunca estão a 0K. O que, então, justifica o cálculo neste regime? Para responder esta pergunta devemos ter em mente que esta abordagem nos fornece o estado fundamental, fator chave para compreensão das propriedades do sistema como um todo, uma vez que frequentemente descrevemos um sistema através de seu estado fundamental mais suas eventuais excitações [89].

Em Física de muitas partículas, as funções de Green são frequentemente interpretadas como propagadores. Seu formalismo é baseado no uso destas funções para descrever a propagação de uma ou mais partículas específicas [90]. Um propagador é definido em termos da adição[remoção] de uma partícula ao[do] estado fundamental de N-partículas [91]. A razão pela qual assim são interpretadas é que elas fornecem a amplitude de probabilidade de uma partícula inserida no ponto $\boldsymbol{r'}$ no tempo t' se propagar para a posição $\boldsymbol{r}$ no tempo t. Apenas parte de toda informação contida na função de onda do sistema consegue ser expressa através das funções de Green. Dentro de uma coleção de funções, a função retardada de Green é a que mensura precisamente a densidade de estados quando uma partícula é adicionada ao estado fundamental de N-partículas [92] sem haver qualquer outra modificação a este estado [90].

Definiremos as funções retardadas de Green de uma partícula[†] adicionada ao estado fundamental do sistema quântico de N-partículas e usaremos o método da equação de movimento para determiná-las. Temos o intuito de determinar a função espectral, que contém a informação sobre a densidade de estados e o número de ocupação. No modelo que adotaremos no Capítulo 4, este último será determinado autoconsistentemente.

3.7.1 Funções de Green e a equação do movimento

Consideremos a adição de um elétron ao estado fundamental do sistema definido pelo Hamiltoniano H escrito na base $\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}, \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}$. Definimos a função de Green retardada

[†]Apesar de serem denominadas funções de Green de uma partícula, elas são verdadeiros objetos de N-partículas, pois descrevem a propagação de uma partícula governada pelo Hamiltoniano de N-partículas [92]

diagonal nos números quânticos $\boldsymbol{k}$ e σ como

$$G^R(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = -i\theta(t-t')\left\langle\{\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\right\rangle, \tag{3.110}$$

onde $G^R(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, t-t')$ descreve a propagação deste elétron. Na presente tese, as funções de Green serão determinadas pelo método da equação de movimento. Para isso, diferenciamos ambos os lados da equação (3.110) [†],

$$i\frac{\partial}{\partial t}G^R(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = \delta(t-t')\left\langle\{\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\right\rangle - i\theta(t-t')\left\langle\{i\frac{\partial}{\partial t}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\right\rangle, \tag{3.111}$$

e usamos a equação de movimento de Heisenberg para o operador $\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t)$, no sistema de unidades atômicas, dada por

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t) = -[\hat{H}_R, \hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}](t). \tag{3.112}$$

3.7.2 Função espectral e número de ocupação: Um Teorema sobre as funções retardadas de Green no domínio da frequência

Podemos comparar a função retardada de Green no domínio da frequência a uma espécie de "diamante bruto", a qual precisamos lapidar para extrair as informações por ela transportada. O objetivo deste processo é obter sua parte imaginária, que é necessária para determinar a função espectral, associada a densidade de estados, e o número de ocupação. Estas duas quantidades são importantes, pois, em geral, são relacionadas às autoenergias do sistema. No entanto, o processo de "lapidação" muitas vezes não é trivial e demanda um minucioso tratamento algébrico.

Apresenta-se, a seguir, um teorema cuja demonstração foi desenvolvida na presente tese, conforme apresentada no apêndice C. Tal teorema, uma vez satisfeito, simplifica o processo de determinação da parte imaginária, função espectral e número de ocupação[‡], razão pela qual será utilizado nesta tese.

Teorema 1. *Seja $G^R(\hat{p}\nu, \omega) \in \mathbb{C}$ a função retardada de Green diagonal no estado ν, associada ao operador $\hat{p}$, escrita no domínio da frequência como:*

$$G^R(\hat{p}\nu, \omega) = \frac{\Lambda_1(\hat{p}\nu, \omega) + i\eta\Lambda_2(\hat{p}\nu, \omega)}{\Lambda_3(\hat{p}\nu, \omega) + i\eta\Lambda_4(\hat{p}\nu, \omega)}, \tag{3.113}$$

[†]Usamos o fato que: $\frac{\partial}{\partial t}\theta(t-t') = \delta(t-t')$

[‡]Além da demonstração, o apêndice C contém outras aplicações

com $\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega) \neq 0$*, de modo que*

$$\Lambda_2(\hat{p}\nu,\omega) = \frac{d}{d\omega}\Lambda_1(\hat{p}\nu,\omega) \tag{3.114}$$

$$\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega) = \frac{d}{d\omega}\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega), \tag{3.115}$$

onde i *é a unidade imaginária,* η *é um número infinitesimal e* $\Lambda_j(\hat{p}\nu,\omega) \in \Re$ *são funções diferenciáveis, com* $j = \{1,2,3,4\}$*.*

Sejam $\omega_l = \{\omega_1, ..., \omega_N\}$ *as raízes de* $\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega) = 0$*.*

Se $\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega_l) \neq 0$*, então a parte imaginária, a função espectral e o número de ocupação associados a* $G^R(\hat{p}\nu,\omega)$ *ficam determinados respectivamente por:*

$$ImG^R(\hat{p}\nu,\omega) = -\pi\frac{\Lambda_1(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)}\sum_l \delta(\omega-\omega_l), \tag{3.116}$$

$$A(\hat{p}\nu,\omega) = 2\pi\frac{\Lambda_1(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)}\sum_l \delta(\omega-\omega_l), \tag{3.117}$$

$$\langle\hat{n}_{p\nu}\rangle = \sum_l n_F(\omega_l-\mu)\frac{\Lambda_1(\hat{p}\nu,\omega_l)}{\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega_l)}, \tag{3.118}$$

onde $n_F(\omega_l - \mu)$ *é a função de Fermi-Dirac e* μ *o potencial químico do sistema.*

Corolário 1. *Uma vez que a função espectral* $A(\hat{p}\nu,\omega)$ *satisfaz a regra de soma:*

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}A(\hat{p}\nu,\omega) = 1, \tag{3.119}$$

então

$$\sum_l \frac{\Lambda_1(\hat{p}\nu,\omega_l)}{\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega_l)} = 1. \tag{3.120}$$

Corolário 2. *Os valores de* ω *para os quais*

$$\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega) = \frac{d}{d\omega}\left[\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega)\right] = 0 \tag{3.121}$$

conduzem a singularidades na função espectral e no número de ocupação.

Capítulo 4

Um modelo para o grafeno sobre substrato com interação de Hubbard

Neste capítulo propõe-se um modelo de Hamiltoniano de dupla camada, representativo de uma estrutura constituída por uma camada de grafeno sobre um substrato de estrutura hexagonal, levando em conta as interações de Hubbard [6–11] nas suas subredes. Usa-se o método da equação do movimento para determinar as funções retardadas de Green, em conjunção com o Teorema 1, para determinar a função espectral e o número de ocupação, conforme desenvolvido nas subseções 3.7.1 e 3.7.2. Com o cálculo autoconsistente do número de ocupação no espaço dos momentos, obtém-se as propriedades eletrônicas do Hamiltoniano proposto. Inicialmente, desenvolve-se os cálculos para a monocamada isolada do substrato e, em seguida, os cálculos correspondentes para a dupla camada constituída pela superposição de uma camada de grafeno sobre o substrato.

Deixa-se para os capítulos seguintes os estudos de sistemas de monocamadas atômicas usando a técnica de muitos corpos da Teoria do Funcional Densidade (DFT).

4.1 Introdução

Investigações sobre cristais bidimensionais são tradicionalmente ligadas ao estudo de superfícies. Importantes contribuições para a compreensão destes materiais remontam aos anos de 1920 e 1930. Primeiro, com a observação direta da estrutura cristalina de uma superfície via experimento de difração de elétrons por Davisson e Germer. Segundo, com a formulação de um teorema sobre a impossibilidade da existência de cristais bidimensionais por Landau e Peierls [93], o que mais tarde verificou-se não ser o comportamento encontrado na natureza.

A sintetização do Grafeno a partir do grafite via método de esfoliação mecânica em 2004, cuja estrutura é composta por a uma única camada de átomos de carbono densamente empacotados em uma estrutura de anel de benzeno [1], provou que cristais bidimensionais podem ser estáveis a temperaturas diferentes do zero absoluto, consolidando um novo campo de pesquisa acerca destes tipos de cristais. Tais Materiais exibem propriedades únicas devido a sua baixa dimensionalidade, uma vez que elétrons e fônons

têm seus graus de liberdade restritos a duas dimensões. Em geral estas propriedades não se manifestam do mesmo modo no correspondente cristal tridimensional. O grafeno ainda é objeto de estudo devido as suas excepcionais propriedades eletrônicas e mecânicas. Estudos atuais tentam verificar como estas propriedades são alteradas por defeitos [94–98], dopagens/substituições [99–103], torções [104–107], interação com substrato [108–111], etc.

Muitas vezes classificado como um semicondutor intrínseco de gap nulo, o grafeno possui próximo ao nível de Fermi uma relação de dispersão linear no momento, formando uma estrutura denominada cone de Dirac. Esta característica lhe confere uma alta mobilidade de portadores, garantindo-lhe um importante papel na nanoeletrônica baseada em carbono. Por outro lado, a natureza de seu gap nulo o impede de ser aplicado em dispositivos optoeletrônicos. Produzir um gap na relação de dispersão do grafeno é um grande desafio experimental devido a robustez do cone de Dirac sob deformações e modificações químicas [112–119].

Quando faz-se referencia a um substrato, fala-se de um material sólido que serve como suporte para outros materiais, produtos ou dispositivos. Ele pode ser orgânico, inorgânico, rígido ou flexível, condutor, semicondutor ou isolante. Dependendo destas características e de como ele interage com o material depositado sobre ele, pode-se ter mudanças significativas nas propriedades desses sistemas [2].

Apresenta-se neste capítulo um estudo focado na interação entre grafeno e um substrato de rede hexagonal que possui repulsão coulombiana local nos orbitais de seus sítios atômicos, afim de verificar como esta interação pode modificar o gap do sistema.

4.2 O modelo para o substrato

Inicia-se escrevendo na abordagem tight-binding o Hamiltoniano do substrato representado por uma monocamada de rede hexagonal com interação de Hubbard, conforme figura 4.1. Entende-se por interação de Hubbard a repulsão coulombiana local nos orbitais dos sítios atômicos da rede.

Neste estudo considera-se uma rede não homogênea na interação de Hubbard, de forma que a repulsão coulombiana nos sítios da sub-rede A será diferente da repulsão coulombiana nos sítios da sub-rede B. Tal consideração tem por objetivo dar um caráter mais geral à abordagem, de forma que a homogeneidade é recuperada ao fazermos a interação de Hubbard em ambas as sub-redes se igualarem. O Hamiltoniano total do sistema exemplificado pela figura 4.1 é escrito como:

$$\hat{H} = \hat{H}_{lat} + \hat{H}_U \tag{4.1}$$

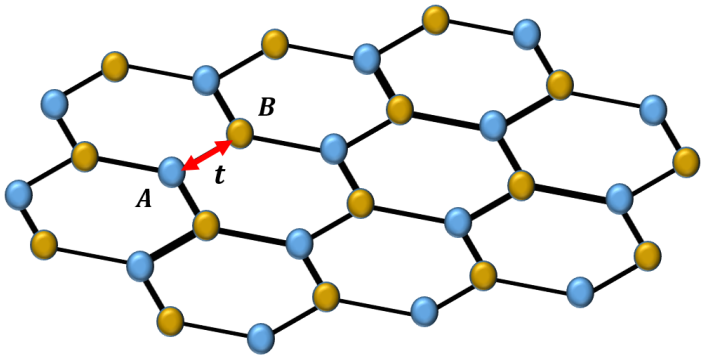


Figura 4.1 - Representação de um sistema composto por uma monocamada de rede hexagonal. Pelo fato da rede hexagonal não ser uma rede de Bravais, a mesma é entendida como a intercalação de duas sub-redes triangulares, uma em azul (sub-rede A) e outra em amarelo (sub-rede B).

sendo,

$$\hat{H}_{lat} = -\sum_{\langle ij\rangle,\sigma} t_{ij,\sigma}\left[\hat{a}^{\dagger}_{\sigma}(\mathbf{R}_i)\hat{b}_{\sigma}(\mathbf{R}_j) + \hat{b}^{\dagger}_{\sigma}(\mathbf{R}_j)\hat{a}_{\sigma}(\mathbf{R}_i)\right] \tag{4.2}$$

$$\hat{H}_U = \sum_i U_{ai}\hat{n}_{ai\uparrow}\hat{n}_{ai\downarrow} + \sum_j U_{bj}\hat{n}_{bj\uparrow}\hat{n}_{bj\downarrow}, \tag{4.3}$$

onde $\hat{a}^{\dagger}_{\sigma}(\mathbf{R}_i)$, $\hat{b}^{\dagger}_{\sigma}(\mathbf{R}_j)$ são operadores que criam e $\hat{a}_{\sigma}(\mathbf{R}_i)$, $\hat{b}_{\sigma}(\mathbf{R}_j)$ são operadores que destroem um elétron com spin σ nos sítios $\mathbf{R}_i[\mathbf{R}_j]$ das sub-redes $A[B]$ no espaço real, respectivamente. O termo,

$$t_{ij,\sigma} = \int d^3\mathbf{r}\Psi^{*}_{\mathbf{R}_i,\sigma}(\mathbf{r})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\Psi_{\mathbf{R}_j,\sigma}(\mathbf{r}) \tag{4.4}$$

representa, no formalismo de segunda quantização, as energias cinética e potencial do cristal associadas ao elétron no sítio $\mathbf{R}_i[\mathbf{R}_j]$, onde $\Psi_{\mathbf{R}_i,\sigma}[\Psi_{\mathbf{R}_j,\sigma}]$ é a função de Wannier centrada no sítio $\mathbf{R}_i[\mathbf{R}_j]$ e $V(\mathbf{r})$ é a energia potencial do cristal periódico [120]. Usa-se a aproximação usualmente empregada para o termo hopping $t_{ij,\sigma}$, pela qual $t_{ij,\sigma}$ é diferente de zero apenas quando i e j são os sítios vizinhos mais próximos, tomando $t_{ij,\sigma} = t = constante$. A repulsão coulombiana local nos orbitais dos sítios $\mathbf{R}_i[\mathbf{R}_j]$ das sub-redes $A[B]$, é escrita respectivamente como:

$$U_{ai} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'|\Psi_{\mathbf{R}_i,\sigma}(\mathbf{r})|^2\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}|\Psi_{\mathbf{R}_i,\bar{\sigma}}(\mathbf{r}')|^2 \tag{4.5}$$

$$U_{bj} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'|\Psi_{\mathbf{R}_j,\sigma}(\mathbf{r})|^2\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}|\Psi_{\mathbf{R}_j,\bar{\sigma}}(\mathbf{r}')|^2, \tag{4.6}$$

sendo $\bar{\sigma}$ oposto a σ. Os operadores $\hat{n}_{ai\sigma}$ e $\hat{n}_{bj\sigma}$ representam o número de partículas com spin σ nos sítios $\mathbf{R}_i[\mathbf{R}_j]$ das sub-redes $A[B]$. Será assumido que a interação de Hubbard

é constante ao longo de sua respectiva sub-rede, de forma que escreve-se $U_{ai} = U_a = constante$ e $U_{bj} = U_b = constante$. Com base no exposto, escreve-se o Hamiltoniano modelo do sistema na forma:

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle ij\rangle,\sigma} \left[\hat{a}^{\dagger}_{\sigma}(\mathbf{R}_i)\hat{b}_{\sigma}(\mathbf{R}_j) + \hat{b}^{\dagger}_{\sigma}(\mathbf{R}_j)\hat{a}_{\sigma}(\mathbf{R}_i)\right] + U_a \sum_i \hat{n}_{ai\uparrow}\hat{n}_{ai\downarrow} + U_b \sum_j \hat{n}_{bj\uparrow}\hat{n}_{bj\downarrow} \quad (4.7)$$

onde

$$\hat{n}_{ai\sigma} = \hat{a}^{\dagger}_{\sigma}(\mathbf{R}_i)\hat{a}_{\sigma}(\mathbf{R}_i), \qquad \hat{n}_{bj\sigma} = \hat{b}^{\dagger}_{\sigma}(\mathbf{R}_j)\hat{b}_{\sigma}(\mathbf{R}_j). \quad (4.8)$$

4.2.1 O Hamiltoniano no espaço dos momentos

O espaço dos momentos, também denominado espaço recíproco, é um espaço natural para sistemas periódicos no qual será escrito o Hamiltoniano (4.7). Para tanto, toma-se por consideração as seguintes transformadas discretas de Fourier [92]:

$$\hat{a}_{\sigma}(\boldsymbol{R}_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}} e^{i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{R}_i}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma} \quad \text{e} \quad \hat{b}_{\sigma}(\boldsymbol{R}_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k'}} e^{i\boldsymbol{k'}.\boldsymbol{R}_j}\hat{b}_{\boldsymbol{k'}\sigma}, \quad (4.9)$$

onde $\boldsymbol{R}_i[\boldsymbol{R}_j]$ é o vetor de Bravais sobre a $i[j]$-ésima célula unitária da sub-rede $A[B]$ no espaço real e $\boldsymbol{k}[\boldsymbol{k'}]$ está na primeira zona de Brillouin (FBZ) da célula unitária da respectiva sub-rede no espaço recíproco. Tendo em vista o primeiro termo de (4.7), inicia-se com:

$$\sum_{\langle ij\rangle,\sigma} \hat{a}^{\dagger}_{\sigma}(\boldsymbol{R}_i)\hat{b}_{\sigma}(\boldsymbol{R}_j) = \sum_{\langle ij\rangle,\sigma} \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k}} \sum_{\boldsymbol{k'}} e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{R}_i} e^{i\boldsymbol{k'}.\boldsymbol{R}_j}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}\hat{b}_{\boldsymbol{k'}\sigma}. \quad (4.10)$$

Escreve-se $\boldsymbol{R}_i = \boldsymbol{R}_j - \boldsymbol{\delta}_j$, de modo que $\boldsymbol{R}_j = \boldsymbol{R}_i + \boldsymbol{\delta}_j$, onde $\boldsymbol{\delta}_j$ é dado pela figura 4.2. Como cada sítio da sub-rede A terá 3 vizinhos mais próximos pertencentes a sub-rede B, j torna-se um índice mudo ($j = 1, 2, 3$), permanecendo i um índice livre, então:

$$\begin{aligned}
\sum_{\langle ij\rangle,\sigma} \hat{a}^{\dagger}_{\sigma}(\boldsymbol{R}_i)\hat{b}_{\sigma}(\boldsymbol{R}_j) &= \sum_{j=1}^{3} \sum_{i,\sigma} \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k}} \sum_{\boldsymbol{k'}} e^{i\boldsymbol{k'}.\boldsymbol{\delta}_j} e^{-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k'}).\boldsymbol{R}_i}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}\hat{b}_{\boldsymbol{k'}\sigma} \\
&= \sum_{j=1}^{3} \sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k'}\sigma} e^{i\boldsymbol{k'}.\boldsymbol{\delta}_j} \overbrace{\frac{1}{N} \sum_{i} e^{-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k'}).\boldsymbol{R}_i}}^{\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k'}}} \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}\hat{b}_{\boldsymbol{k'}\sigma} \\
&= \sum_{j=1}^{3} \sum_{\boldsymbol{k}\sigma} e^{i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{\delta}_j}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\sigma}, \qquad (4.11)
\end{aligned}$$

cujo conjugado complexo fornece:

$$\sum_{\langle ij\rangle,\sigma} \hat{b}^{\dagger}_{\sigma}(\boldsymbol{R}_j)\hat{a}_{\sigma}(\boldsymbol{R}_i) = \sum_{j=1}^{3}\sum_{\boldsymbol{k}\sigma} e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{\delta}_j}\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}. \tag{4.12}$$

Os dois últimos termos de (4.7) são escritos da seguinte maneira:

$$\sum_i \hat{n}_{ai\uparrow}\hat{n}_{ai\downarrow} = \sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k'}} \overbrace{\frac{1}{N}\sum_i e^{-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k'}).\boldsymbol{R}_i}}^{\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k'}}} \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k'}\downarrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k'}\downarrow} = \sum_{\boldsymbol{k}} \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\downarrow} \tag{4.13}$$

$$\sum_j \hat{n}_{bj\uparrow}\hat{n}_{bj\downarrow} = \sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k'}} \overbrace{\frac{1}{N}\sum_j e^{-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k'}).\boldsymbol{R}_j}}^{\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k'}}} \hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k'}\downarrow}\hat{b}_{\boldsymbol{k'}\downarrow} = \sum_{\boldsymbol{k}} \hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\downarrow}. \tag{4.14}$$

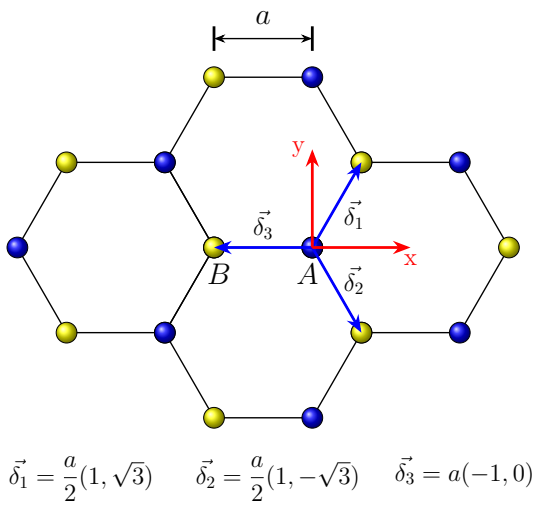


Figura 4.2 - Rede no espaço real. Adaptado de Neto et. al [121]

Ao se substituir as equações (4.11), (4.12), (4.13) e (4.14) em (4.7), obtém-se o Hamiltoniano modelo no espaço dos momentos:

$$\hat{H} = -t\sum_{\boldsymbol{k},\sigma}[\Phi_{\boldsymbol{k}}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\sigma} + \Phi^{*}_{\boldsymbol{k}}\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}] + \sum_{\boldsymbol{k}}[U_a\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\downarrow} + U_b\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\downarrow}], \tag{4.15}$$

sendo

$$\Phi_{\boldsymbol{k}} = \sum_{j=1}^{3} e^{i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{\delta}_j} \tag{4.16}$$

denominado fator de estrutura da rede, onde $\boldsymbol{k} = (k_x, k_y)$ e os operadores $\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}, \hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}$ e $\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}, \hat{b}_{\boldsymbol{k}\sigma}$

criam e destroem um elétron com spin σ e momento $\boldsymbol{k}$ nas sub-redes $A[B]$ no espaço recíproco, respectivamente. O primeiro termo da equação (4.15) (termo tight-binding) descreve o tunelamento eletrônico entre sítios vizinhos mais próximos e o segundo termo expressa a interação de Hubbard, com intensidades U_a e U_b, sendo ignoradas as interações de longo alcance.

4.2.2 Aproximação do Campo Médio

Com o objetivo de tornar o modelo solúvel, leva-se em conta a aproximação do Campo Médio. Nela, as flutuações em torno da densidade eletrônica média do sistema são negligenciadas [120] de forma que são feitas as seguintes transformações:

$$\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\downarrow} \rightarrow \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\langle\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\downarrow}\rangle + \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\downarrow}\langle\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\rangle - \langle\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\rangle\langle\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\downarrow}\rangle \tag{4.17}$$

$$\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\downarrow} \rightarrow \hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\langle\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\downarrow}\rangle + \hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\downarrow}\langle\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\rangle - \langle\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\rangle\langle\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\downarrow}\rangle\,. \tag{4.18}$$

Definindo,

$$\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\nu}\rangle = \langle\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\nu}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\nu}\rangle \tag{4.19}$$

$$\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\nu}\rangle = \langle\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\nu}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\nu}\rangle\,, \tag{4.20}$$

e substituindo (4.17), (4.18), (4.19) e (4.20) em (4.15), encontra-se o Hamiltoniano do sistema na aproximação do Campo Médio:

$$\begin{aligned}\hat{H}^{MF} = -t\sum_{\boldsymbol{k},\sigma}[\Phi_{\boldsymbol{k}}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\sigma} + \Phi^{*}_{\boldsymbol{k}}\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}] + \sum_{\boldsymbol{k},\sigma}[U_a\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle + U_b\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\sigma}\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle] \\ - \sum_{\boldsymbol{k}}[U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\uparrow}\rangle\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\downarrow}\rangle + U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\uparrow}\rangle\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\downarrow}\rangle].\end{aligned} \tag{4.21}$$

Esta aproximação permite a solubilidade do modelo, uma vez que torna quadrático o termo que descreve a repulsão eletrônica nos orbitais dos sítios atômicos da rede. O último termo de (4.21) é constante para uma dada configuração magnética e de número de partículas e não tem dependência sobre os operadores criação e destruição, mas somente sobre suas médias [120]. Por este motivo, define-se:

$$\hat{H}_R = \hat{H}^{MF} + \sum_{\boldsymbol{k}}[U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\uparrow}\rangle\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\downarrow}\rangle + U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\uparrow}\rangle\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\downarrow}\rangle] \tag{4.22}$$

$$\hat{H}_R = -t\sum_{\boldsymbol{k},\sigma}[\Phi_{\boldsymbol{k}}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\sigma} + \Phi^{*}_{\boldsymbol{k}}\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}] + \sum_{\boldsymbol{k},\sigma}[U_a\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle + U_b\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\sigma}\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle], \tag{4.23}$$

onde agora deve-se diagonalizar $\hat{H}_R$ para obter seus autovalores.

4.2.3 Autovalores de energia do sistema

Os autovalores de energia do sistema são determinados por meio da diagonalização de $\hat{H}_R$ na base $(\hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma}, \hat{b}^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma})$, cuja forma matricial equivalente é dada por:

$$\hat{H}_R = \sum_{\boldsymbol{k}\sigma} (\hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma}, \hat{b}^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma}) \begin{pmatrix} U_a \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle & -t\Phi_{\boldsymbol{k}} \\ -t\Phi^*_{\boldsymbol{k}} & U_b \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma} \\ \hat{b}_{\boldsymbol{k}\sigma} \end{pmatrix}. \tag{4.24}$$

Diagonalizando a matriz,

$$M_{\boldsymbol{k}\sigma} = \begin{pmatrix} U_a \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle & -t\Phi_{\boldsymbol{k}} \\ -t\Phi^*_{\boldsymbol{k}} & U_b \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle \end{pmatrix}, \tag{4.25}$$

cuja a equação secular [122] é:

$$det[\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma} I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}] = 0, \tag{4.26}$$

onde I é a matriz identidade e,

$$det[\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma} I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}] = [\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma} - U_a \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle][\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma} - U_b \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle] - t^2 |\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2, \tag{4.27}$$

encontram-se os autovalores de energia do sistema:

$$\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma\pm} = \frac{1}{2}[U_a \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle + U_b \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle] \pm \frac{1}{2}\sqrt{[U_a \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle - U_b \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle]^2 + 4t^2 |\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2}. \tag{4.28}$$

Os números de ocupação $\langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle$ e $\langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle$ serão determinados autoconsistentemente usando funções de Green conjugada com o método da equação de movimento de Heisenberg.

4.2.4 Aplicação do Método da Equação do Movimento

Nesta seção aplica-se o método da equação de movimento ao modelo proposto para o substrato. Tomando-se por consideração a adição de um elétron ao estado fundamental do sistema estudado, define-se as seguintes funções retardadas de Green diagonais nos números quânticos $\boldsymbol{k}$ e σ:

$$G^R(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, t - t') = -i\theta(t - t') \langle \{\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma}(t')\} \rangle \tag{4.29}$$

$$G^R(\hat{b}\boldsymbol{k}\sigma, t - t') = -i\theta(t - t') \langle \{\hat{b}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{b}^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma}(t')\} \rangle, \tag{4.30}$$

onde $G^R(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, t-t')$ e $G^R(\hat{b}\boldsymbol{k}\sigma, t-t')$ descrevem a propagação deste elétron nas sub-redes A e B respectivamente. Será usado o método da equação de movimento para determiná-las. Inicia-se este processo diferenciando ambos os lados da equação (4.29). Depois, realiza-se o mesmo processo para a equação (4.30). Assim [†],

$$i\frac{\partial}{\partial t}G^R(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = \delta(t-t')\,\langle\{\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\rangle - i\theta(t-t')\,\langle\{i\frac{\partial}{\partial t}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\rangle\,, \quad (4.31)$$

A equação de movimento de Heisenberg para o operador $\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t)$, no sistema de unidades atômicas, considerando o Hamiltoniano (4.23), é dada por:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t) = -[\hat{H}_R, \hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}](t). \quad (4.32)$$

Desenvolvendo o comutador presente em (4.32), tem-se:

$$\begin{aligned}[\hat{H}_R, \hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}] = \sum_{\boldsymbol{k}'\sigma'} U_a\,\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}'\bar{\sigma}}\rangle\,[\hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{a}_{\boldsymbol{k}'\sigma'}, \hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}] + \sum_{\boldsymbol{k}'\sigma'} U_b\,\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}'\bar{\sigma}}\rangle\,[\hat{b}^\dagger_{\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{b}_{\boldsymbol{k}'\sigma'}, \hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}] \\ -t\sum_{\boldsymbol{k}'\sigma'}\Phi_{\boldsymbol{k}'}[\hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{b}_{\boldsymbol{k}'\sigma'}, \hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}] - t\sum_{\boldsymbol{k}'\sigma'}\Phi^*_{\boldsymbol{k}'}[\hat{b}^\dagger_{\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{a}_{\boldsymbol{k}'\sigma'}, \hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}]\end{aligned} \quad (4.33)$$

Levando em conta a álgebra de operadores fermiônicos,

$$\left\{\hat{a}^\dagger_\mu, \hat{a}^\dagger_{\mu'}\right\} = 0, \quad \{\hat{a}_\mu, \hat{a}_{\mu'}\} = 0 \quad \text{e} \quad \left\{\hat{a}_\mu, \hat{a}^\dagger_{\mu'}\right\} = \delta_{\mu\mu'}, \quad (4.34)$$

mostra-se que:

$$[\hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{a}_{\boldsymbol{k}'\sigma'}, \hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}] = -\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}\delta_{\sigma\sigma'}\hat{a}_{\boldsymbol{k}'\sigma'} \quad (4.35)$$

$$[\hat{b}^\dagger_{\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{b}_{\boldsymbol{k}'\sigma'}, \hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}] = 0 \quad (4.36)$$

$$[\hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{b}_{\boldsymbol{k}'\sigma'}, \hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}] = -\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}\delta_{\sigma\sigma'}\hat{b}_{\boldsymbol{k}'\sigma'} \quad (4.37)$$

$$[\hat{b}^\dagger_{\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{a}_{\boldsymbol{k}'\sigma'}, \hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}] = 0. \quad (4.38)$$

Com base nestes resultados, ao se reescrever (4.33), obtém-se:

$$[\hat{H}_R, \hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}] = -U_a\,\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle\,\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma} + t\Phi_{\boldsymbol{k}}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\sigma}, \quad (4.39)$$

o que nos leva a escrever (4.32) como:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t) = U_a\,\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle\,\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t) - t\Phi_{\boldsymbol{k}}\hat{b}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t). \quad (4.40)$$

[†]Usa-se o fato que: $\frac{\partial}{\partial t}\theta(t-t') = \delta(t-t')$

Substituindo (4.40) em (4.31), encontra-se[†]:

$$i\frac{\partial}{\partial t}G^R(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = \delta(t-t') + U_a\left\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle\left[-i\theta(t-t')\left\langle\{\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\right\rangle\right] \\ -t\Phi_{\boldsymbol{k}}[-i\theta(t-t')\left\langle\{\hat{b}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\right\rangle]. \tag{4.41}$$

Definindo,

$$G^R(\hat{b}\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = -i\theta(t-t')\left\langle\{\hat{b}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\right\rangle, \tag{4.42}$$

finalmente escreve-se,

$$\left[i\frac{\partial}{\partial t} - U_a\left\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle\right]G^R(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = \delta(t-t') - t\Phi_{\boldsymbol{k}}G^R(\hat{b}\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, t-t'). \tag{4.43}$$

Realizando, de forma análoga, o mesmo procedimento para a equação (4.42), encontra-se[‡],

$$\left[i\frac{\partial}{\partial t} - U_b\left\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle\right]G^R(\hat{b}\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = -t\Phi^*_{\boldsymbol{k}}G^R(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, t-t'). \tag{4.44}$$

Agora, considera-se as seguintes transformadas de Fourier entre o domínio do tempo e o domínio da frequência,

$$G^R(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, \tau) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i(\omega+i\eta)\tau}G^R(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, \omega), \tag{4.45}$$

$$G^R(\hat{b}\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, \tau) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i(\omega+i\eta)\tau}G^R(\hat{b}\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, \omega), \tag{4.46}$$

$$\delta(\tau) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i(\omega+i\eta)\tau}, \tag{4.47}$$

$$\tag{4.48}$$

onde $\tau = t - t'$ e η é um número infinitesimal.

Considerando as transformadas acima, pode-se escrever as equações (4.43) e (4.44)

[†]Sendo $\delta(t-t')\left\langle\{\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\right\rangle = \delta(t-t')$, devido a imposição da função delta de que $t = t'$ para o termo, implicando em $\left\langle\{\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\right\rangle \to \left\langle\{\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t)\}\right\rangle = 1$.

[‡]Sendo $\delta(t-t')\left\langle\{\hat{b}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\right\rangle = 0$, devido a imposição da função delta de que $t = t'$ para o termo, implicando em $\left\langle\{\hat{b}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\right\rangle \to \left\langle\{\hat{b}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t)\}\right\rangle = 0$.

no domínio da frequência, respectivamente, como,

$$[(\omega + i\eta) - U_a \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle] \, G^R(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, \omega) = 1 - t\Phi_{\boldsymbol{k}} G^R(\hat{b}\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, \omega) \tag{4.49}$$

$$[(\omega + i\eta) - U_b \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle] \, G^R(\hat{b}\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, \omega) = -t\Phi^*_{\boldsymbol{k}} G^R(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, \omega). \tag{4.50}$$

A solução do sistema de equações algébricas representado pelas equações (4.49) e (4.50) resulta em

$$G^R(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, \omega) = \frac{1}{\omega + i\eta - U_a \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle - \dfrac{t^2 |\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2}{\omega + i\eta - U_b \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle}}. \tag{4.51}$$

Com procedimento análogo, é possível mostrar que

$$G^R(\hat{b}\boldsymbol{k}\sigma, \omega) = \frac{1}{\omega + i\eta - U_b \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle - \dfrac{t^2 |\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2}{\omega + i\eta - U_a \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle}}. \tag{4.52}$$

Com as equações (4.51) e (4.52) ficam determinadas as duas funções retardadas de Green diagonais nos números quânticos $\boldsymbol{k}$ e σ no domínio da frequência.

4.2.5 Aplicação do Teorema 1 ao cálculo das funções espectrais e números de ocupação

Nesta sub-seção determina-se as funções espectrais e os números de ocupação associados a $G^R(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, \omega)$ e $G^R(\hat{b}\boldsymbol{k}\sigma, \omega)$, respectivamente, usando o Teorema 1. Inicia-se escrevendo, após o devido tratamento algébrico, a equação (4.51) como:

$$G^R(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, \omega) = \frac{\omega_b + i\eta}{\omega_a \omega_b - T_\phi^2 + i\eta(\omega_a + \omega_b)}, \tag{4.53}$$

em que, por conveniência, definiu-se:

$$\omega_a = \omega - U_a \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle, \quad \omega_b = \omega - U_b \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle, \quad T_\phi^2 = t^2 |\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2. \tag{4.54}$$

Afim de verificar se (4.53) satisfaz o Teorema 1, extrae-se, por analogia à equação (3.113), que,

$$\Lambda_1(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, \omega) = \omega_b, \quad \Lambda_2(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, \omega) = 1, \quad \Lambda_3(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, \omega) = \omega_a\omega_b - T_\phi^2 \quad \text{e} \quad \Lambda_4(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, \omega) = \omega_a + \omega_b, \tag{4.55}$$

de onde verifica-se que:

$$\Lambda_2(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=\frac{d}{d\omega}\left[\Lambda_1(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\right] \quad \text{e} \quad \Lambda_4(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=\frac{d}{d\omega}\left[\Lambda_3(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\right]. \tag{4.56}$$

Com um pouco de cálculos algébricos encontra-se que as raízes de $\Lambda_3(a\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=0$ são dadas por

$$\omega_\pm=\frac{1}{2}[U_a\left\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle+U_b\left\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle]\pm\frac{1}{2}\sqrt{[U_a\left\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle-U_b\left\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle]^2+4t^2|\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2}. \tag{4.57}$$

Da equação acima obtém-se que [†],

$$\Lambda_4(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma,\omega_\pm)\neq 0. \tag{4.58}$$

Portanto, com o procedimento acima, mostra-se que a equação (4.53) satisfaz ao Teorema 1. Com isso, pode-se determinar a função espectral e o número de ocupação.

Usando as equações (3.117) e (3.118) a função espectral e o número de ocupação são expressos, respectivamente, por:

$$A(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=2\pi\left[\frac{\omega-U_b\left\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle}{2\omega-U_a\left\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle-U_b\left\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle}\right]\sum_{l=\pm}\delta(\omega-\omega_l). \tag{4.59}$$

$$\left\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\sigma}\right\rangle=\sum_{l=\pm}n_F(\omega_l-\mu)\left[\frac{\omega_l-U_b\left\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle}{2\omega_l-U_a\left\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle-U_b\left\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle}\right]. \tag{4.60}$$

Analogamente a esse procedimento, com o tratamento algébrico adequado, (4.52) é escrita como,

$$G^R(\hat{b}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=\frac{\omega_a+i\eta}{\omega_a\omega_b-T_\phi^2+i\eta(\omega_a+\omega_b)}, \tag{4.61}$$

de onde extraí-se,

$$\Lambda_1(\hat{b}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=\omega_a,\quad \Lambda_2(\hat{b}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=1,\quad \Lambda_3(\hat{b}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=\omega_a\omega_b-T_\phi^2 \quad \text{e} \quad \Lambda_4(\hat{b}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=\omega_a+\omega_b, \tag{4.62}$$

que também satisfaz ao Teorema 1, o que permite escrever a função espectral e o número

[†]Ainda não se está considerando o fato de que implicitamente os vetores de onda serão variados ao longo da FBZ, o que irá alterar os valores das raízes $\omega_\pm$, e por consequência os valores de $\Lambda_4(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma,\omega_\pm)$. As considerações sobre o vetores de onda da FBZ que podem conduzir a $\Lambda_4(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma,\omega_\pm)=0$, será feita na subseção 4.2.6.

de ocupação associados a ela como:

$$A(\hat{b}\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = 2\pi\left[\frac{\omega - U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{2\omega - U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}\right]\sum_{l=\pm}\delta(\omega-\omega_l). \tag{4.63}$$

$$\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\sigma}\rangle = \sum_{l=\pm} n_F(\omega_l-\mu)\left[\frac{\omega_l - U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{2\omega_l - U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}\right]. \tag{4.64}$$

No apêndice D mostra-se as relações entre a matriz $M_{\boldsymbol{k}\sigma}$ e as funções $\Lambda_j(\hat{p}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$.

4.2.6 Espectro de energia da função $\Lambda_4(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$

De acordo com o corolário 2 apresentado no capítulo 3, os valores de ω para os quais $\Lambda_4(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=0$, conduzem a singularidades na função espectral, número de ocupação e, por consequência, na relação de dispersão. Durante o cálculo autoconsistente os vetores de onda $\boldsymbol{k}$ serão variados ao longo da BZ, o que irá alterar os valores das raízes $\omega_\pm$, e por consequência os valores de $\Lambda_4(\boldsymbol{k}\sigma,\omega_\pm)$. Com base nisto, existe a possibilidade de que para um dado vetor de onda, a função $\Lambda_4(\boldsymbol{k}\sigma,\omega_\pm)$ acabe se anulando, deixando de valer, para este ponto, o teorema 1. Afim de conhecer quais são os valores de energia que podem conduzir a esta singularidade, deve-se encontrar as raízes de $\Lambda_4(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=0$, as quais são,

$$\omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma} = \frac{U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle + U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{2}. \tag{4.65}$$

Se para algum dado vetor de onda as autoenergias do sistema coincidem com $\omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}$, tem-se ocorrência de uma singularidade.

4.2.7 Cálculo autoconsistente

Resolvendo algebricamente o sistema de equações constituído pelas equações (4.60) e (4.64), obtém-se o novo sistema de equações algébricas a seguir, que pode ser resolvido autoconsistentemente,

$$\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\sigma}\rangle = \frac{1}{2}\sum_{l=\pm} n_F(\omega_l-\mu)\left[1+\frac{U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{2\omega_l - U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}\right] \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma} \tag{4.66}$$

$$\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\sigma}\rangle = \frac{1}{2}\sum_{l=\pm} n_F(\omega_l-\mu)\left[1-\frac{U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{2\omega_l - U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}\right] \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma} \tag{4.67}$$

Das equações acima, verifica-se que é satisfeita a regra da soma:

$$\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\sigma}\rangle + \langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\sigma}\rangle = \sum_{l=\pm} n_F(\omega_l-\mu) \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}. \tag{4.68}$$

Considerando que o potencial químico é dado por,

$$\mu = \frac{\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma+} + \tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma-}}{2}, \tag{4.69}$$

na temperatura zero absoluto tem-se as seguintes relações:

$$n_F(\omega_l - \mu) = \begin{cases} 0 & \text{para} \quad \omega_l = \omega_+; \quad \text{pois} \quad \omega_+ > \mu, \\ 1 & \text{para} \quad \omega_l = \omega_-; \quad \text{pois} \quad \omega_- < \mu. \end{cases} \tag{4.70}$$

Desse modo, pode-se escrever as equações (4.66) e (4.67) como

$$\langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\sigma} \rangle = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{U_a \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle - U_b \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle}{\sqrt{[U_a \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle - U_b \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle]^2 + 4t^2|\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2}}\right] \quad \forall \quad \omega_- \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}, \tag{4.71}$$

$$\langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\sigma} \rangle = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{U_a \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle - U_b \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle}{\sqrt{[U_a \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle - U_b \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle]^2 + 4t^2|\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2}}\right] \quad \forall \quad \omega_- \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}, \tag{4.72}$$

onde,

$$|\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2 = 3 + 2\cos(\sqrt{3}ak_y) + 4\cos(3ak_x/2)\cos(\sqrt{3}ak_y/2). \tag{4.73}$$

O algoritmo para o cálculo autoconsistente segue o esquema representado na figura 4.3.

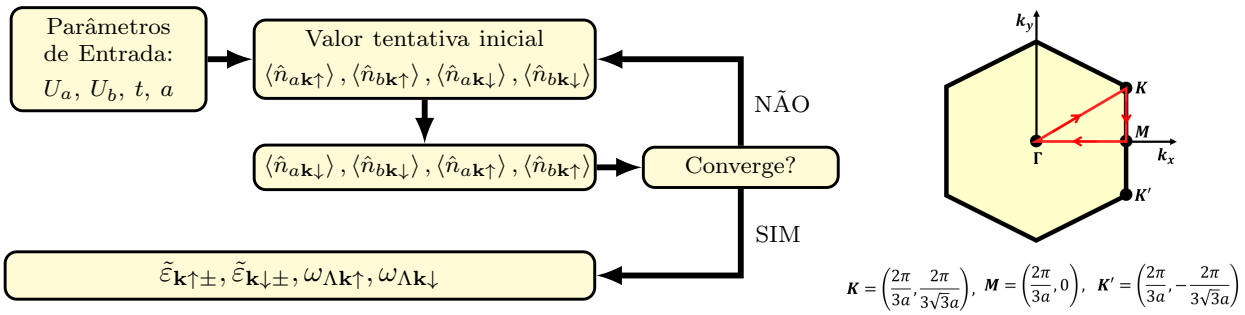


Figura 4.3 - Esquema autoconsistente para cálculo dos números de ocupação(esquerda). Caminho $\Gamma - K - M - \Gamma$ a ser varrido na FBZ durante o cálculo autoconsistente (direita).

4.2.8 Resultados

A seguir apresenta-se as estruturas de bandas, com as respectivas energias $\omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}$, resultantes do processo do cálculo autoconsistente conforme o fluxograma representado na figura 4.3. Para efeito de cálculo, será tomado $a = 1,42$Å e $t = 2,7$ eV.

Na figura 4.4, apresenta-se os resultados para o substrato composto por um único tipo de átomo, isto é, com sub-redes equivalentes, ou seja, um sistema homogêneo na

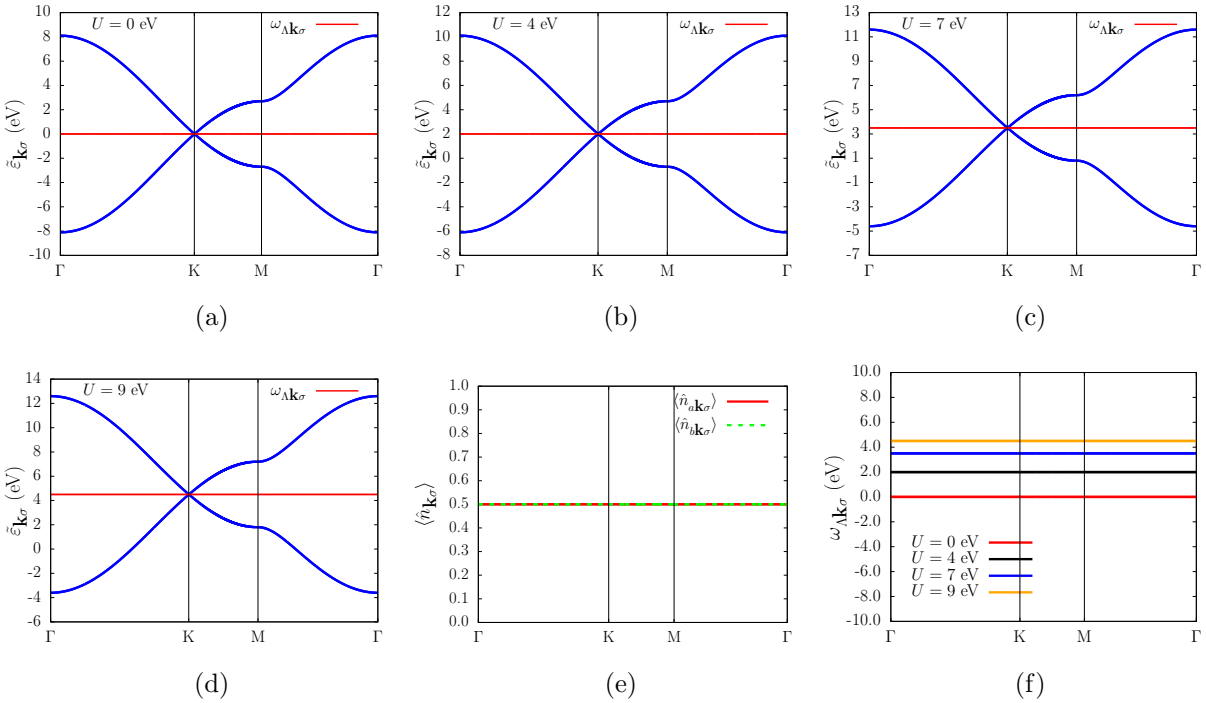


Figura 4.4 - Resultados para o caso em que a rede é homogênea na interação de Hubbard ($U_a = U_b$). Em (a), (b), (c) e (d) são apresentadas as estruturas de bandas juntamente com as energias $\omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}$. (e) Números de ocupação e (f) todas as energias $\omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}$.

interação de Hubbard, em que considera-se $U_a = U_b = U$, com $U = 0, 4, 7$ e 9 eV. As bandas de valência e condução apresentam simetria elétron-buraco ($\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma-} = -\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma+}$). A homogeneidade da repulsão coulombiana nos orbitais dos sítios atômicos da rede não apresenta, neste modelo, influência sobre o gap, o qual permanece fechado, sendo responsável, apenas, por deslocar a energia de cruzamento entre as bandas de valência e condução por um valor de $U/2$. Os números de ocupação das sub-redes A e B são constantes e iguais a $1/2$, significando que elas têm igual probabilidade de serem ocupadas. A regra de soma $\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\sigma}\rangle + \langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\sigma}\rangle = 1$ é satisfeita. A energia $\omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma} = U/2$ é constante. As autoenergias do sistema coincidem com $\omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}$ no ponto de Dirac, nas proximidades do qual $t|\Phi_{\boldsymbol{k}}| \to v_F|\boldsymbol{k}|$, onde $v_F = 3ta/2$ é a velocidade Fermi para o grafeno puro [121]. Nesse limite, a relação de dispersão é linear no momento sendo expressa pela equação,

$$\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma\pm} = \frac{U}{2} \pm v_F|\boldsymbol{k}|. \tag{4.74}$$

A equação (4.74) se assemelha à energia de partículas ultrarrelativísticas, as quais são descritas por meio da equação de Dirac [121]. A massa efetiva de ciclotron para elétron (m_e^*) e buraco (m_h^*) pode ser escrita, por meio de uma aproximação semi-clássica [123],como:

$$m_\pm^* = \frac{1}{2\pi}\left[\frac{\partial A(\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma\pm})}{\partial\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma\pm}}\right]_{\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma\pm}=E_F} = \pm\frac{|\boldsymbol{k}_F|}{v_F} \tag{4.75}$$

onde $A(\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma\pm}) = \pi|\boldsymbol{k}(\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma\pm})|^2$, E_F é energia de Fermi, $|\boldsymbol{k}_F|$ é o vetor de onda de Fermi e $m_e^* = m_+^*$, $m_h^* = -m_-^*$.

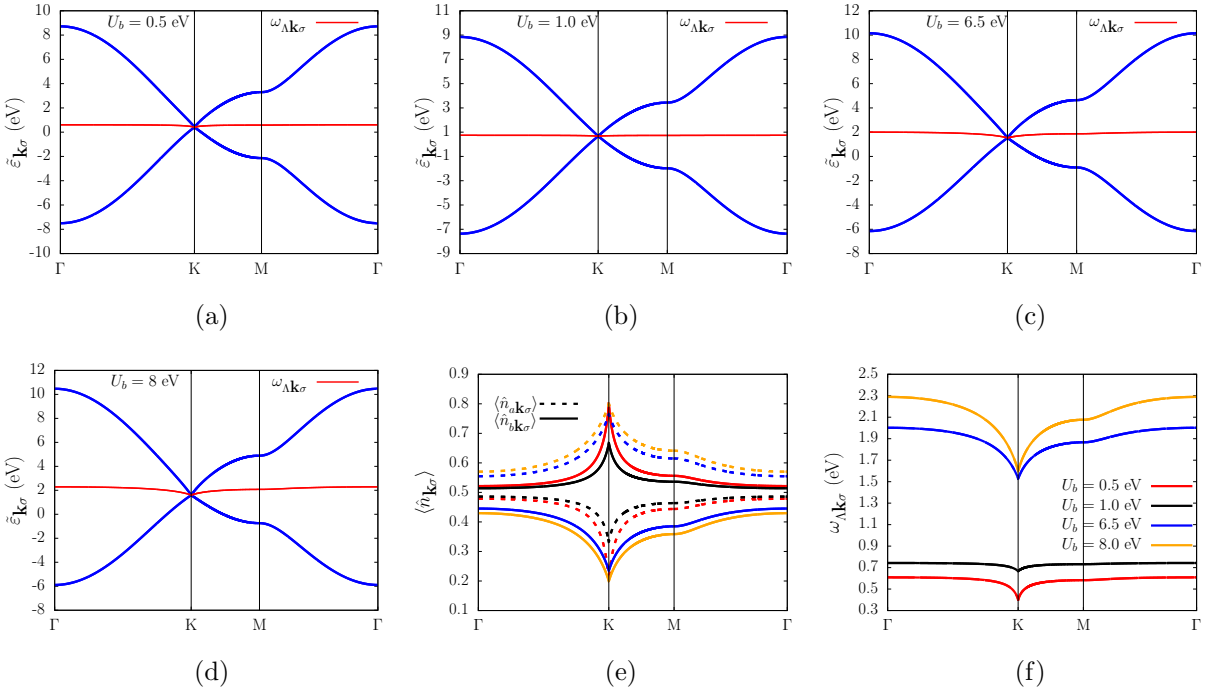


Figura 4.5 - Resultados para o caso em que a rede não é homogênea em relação à interação de Hubbard, com $U_a = 2.0$ eV e diferentes valores de U_b. Em (a), (b), (c) e (d) são apresentadas as estruturas de bandas juntamente com as energias $\omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}$. (e) Números de ocupação e (f) todas as energias $\omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}$.

Na figura 4.5, apresenta-se os resultados para o substrato composto por dois tipos de átomos, isto é, com sub-redes não equivalentes, ou ainda, não homogêneo na interação de Hubbard, com $U_a = 2.0$ eV e diferentes valores de $U_b = 0.5, 1.0, 6.5$ e 8.0 eV. A simetria elétron-buraco é quebrada ($\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma-} \neq -\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma+}$). A não homogeneidade da repulsão coulombiana nos orbitais dos sítios atômicos da rede não apresenta, neste modelo, influência sobre o gap, o qual permanece fechado, mas provoca um deslocamento na energia de cruzamento entre as bandas de valência e condução por um valor de $U_aU_b/(U_a + U_b)$. Os números de ocupação das sub-redes A[B] não são constantes e a relação entre eles é dada por $\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\sigma}\rangle > \langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\sigma}\rangle$ se $U_a < U_b$ e $\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\sigma}\rangle < \langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\sigma}\rangle$ se $U_a > U_b$, obedecendo à regra de soma $\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\sigma}\rangle + \langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\sigma}\rangle = 1$. A sub-rede que tem maior probabilidade de ser ocupada é a que possui menor repulsão coulombiana. A energia $\omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}$ não é constante e possui valor mínimo no ponto de Dirac, ponto no qual estas coincidem com as autoenergias do sistema. Nas proximidades do ponto de Dirac, a relação de dispersão é governada pela equação:

$$\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma\pm} = \frac{1}{2}[U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle + U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle] \pm \frac{1}{2}[U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle]\left[1 + 2\left(\frac{v_F|\boldsymbol{k}|}{U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}\right)^2\right]. \tag{4.76}$$

onde,

$$\langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\sigma} \rangle = \left(\frac{v_F |\boldsymbol{k}|}{U_a \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle - U_b \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle} \right)^2 \quad \text{e} \quad \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\sigma} \rangle = 1 - \left(\frac{v_F |\boldsymbol{k}|}{U_a \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle - U_b \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle} \right)^2 \tag{4.77}$$

sendo obedecida a relação,

$$U_a \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\sigma} \rangle - U_b \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\sigma} \rangle = -\frac{U_b}{3} + \sqrt[3]{\lambda_1 + \sqrt{\lambda_2}} + \frac{1}{9} \frac{U_b^2}{\sqrt[3]{\lambda_1 + \sqrt{\lambda_2}}} \tag{4.78}$$

com,

$$\lambda_1 = \frac{(U_a + U_b) v_F^2 |\boldsymbol{k}|^2}{2} - \frac{U_b^3}{27} \quad \text{e} \quad \lambda_2 = \frac{(U_a + U_b)^2 v_F^4 |\boldsymbol{k}|^4}{4} - \frac{U_b^3 (U_a + U_b) v_F^2 |\boldsymbol{k}|^2}{27}. \tag{4.79}$$

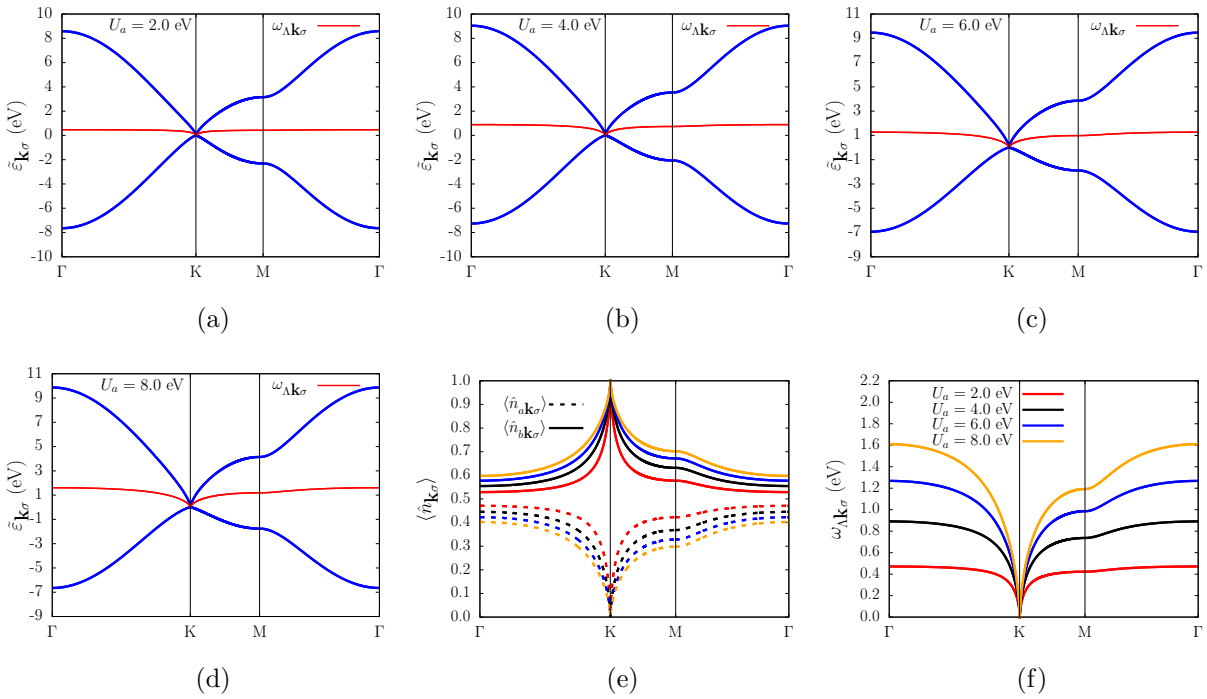


Figura 4.6 - Resultados para o caso em que a rede não é homogênea na interação de Hubbard, com $U_b = 0$ e diferentes valores de U_a. Em (a), (b), (c) e (d) são apresentadas as estruturas de bandas juntamente com as energias $\omega_{\Lambda \boldsymbol{k}\sigma}$. (e) Números de ocupação e (f) todas as energias $\omega_{\Lambda \boldsymbol{k}\sigma}$.

Na figura 4.6, apresenta-se os resultados para o substrato composto por dois tipos de átomos, isto é, com sub-redes não equivalentes, ou ainda, não homogêneo na interação de Hubbard, com $U_b = 0$ eV e $U_a = 2, 4, 6$ e 8 eV. A simetria elétron-buraco é quebrada ($\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma -} \neq -\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma +}$). A não homogeneidade da repulsão coulombiana nos orbitais dos sítios atômicos da rede não apresenta influência sobre o gap, o qual permanece fechado. As bandas de valência e condução se cruzam exatamente em 0 eV, similarmente ao que ocorre com o caso grafeno puro. Os números de ocupação das sub-redes A e B não são constantes e a relação entre eles dada por $\langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\sigma} \rangle > \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\sigma} \rangle$, obedecendo à regra de soma

$\langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\sigma} \rangle + \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\sigma} \rangle = 1$. A sub-rede B tem maior probabilidade de ser ocupada, pois $U_b < U_a$. A energia $\omega_{\Lambda \boldsymbol{k}\sigma}$ não é constante e possui valor mínimo no ponto de Dirac, ponto no qual estas coincidem com as autoenergias do sistema. Nas proximidades do ponto de Dirac, a relação de dispersão para banda de valência ($\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma -}$) e banda de condução ($\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma +}$) não são lineares no momento, mas proporcionais a $|\boldsymbol{k}|^{4/3}$ e $|\boldsymbol{k}|^{2/3}$, respectivamente, as quais são expressas por,

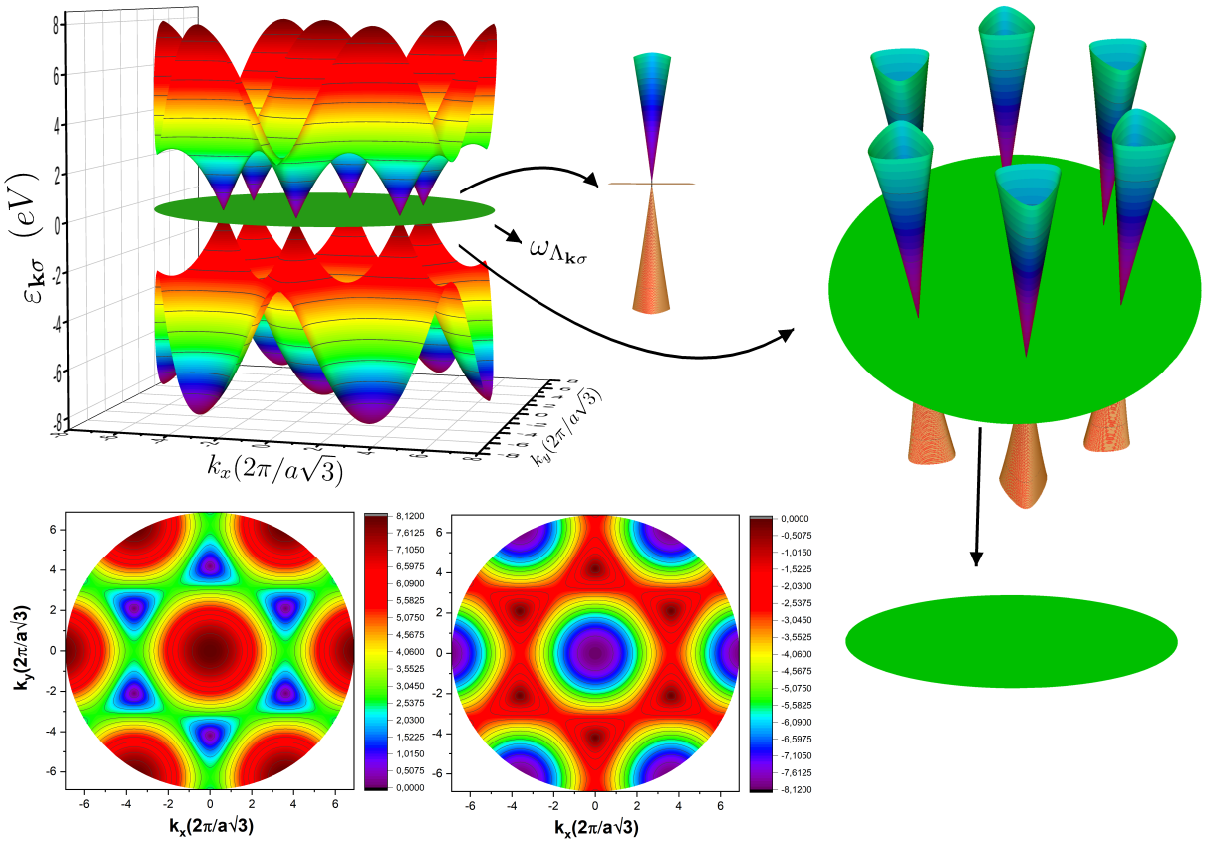
$$\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma -} = -U_a \left(\frac{v_F}{U_a} |\boldsymbol{k}| \right)^{4/3} \quad \text{e} \quad \tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma +} = U_a \left(\frac{v_F}{U_a} |\boldsymbol{k}| \right)^{2/3} \tag{4.80}$$

A massas efetivas de ciclotron para elétron e buraco são escritas como:

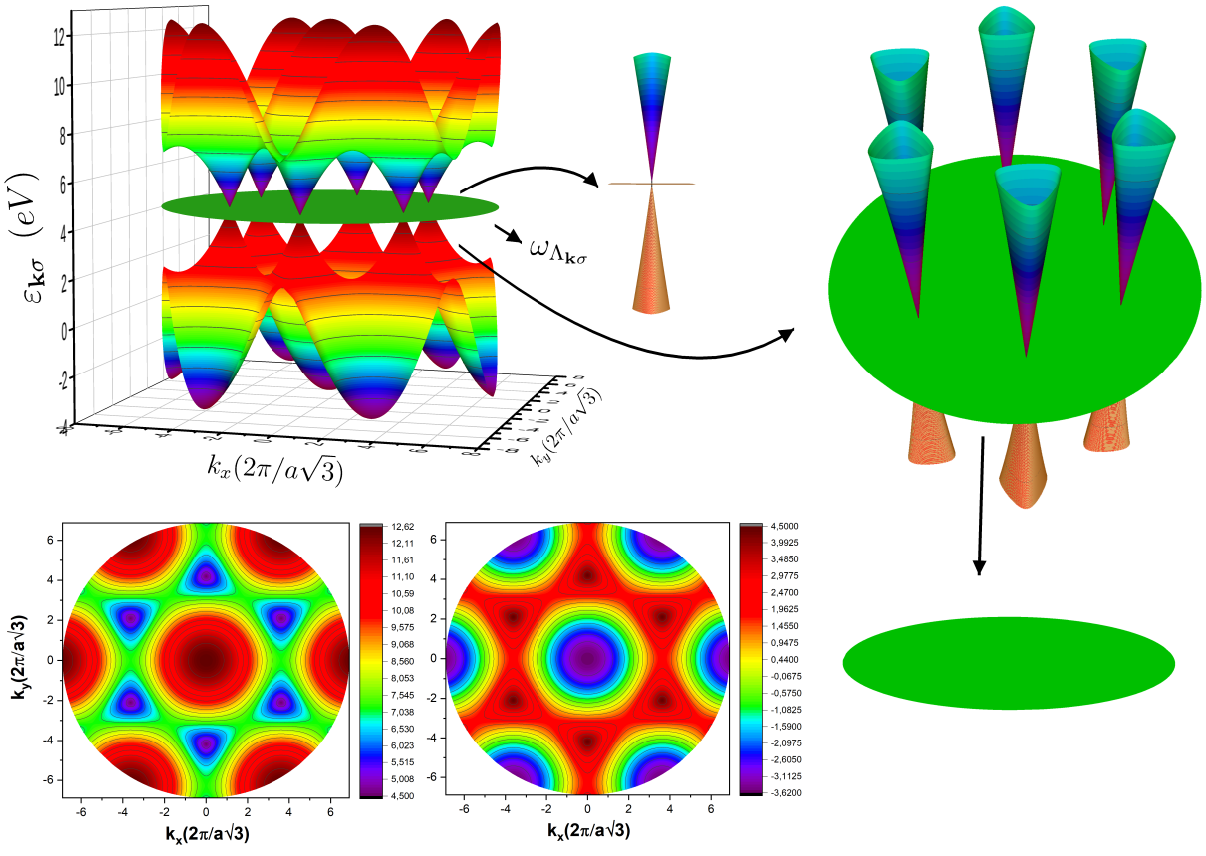
$$m_e^* = \frac{3}{2U_a} \left(\frac{U_a}{v_F} \right)^{2/3} |\boldsymbol{k}|^{4/3} \quad \text{e} \quad m_h^* = \frac{3}{4U_a} \left(\frac{U_a}{v_F} \right)^{4/3} |\boldsymbol{k}|^{2/3} \tag{4.81}$$

A seguir apresenta-se as superfícies de energia em função de k_x e k_y, bem como as suas projeções no plano $k_x k_y$, $\omega_{\Lambda \boldsymbol{k}\sigma}$ para diferentes valores dos parâmetros U_a e U_b. Na figura 4.7, mostra-se as superfícies para o caso em que as sub-redes A e B são equivalentes, com $U_a = U_b = U$. As estruturas de bandas (à esquerda, em cores degradê) apresentam os cones de Dirac nos vértices do hexágono, enquanto as superfícies $\omega_{\Lambda \boldsymbol{k}\sigma}$ são planas (à direita, em cor verde). Os pontos onde as duas superfícies se interceptam são os pontos de Dirac, onde tem-se a ocorrência de singularidades.

Na figura 4.8 apresenta-se as superfícies para os caso em que $U_b = 0$ e diferentes valores de U_a. Observa-se uma mudança significativa nas superfícies $\omega_{\Lambda \boldsymbol{k}\sigma}$. Devido à quebra de simetria elétron-buraco, essa superfície apresenta ondulações, com cones em torno do ponto de Dirac, com suas próprias singularidades. Quanto maior a diferença entre U_a e U_b maior o diâmetro dos cones que formam a superfície energética, bem como daqueles e situados na superfície $\boldsymbol{k}$ x ω. Na figura 4.9 mostra-se as superfícies para o caso em que $U_b = 2$ eV e diferentes valores de U_a, onde verifica-se um comportamento que segue aquele da figura 4.8.

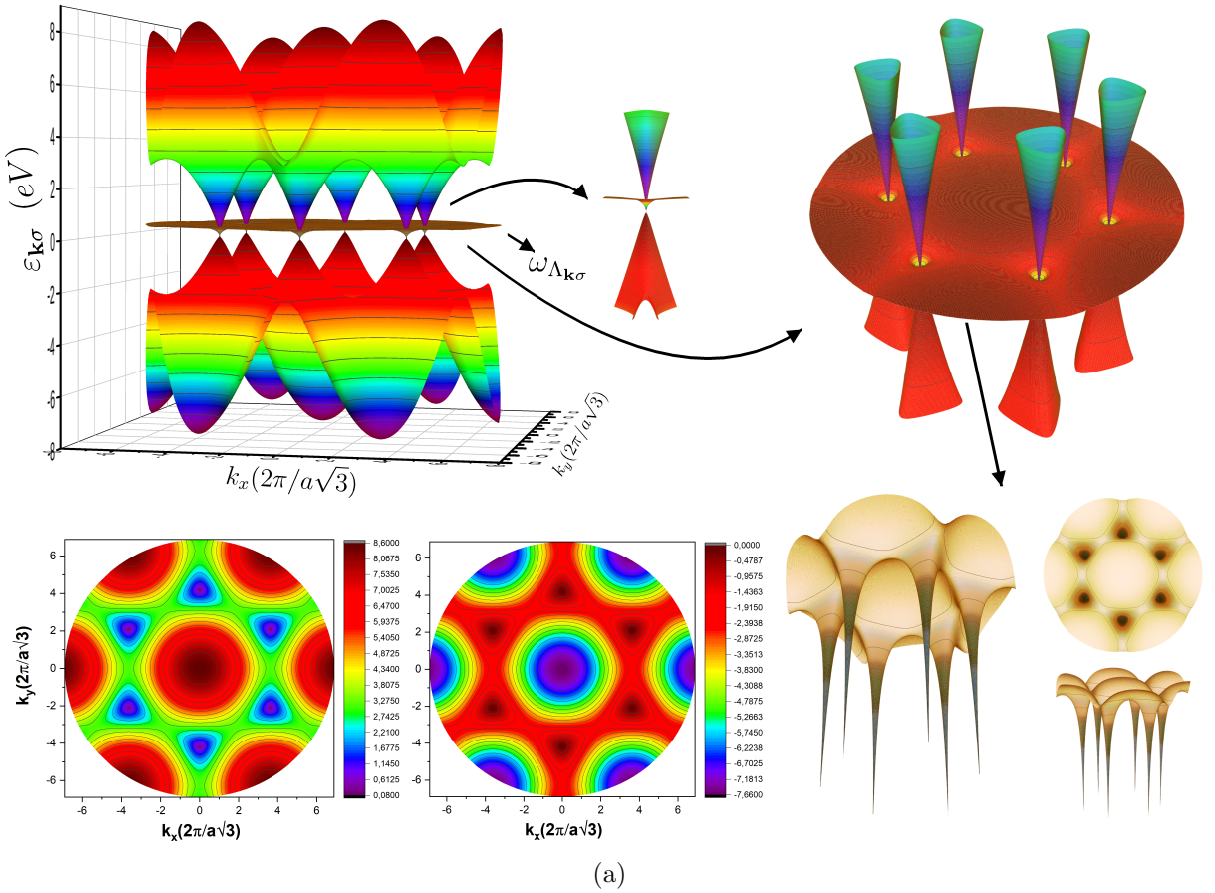


(a)

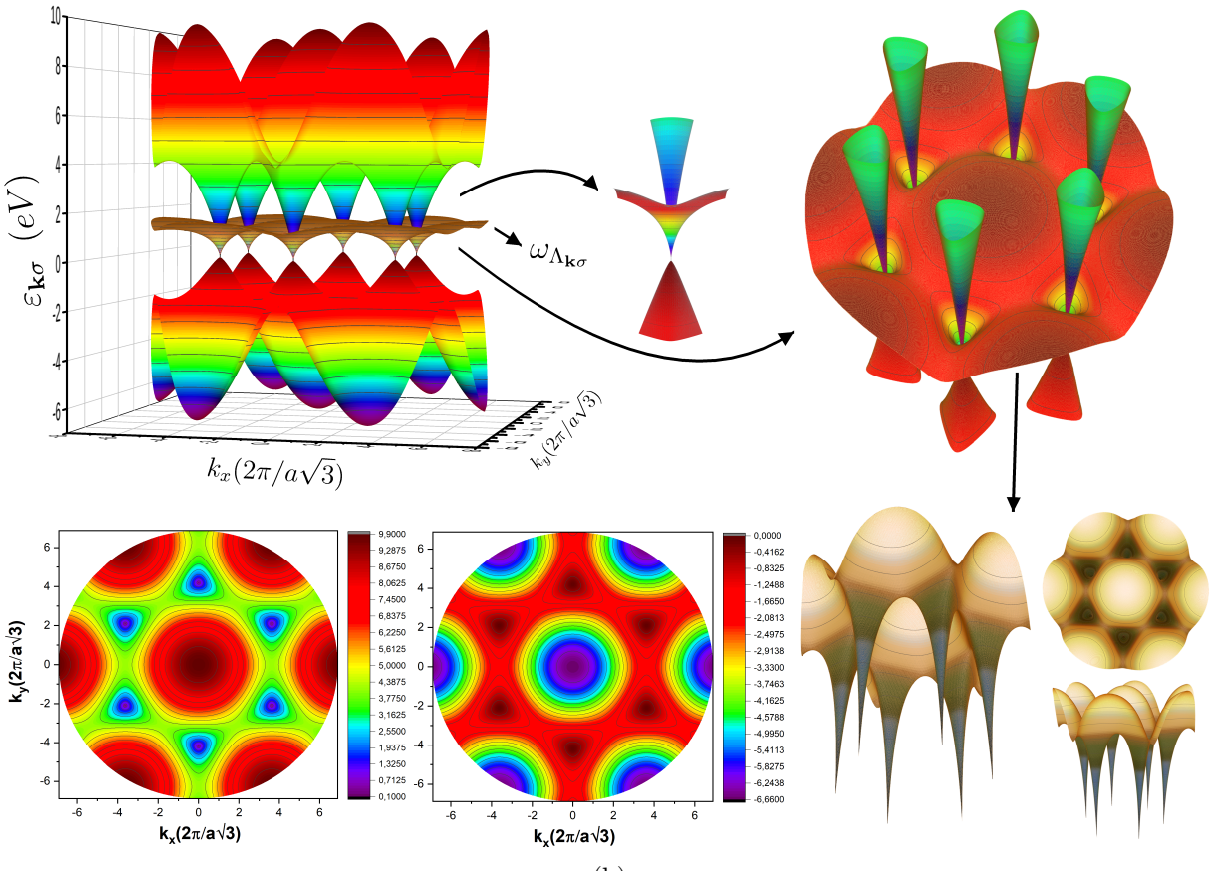


(b)

Figura 4.7 - Superfícies. Resultados para o caso em que a rede é homogênea na interação de Hubbard. Em (a) $U = 0$ eV, em (b) $U = 9$ eV.

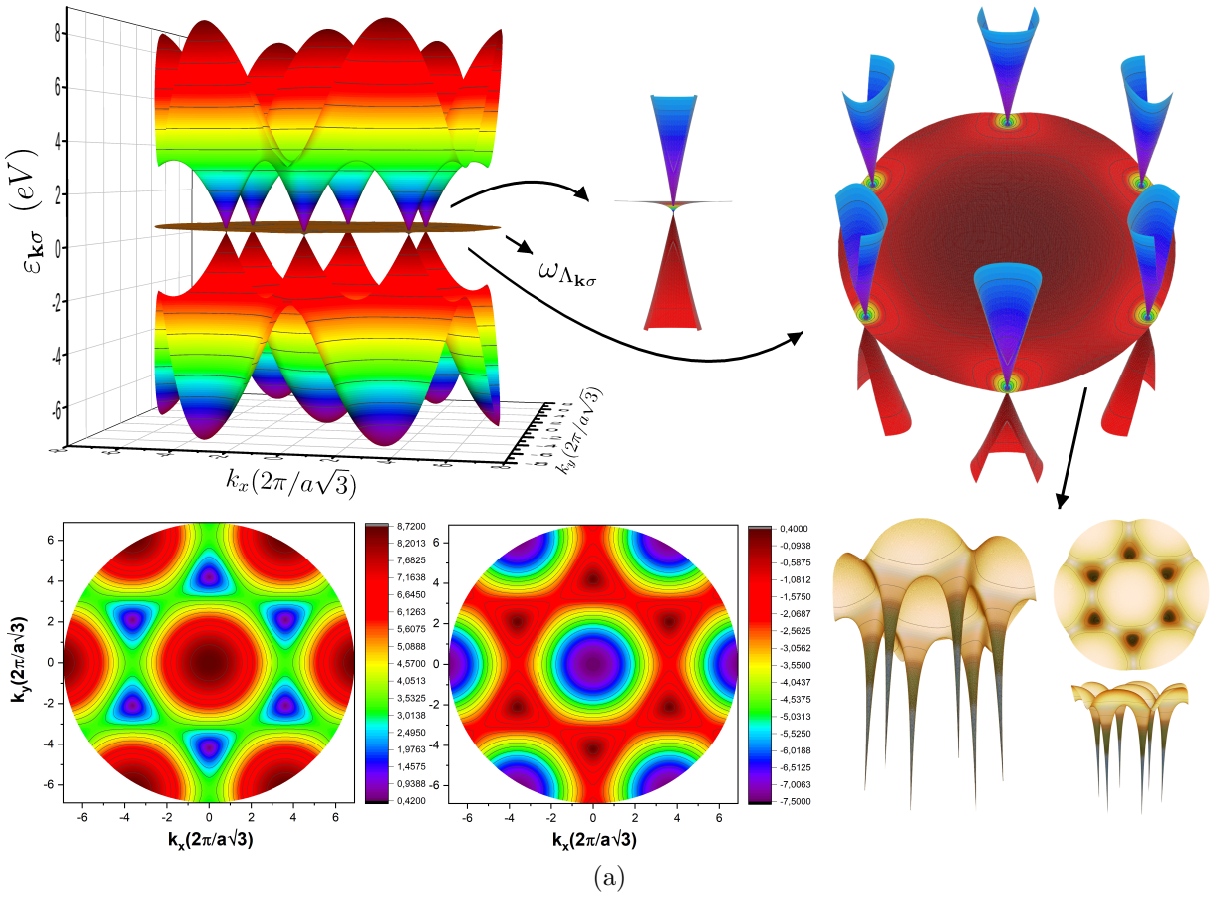


(a)

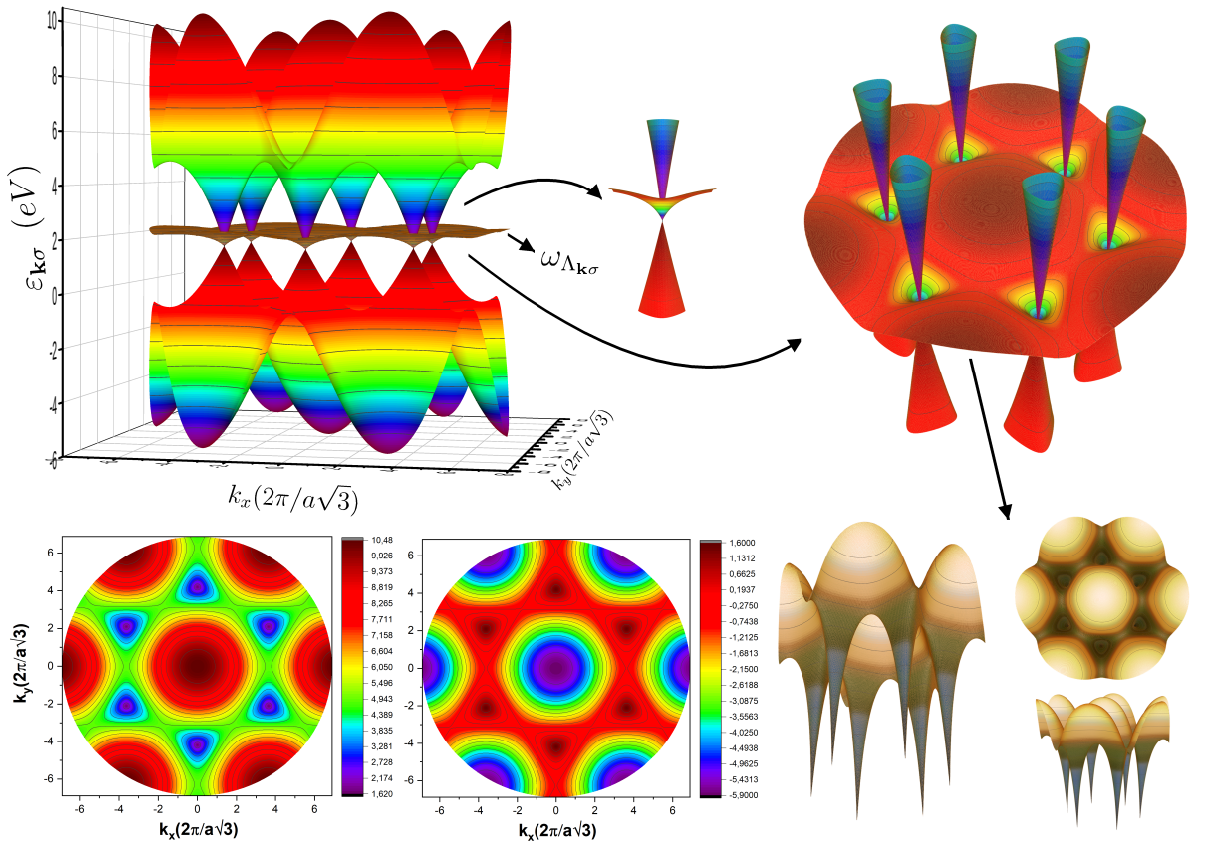


(b)

Figura 4.8 - Superfícies. Resultados para o caso em que a rede não é homogênea na interação de Hubbard, com $U_b = 0$ eV. Em (a) $U_a = 2$ eV, em (b) $U_a = 8$ eV.



(a)



(b)

Figura 4.9 - Superfícies. Resultados para o caso em que a rede não é homogênea na interação de Hubbard, com $U_b = 2$ eV. Em (a) $U_a = 0.5$ eV, em (b) $U_a = 8$ eV.

4.3 Modelo para o grafeno sobre substrato

Nesta seção estuda-se o modelo para o sistema composto pelo grafeno depositado sobre o substrato estudado na seção anterior. Distingue-se as duas estruturas que compõem a bicamada pelos índices $m = 1$ para o substrato e $m = 2$ para o grafeno.

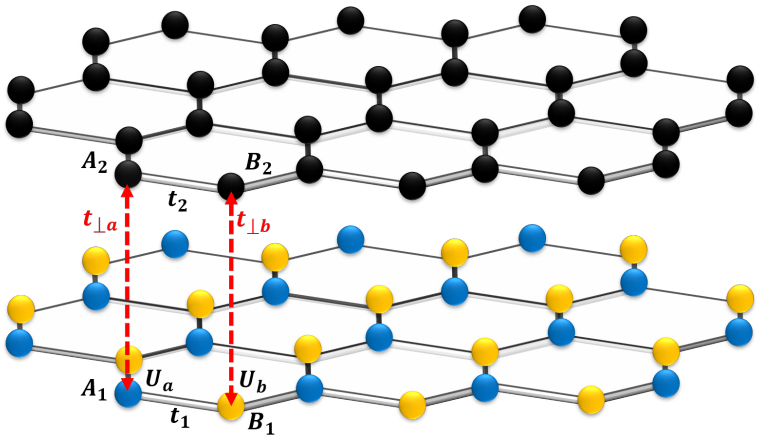


Figura 4.10 - Representação do sistema composto por grafeno depositado sobre um substrato de rede hexagonal com interação de Hubbard.

De acordo com a figura 4.10, a primeira camada representa o substrato com sub-redes A_1 e B_1 interagindo via t_1, e a segunda camada representa o grafeno, com sub-redes A_2 e B_2 interagindo por meio de t_2. Ambas as camadas interagem com $t_{\perp a}$ e $t_{\perp b}$, dados por

$$t_{\perp a} = t_{ik,\sigma} = \int d^3\mathbf{r}\Psi^*_{\mathbf{R}_i,\sigma}(\mathbf{r})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ik}(\mathbf{r})\right]\Psi_{\mathbf{R}_k,\sigma}(\mathbf{r}), \tag{4.82}$$

$$t_{\perp b} = t_{jl,\sigma} = \int d^3\mathbf{r}\Psi^*_{\mathbf{R}_j,\sigma}(\mathbf{r})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{jl}(\mathbf{r})\right]\Psi_{\mathbf{R}_l,\sigma}(\mathbf{r}), \tag{4.83}$$

onde $\Psi_{\mathbf{R}_k,\sigma}[\Psi_{\mathbf{R}_l,\sigma}]$ as funções de Wannier centradas nos sítios $\mathbf{R}_k[\mathbf{R}_l]$ do grafeno e $V_{ik}[V_{jl}]$ os potenciais de hibridização entre os sítios das duas camadas. Os termos t_1 e t_2 possuem a mesma forma de (4.4), onde $V_{ij}[V_{kl}]$ são os respectivos potenciais cristalinos. Os fatores de estrutura de ambas as redes serão considerados iguais e expressos por (4.16). Assume-se novamente a aproximação usualmente empregada para os termos de *hopping*, pela qual t_1, t_2, $t_{\perp a}$ e $t_{\perp b}$ são constantes diferentes de zero apenas para sítios vizinhos mais próximos. Com a mudança da notação de $\hat{H}_R$ para $\hat{H}_{subs}$, o Hamiltoniano (4.23) que descreve o substrato passa a ser escrito como:

$$\hat{H}_{subs} = -t_1\sum_{\boldsymbol{k},\sigma}[\Phi_{\boldsymbol{k}}\hat{a}^\dagger_{1\boldsymbol{k}\sigma}\hat{b}_{1\boldsymbol{k}\sigma} + \Phi^*_{\boldsymbol{k}}\hat{b}^\dagger_{1\boldsymbol{k}\sigma}\hat{a}_{1\boldsymbol{k}\sigma}] + \sum_{\boldsymbol{k},\sigma}[U_a\hat{a}^\dagger_{1\boldsymbol{k}\sigma}\hat{a}_{1\boldsymbol{k}\sigma}\langle\hat{n}_{1a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle + U_b\hat{b}^\dagger_{1\boldsymbol{k}\sigma}\hat{b}_{1\boldsymbol{k}\sigma}\langle\hat{n}_{1b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle]. \tag{4.84}$$

O Hamiltoniano do grafeno, $\hat{H}_G$, pode ser escrito por analogia com (4.84) tomando as repulsões coulombianas nos orbitais dos sítios atômicos como nulas ($U_a = U_b = 0$), de modo que,

$$\hat{H}_G = -t_2 \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} [\Phi_{\boldsymbol{k}} \hat{a}^{\dagger}_{2\boldsymbol{k}\sigma} \hat{b}_{2\boldsymbol{k}\sigma} + \Phi^{*}_{\boldsymbol{k}} \hat{b}^{\dagger}_{2\boldsymbol{k}\sigma} \hat{a}_{2\boldsymbol{k}\sigma}]. \tag{4.85}$$

O Hamiltoniano $\hat{H}_{\perp}$ que descreve a interação entre as camadas é modelado através da interação tight-binding, com as sub-redes A_1 e A_2 se hibridizando via $t_{\perp a}$ e B_1 e B_2 se hibridizando $t_{\perp b}$. O Hamiltoniano é escrito como,

$$\hat{H}_{\perp} = t_{\perp a} \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} [\hat{a}^{\dagger}_{1\boldsymbol{k}\sigma} \hat{a}_{2\boldsymbol{k}\sigma} + \hat{a}^{\dagger}_{2\boldsymbol{k}\sigma} \hat{a}_{1\boldsymbol{k}\sigma}] + t_{\perp b} \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} [\hat{b}^{\dagger}_{1\boldsymbol{k}\sigma} \hat{b}_{2\boldsymbol{k}\sigma} + \hat{b}^{\dagger}_{2\boldsymbol{k}\sigma} \hat{b}_{1\boldsymbol{k}\sigma}]. \tag{4.86}$$

O Hamiltoniano modelo do sistema fica determinado pelas equações

$$\hat{H} = \hat{H}_{subs} + \hat{H}_G + \hat{H}_{\perp} \tag{4.87}$$

$$\begin{aligned} \hat{H} = &- \sum_{m,\boldsymbol{k},\sigma} t_m [\Phi_{\boldsymbol{k}} \hat{a}^{\dagger}_{m\boldsymbol{k}\sigma} \hat{b}_{m\boldsymbol{k}\sigma} + \Phi^{*}_{\boldsymbol{k}} \hat{b}^{\dagger}_{m\boldsymbol{k}\sigma} \hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}] + t_{\perp a} \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} [\hat{a}^{\dagger}_{1\boldsymbol{k}\sigma} \hat{a}_{2\boldsymbol{k}\sigma} + \hat{a}^{\dagger}_{2\boldsymbol{k}\sigma} \hat{a}_{1\boldsymbol{k}\sigma}] \\ &+ t_{\perp b} \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} [\hat{b}^{\dagger}_{1\boldsymbol{k}\sigma} \hat{b}_{2\boldsymbol{k}\sigma} + \hat{b}^{\dagger}_{2\boldsymbol{k}\sigma} \hat{b}_{1\boldsymbol{k}\sigma}] + \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} [U_a \hat{a}^{\dagger}_{1\boldsymbol{k}\sigma} \hat{a}_{1\boldsymbol{k}\sigma} \langle \hat{n}_{1a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle + U_b \hat{b}^{\dagger}_{1\boldsymbol{k}\sigma} \hat{b}_{1\boldsymbol{k}\sigma} \langle \hat{n}_{1b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle], \end{aligned} \tag{4.88}$$

com $m = 1, 2$, onde os operadores $\hat{a}^{\dagger}_{1\boldsymbol{k}\sigma}, \hat{a}_{1\boldsymbol{k}\sigma}$, $\hat{a}^{\dagger}_{2\boldsymbol{k}\sigma}, \hat{a}_{2\boldsymbol{k}\sigma}$ e $\hat{b}^{\dagger}_{1\boldsymbol{k}\sigma}, \hat{b}_{1\boldsymbol{k}\sigma}$, $\hat{b}^{\dagger}_{2\boldsymbol{k}\sigma}, \hat{b}_{2\boldsymbol{k}\sigma}$ criam e destroem um elétron com spin σ e momento k nas sub-redes A_1, A_2 e B_1, B_2 no espaço recíproco, respectivamente. A forma matricial equivalente de (4.88) é dada por,

$$\hat{H} = \sum_{\boldsymbol{k}\sigma} (\hat{a}^{\dagger}_{1\boldsymbol{k}\sigma}, \hat{b}^{\dagger}_{1\boldsymbol{k}\sigma}, \hat{a}^{\dagger}_{2\boldsymbol{k}\sigma}, \hat{b}^{\dagger}_{2\boldsymbol{k}\sigma}) \begin{pmatrix} U_a \langle \hat{n}_{1a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle & -t_1 \Phi_{\boldsymbol{k}} & t_{\perp a} & 0 \\ -t_1 \Phi^{*}_{\boldsymbol{k}} & U_b \langle \hat{n}_{1b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle & 0 & t_{\perp b} \\ t_{\perp a} & 0 & 0 & -t_2 \Phi_{\boldsymbol{k}} \\ 0 & t_{\perp b} & -t_2 \Phi^{*}_{\boldsymbol{k}} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_{1\boldsymbol{k}\sigma} \\ \hat{b}_{1\boldsymbol{k}\sigma} \\ \hat{a}_{2\boldsymbol{k}\sigma} \\ \hat{b}_{2\boldsymbol{k}\sigma} \end{pmatrix}. \tag{4.89}$$

Os autovalores de energia do sistema são obtidos da matriz equivalente

$$M_{\boldsymbol{k}\sigma} = \begin{pmatrix} U_a \langle \hat{n}_{1a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle & -t_1 \Phi_{\boldsymbol{k}} & t_{\perp a} & 0 \\ -t_1 \Phi^{*}_{\boldsymbol{k}} & U_b \langle \hat{n}_{1b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle & 0 & t_{\perp b} \\ t_{\perp a} & 0 & 0 & -t_2 \Phi_{\boldsymbol{k}} \\ 0 & t_{\perp b} & -t_2 \Phi^{*}_{\boldsymbol{k}} & 0 \end{pmatrix}. \tag{4.90}$$

Lembrando que o número de autoenergias e o grau da equação secular correspondem à ordem da matriz $M_{\boldsymbol{k}\sigma}$, deve-se ter quatro autovalores de energia, uma vez que a equação

secular

$$det[\varepsilon_{\boldsymbol{k}\sigma} I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}] = 0, \tag{4.91}$$

é de 4º grau. Assim,

$$\begin{aligned} det[\varepsilon_{\boldsymbol{k}\sigma} I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}] = \{[\varepsilon_{\boldsymbol{k}\sigma} - U_a \langle \hat{n}_{1a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle][\varepsilon_{\boldsymbol{k}\sigma} - U_b \langle \hat{n}_{1b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle] - t_1^2 |\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2\}(\varepsilon_{\boldsymbol{k}\sigma}^2 - t_2^2 |\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2) \\ -\varepsilon_{\boldsymbol{k}\sigma}\{[\varepsilon_{\boldsymbol{k}\sigma} - U_a \langle \hat{n}_{1a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle] t_{\perp b}^2 + [\varepsilon_{\boldsymbol{k}\sigma} - U_b \langle \hat{n}_{1b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle] t_{\perp a}^2\} + t_{\perp a}^2 t_{\perp b}^2 - 2t_1 t_2 |\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2 t_{\perp a} t_{\perp b}, \end{aligned} \tag{4.92}$$

A equação (4.91) será resolvida numericamente e os números de ocupação $\langle \hat{n}_{1a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle$ e $\langle \hat{n}_{1b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle$ serão determinados autoconsistentemente usando as funções de Green conjugadas com o método da equação do movimento de Heisenberg.

4.3.1 Funções de Green e equação do movimento

Considerando as mesmas premissas da seção 3.7, define-se as seguintes funções retardadas de Green diagonais no números quânticos $\boldsymbol{k}$ e σ:

$$G^R(\hat{a}_m \boldsymbol{k}\sigma, t - t') = -i\theta(t - t') \langle \{\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^\dagger_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t')\} \rangle \tag{4.93}$$

$$G^R(\hat{b}_m \boldsymbol{k}\sigma, t - t') = -i\theta(t - t') \langle \{\hat{b}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{b}^\dagger_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t')\} \rangle , \tag{4.94}$$

onde $m = 1, 2$ e $G^R(\hat{a}_m \boldsymbol{k}\sigma, t - t')$, $G^R(\hat{b}_m \boldsymbol{k}\sigma, t - t')$ descrevem a propagação de um elétron nas sub-redes $A_1[A_2]$ e $B_1[B_2]$, respectivamente. Para determinarmos os números de ocupação $\langle \hat{n}_{1a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle$ e $\langle \hat{n}_{1b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \rangle$ necessita-se apenas de $G^R(\hat{a}_1 \boldsymbol{k}\sigma, t - t')$ e $G^R(\hat{b}_1 \boldsymbol{k}\sigma, t - t')$. Entretanto, afim de verificarmos os resultados apresentados no apêndice D, também determina-se $G^R(\hat{a}_2 \boldsymbol{k}\sigma, t - t')$ e $G^R(\hat{b}_2 \boldsymbol{k}\sigma, t - t')$.

A equação de movimento para (4.93) é,

$$i\frac{\partial}{\partial t} G^R(\hat{a}_m \boldsymbol{k}\sigma, t - t') = \delta(t - t') \langle \{\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^\dagger_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t')\} \rangle - i\theta(t - t') \langle \{i\frac{\partial}{\partial t}\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^\dagger_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t')\} \rangle . \tag{4.95}$$

A equação de movimento de Heisenberg para o operador $\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t)$, no sistema de unidades atômicas, considerando o Hamiltoniano (4.88), é dada por,

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t) = -[\hat{H}, \hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}](t). \tag{4.96}$$

$$
\begin{aligned}
i\frac{\partial}{\partial t}\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t) = \sum_{m',\boldsymbol{k}',\sigma'} t_{m'}\{\Phi_{\boldsymbol{k}'}[\hat{a}^{\dagger}_{m'\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{b}_{m'\boldsymbol{k}'\sigma'},\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}](t) + \Phi^{*}_{\boldsymbol{k}'}[\hat{b}^{\dagger}_{m'\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{a}_{m'\boldsymbol{k}'\sigma'},\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}](t)\} \\
-t_{\perp a}\sum_{\boldsymbol{k}'\sigma'}\{[\hat{a}^{\dagger}_{1\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{a}_{2\boldsymbol{k}'\sigma'},\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}](t) + [\hat{a}^{\dagger}_{2\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{a}_{1\boldsymbol{k}'\sigma'},\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}](t)\} \\
-t_{\perp b}\sum_{\boldsymbol{k}'\sigma'}\{[\hat{b}^{\dagger}_{1\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{b}_{2\boldsymbol{k}'\sigma'},\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}](t) + [\hat{b}^{\dagger}_{2\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{b}_{1\boldsymbol{k}'\sigma'},\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}](t)\} \\
-\sum_{\boldsymbol{k}',\sigma'}\{U_a\langle\hat{n}_{1a\boldsymbol{k}'\bar{\sigma}}\rangle[\hat{a}^{\dagger}_{1\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{a}_{1\boldsymbol{k}'\sigma'},\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}](t) + U_b\langle\hat{n}_{1b\boldsymbol{k}'\bar{\sigma}}\rangle[\hat{b}^{\dagger}_{1\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{b}_{1\boldsymbol{k}'\sigma'},\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}](t)\}.
\end{aligned}
\tag{4.97}
$$

A álgebra de operadores fermiônicos fornece,

$$[\hat{a}^{\dagger}_{m'\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{b}_{m'\boldsymbol{k}'\sigma'},\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}] = -\delta_{mm'}\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}\delta_{\sigma\sigma'}\hat{b}_{m'\boldsymbol{k}'\sigma'}, \quad [\hat{b}^{\dagger}_{m'\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{a}_{m'\boldsymbol{k}'\sigma'},\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}] = 0 \tag{4.98}$$

$$[\hat{a}^{\dagger}_{1\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{a}_{2\boldsymbol{k}'\sigma'},\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}] = -\delta_{m1}\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}\delta_{\sigma\sigma'}\hat{a}_{2\boldsymbol{k}'\sigma'}, \quad [\hat{b}^{\dagger}_{1\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{b}_{2\boldsymbol{k}'\sigma'},\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}] = 0 \tag{4.99}$$

$$[\hat{a}^{\dagger}_{2\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{a}_{1\boldsymbol{k}'\sigma'},\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}] = -\delta_{m2}\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}\delta_{\sigma\sigma'}\hat{a}_{1\boldsymbol{k}'\sigma'}, \quad [\hat{b}^{\dagger}_{2\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{b}_{1\boldsymbol{k}'\sigma'},\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}] = 0 \tag{4.100}$$

$$[\hat{a}^{\dagger}_{1\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{a}_{1\boldsymbol{k}'\sigma'},\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}] = -\delta_{m1}\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}\delta_{\sigma\sigma'}\hat{a}_{1\boldsymbol{k}'\sigma'}, \quad [\hat{b}^{\dagger}_{1\boldsymbol{k}'\sigma'}\hat{b}_{1\boldsymbol{k}'\sigma'},\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}] = 0. \tag{4.101}$$

Assim, (4.97) assume a forma,

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t) = -t_m\Phi_{\boldsymbol{k}}\hat{b}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t) + t_{\perp a}[\delta_{m1}\hat{a}_{2\boldsymbol{k}\sigma}(t) + \delta_{m2}\hat{a}_{1\boldsymbol{k}\sigma}(t)] + U_a\langle\hat{n}_{1a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle\,\delta_{m1}\hat{a}_{1\boldsymbol{k}\sigma}(t) \tag{4.102}$$

Reescrevendo (4.95) com base em (4.102), obtém-se,

$$
\begin{aligned}
i\frac{\partial}{\partial t}G^{R}(\hat{a}_m\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = \delta(t-t') + i\theta(t-t')t_m\Phi_{\boldsymbol{k}}\langle\{\hat{b}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t),\hat{a}^{\dagger}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\rangle \\
-i\theta(t-t')t_{\perp a}\langle\{(\delta_{m1}\hat{a}_{2\boldsymbol{k}\sigma}(t) + \delta_{m2}\hat{a}_{1\boldsymbol{k}\sigma}(t)),\hat{a}^{\dagger}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\rangle \\
-i\theta(t-t')U_a\langle\hat{n}_{1a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle\,\delta_{m1}\langle\{\hat{a}_{1\boldsymbol{k}\sigma}(t),\hat{a}^{\dagger}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\rangle\,.
\end{aligned}
\tag{4.103}
$$

Similarmente, mostra-se que,

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{b}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t) = -t_m\Phi^{*}_{\boldsymbol{k}}\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t) + t_{\perp b}[\delta_{m1}\hat{b}_{2\boldsymbol{k}\sigma}(t) + \delta_{m2}\hat{b}_{1\boldsymbol{k}\sigma}(t)] + U_b\langle\hat{n}_{1b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle\,\delta_{m1}\hat{b}_{1\boldsymbol{k}\sigma}(t), \tag{4.104}$$

e por consequência,

$$
\begin{aligned}
i\frac{\partial}{\partial t}G^{R}(\hat{b}_m\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = \delta(t-t') + i\theta(t-t')t_m\Phi^{*}_{\boldsymbol{k}}\langle\{\hat{a}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t),\hat{b}^{\dagger}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\rangle \\
-i\theta(t-t')t_{\perp b}\langle\{(\delta_{m1}\hat{b}_{2\boldsymbol{k}\sigma}(t) + \delta_{m2}\hat{b}_{1\boldsymbol{k}\sigma}(t)),\hat{b}^{\dagger}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\rangle \\
-i\theta(t-t')U_b\langle\hat{n}_{1b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle\,\delta_{m1}\langle\{\hat{b}_{1\boldsymbol{k}\sigma}(t),\hat{b}^{\dagger}_{m\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\rangle
\end{aligned}
\tag{4.105}
$$

Explicitando (4.103) e (4.105) para $m = 1, 2$, tem-se,

$$\begin{aligned}\left[i\frac{\partial}{\partial t} - U_a \langle \hat{n}_{1a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle\right] G^R(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = \delta(t-t') - t_1\Phi_{\boldsymbol{k}} G^R(\hat{b}_1\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma, t-t') \\ + t_{\perp a} G^R(\hat{a}_2\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma, t-t')\end{aligned} \tag{4.106}$$

$$\begin{aligned}\left[i\frac{\partial}{\partial t} - U_b \langle \hat{n}_{1b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle\right] G^R(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = \delta(t-t') - t_1\Phi^*_{\boldsymbol{k}} G^R(\hat{a}_1\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma, t-t') \\ + t_{\perp b} G^R(\hat{b}_2\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma, t-t')\end{aligned} \tag{4.107}$$

$$i\frac{\partial}{\partial t} G^R(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = \delta(t-t') - t_2\Phi_{\boldsymbol{k}} G^R(\hat{b}_2\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma, t-t') + t_{\perp a} G^R(\hat{a}_1\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma, t-t') \tag{4.108}$$

$$i\frac{\partial}{\partial t} G^R(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = \delta(t-t') - t_2\Phi^*_{\boldsymbol{k}} G^R(\hat{a}_2\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma, t-t') + t_{\perp b} G^R(\hat{b}_1\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma, t-t'), \tag{4.109}$$

onde,

$$G^R(\hat{b}_1\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = -i\theta(t-t')\langle\{\hat{b}_{1\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^\dagger_{1\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\rangle \tag{4.110}$$

$$G^R(\hat{a}_2\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = -i\theta(t-t')\langle\{\hat{a}_{2\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^\dagger_{1\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\rangle \tag{4.111}$$

$$G^R(\hat{a}_1\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = -i\theta(t-t')\langle\{\hat{a}_{1\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{b}^\dagger_{1\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\rangle \tag{4.112}$$

$$G^R(\hat{b}_2\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = -i\theta(t-t')\langle\{\hat{b}_{2\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{b}^\dagger_{1\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\rangle \tag{4.113}$$

$$G^R(\hat{b}_2\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = -i\theta(t-t')\langle\{\hat{b}_{2\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^\dagger_{2\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\rangle \tag{4.114}$$

$$G^R(\hat{a}_1\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = -i\theta(t-t')\langle\{\hat{a}_{1\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{a}^\dagger_{2\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\rangle \tag{4.115}$$

$$G^R(\hat{a}_2\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = -i\theta(t-t')\langle\{\hat{a}_{2\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{b}^\dagger_{2\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\rangle \tag{4.116}$$

$$G^R(\hat{b}_1\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma, t-t') = -i\theta(t-t')\langle\{\hat{b}_{1\boldsymbol{k}\sigma}(t), \hat{b}^\dagger_{2\boldsymbol{k}\sigma}(t')\}\rangle\,. \tag{4.117}$$

Aplicando o método da equação de movimento para (4.110-4.117), considerando as transformadas de Fourier (4.47) e,

$$G^R(\hat{f}\boldsymbol{k}\sigma, \tau) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i(\omega+i\eta)\tau} G^R(\hat{f}\boldsymbol{k}\sigma, \omega), \tag{4.118}$$

onde $\hat{f}$ é um operador genérico, chega-se aos seguintes sistemas de equações algébricas,

$$\begin{aligned}[\omega + i\eta - U_a\langle\hat{n}_{1a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle] G^R(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma, \omega) &= 1 - t_1\Phi_{\boldsymbol{k}} G^R(\hat{b}_1\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma, \omega) + t_{\perp a} G^R(\hat{a}_2\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma, \omega) \\ [\omega + i\eta - U_b\langle\hat{n}_{1b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle] G^R(\hat{b}_1\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma, \omega) &= -t_1\Phi^*_{\boldsymbol{k}} G^R(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma, \omega) + t_{\perp b} G^R(\hat{b}_2\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma, \omega) \\ (\omega + i\eta) G^R(\hat{b}_2\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma, \omega) &= -t_2\Phi^*_{\boldsymbol{k}} G^R(\hat{a}_2\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma, \omega) + t_{\perp b} G^R(\hat{b}_1\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma, \omega) \\ (\omega + i\eta) G^R(\hat{a}_2\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma, \omega) &= -t_2\Phi_{\boldsymbol{k}} G^R(\hat{b}_2\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma, \omega) + t_{\perp a} G^R(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma, \omega)\end{aligned} \tag{4.119}$$

$$
\begin{aligned}
\left[\omega+i\eta-U_b\left\langle\hat{n}_{1b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle\right]G^R(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= 1-t_1\Phi^*_{\boldsymbol{k}}G^R(\hat{a}_1\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega)+t_{\perp b}G^R(\hat{b}_2\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\\
\left[\omega+i\eta-U_a\left\langle\hat{n}_{1a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle\right]G^R(\hat{a}_1\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= -t_1\Phi_{\boldsymbol{k}}G^R(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega)+t_{\perp a}G^R(\hat{a}_2\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\\
(\omega+i\eta)G^R(\hat{a}_2\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= -t_2\Phi_{\boldsymbol{k}}G^R(\hat{b}_2\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega)+t_{\perp a}G^R(\hat{a}_1\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\\
(\omega+i\eta)G^R(\hat{b}_2\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= -t_2\Phi^*_{\boldsymbol{k}}G^R(\hat{a}_2\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega)+t_{\perp b}G^R(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega)
\end{aligned}
\tag{4.120}
$$

$$
\begin{aligned}
(\omega+i\eta)G^R(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= 1-t_2\Phi_{\boldsymbol{k}}G^R(\hat{b}_2\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)+t_{\perp a}G^R(\hat{a}_1\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\\
(\omega+i\eta)G^R(\hat{b}_2\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= -t_2\Phi^*_{\boldsymbol{k}}G^R(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)+t_{\perp b}G^R(\hat{b}_1\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\\
\left[\omega+i\eta-U_b\left\langle\hat{n}_{1b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle\right]G^R(\hat{b}_1\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= -t_1\Phi^*_{\boldsymbol{k}}G^R(\hat{a}_1\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)+t_{\perp b}G^R(\hat{b}_2\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\\
\left[\omega+i\eta-U_a\left\langle\hat{n}_{1a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle\right]G^R(\hat{a}_1\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= -t_1\Phi_{\boldsymbol{k}}G^R(\hat{b}_1\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)+t_{\perp a}G^R(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)
\end{aligned}
\tag{4.121}
$$

$$
\begin{aligned}
(\omega+i\eta)G^R(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= 1-t_2\Phi^*_{\boldsymbol{k}}G^R(\hat{a}_2\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)+t_{\perp b}G^R(\hat{b}_1\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\\
(\omega+i\eta)G^R(\hat{a}_2\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= -t_2\Phi_{\boldsymbol{k}}G^R(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)+t_{\perp a}G^R(\hat{a}_1\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\\
\left[\omega+i\eta-U_a\left\langle\hat{n}_{1a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle\right]G^R(\hat{a}_1\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= -t_1\Phi_{\boldsymbol{k}}G^R(\hat{b}_1\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)+t_{\perp a}G^R(\hat{a}_2\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\\
\left[\omega+i\eta-U_b\left\langle\hat{n}_{1b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle\right]G^R(\hat{b}_1\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= -t_1\Phi^*_{\boldsymbol{k}}G^R(\hat{a}_1\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)+t_{\perp b}G^R(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)
\end{aligned}
\tag{4.122}
$$

Os sistemas (4.119) e (4.120) fornecem:

$$
\begin{aligned}
G^R(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) \;=\; \Bigg[\omega_a+i\eta-\frac{T_1^2}{\omega_b+i\eta-\dfrac{t_{\perp b}^2}{\omega+i\eta-\dfrac{T_2^2}{\omega+i\eta}}}-\frac{t_{\perp a}^2}{\omega+i\eta-\dfrac{T_2^2}{\omega+i\eta-\dfrac{t_{\perp b}^2}{\omega_b+i\eta}}}\\
-\frac{t_1t_2|\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2t_{\perp a}t_{\perp b}}{\left(\omega_b+i\eta-\dfrac{t_{\perp b}^2}{\omega+i\eta-\dfrac{T_2^2}{\omega+i\eta}}\right)\left(\omega+i\eta-\dfrac{T_2^2}{\omega+i\eta}\right)(\omega+i\eta)}\\
-\frac{t_1t_2|\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2t_{\perp a}t_{\perp b}}{\left(\omega+i\eta-\dfrac{T_2^2}{\omega+i\eta-\dfrac{t_{\perp b}^2}{\omega_b+i\eta}}\right)\left(\omega+i\eta-\dfrac{t_{\perp b}^2}{\omega_b+i\eta}\right)(\omega_b+i\eta)}\Bigg]^{-1}
\end{aligned}
\tag{4.123}
$$

$$G^R(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \left[\omega_b + i\eta - \frac{T_1^2}{\omega_a+i\eta-\dfrac{t_{\perp a}^2}{\omega+i\eta-\dfrac{T_2^2}{\omega+i\eta}}} - \frac{t_{\perp b}^2}{\omega+i\eta-\dfrac{T_2^2}{\omega+i\eta-\dfrac{t_{\perp a}^2}{\omega_a+i\eta}}} - \frac{t_1t_2|\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2t_{\perp a}t_{\perp b}}{\left(\omega_a+i\eta-\dfrac{t_{\perp a}^2}{\omega+i\eta-\dfrac{T_2^2}{\omega+i\eta}}\right).\left(\omega+i\eta-\dfrac{T_2^2}{\omega+i\eta}\right).(\omega+i\eta)} - \frac{t_1t_2|\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2t_{\perp a}t_{\perp b}}{\left(\omega+i\eta-\dfrac{T_2^2}{\omega+i\eta-\dfrac{t_{\perp a}^2}{\omega_a+i\eta}}\right).\left(\omega+i\eta-\dfrac{t_{\perp a}^2}{\omega_a+i\eta}\right).(\omega_a+i\eta)}\right]^{-1}. \quad (4.124)$$

Por outro lado, das equações (4.121) e (4.122) resultam:

$$G^R(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \left[\omega + i\eta - \frac{T_2^2}{\omega+i\eta-\dfrac{t_{\perp b}^2}{\omega_b+i\eta-\dfrac{T_1^2}{\omega_a+i\eta}}} - \frac{t_{\perp a}^2}{\omega_a+i\eta-\dfrac{T_1^2}{\omega_b+i\eta-\dfrac{t_{\perp b}^2}{\omega+i\eta}}} - \frac{t_1t_2|\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2t_{\perp a}t_{\perp b}}{\left(\omega+i\eta-\dfrac{t_{\perp b}^2}{\omega_b+i\eta-\dfrac{T_1^2}{\omega_a+i\eta}}\right)\left(\omega_b+i\eta-\dfrac{T_1^2}{\omega_a+i\eta}\right)(\omega_a+i\eta)} - \frac{t_1t_2|\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2t_{\perp a}t_{\perp b}}{\left(\omega_a+i\eta-\dfrac{T_1^2}{\omega_b+i\eta-\dfrac{t_{\perp b}^2}{\omega+i\eta}}\right)\left(\omega_b+i\eta-\dfrac{t_{\perp b}^2}{\omega+i\eta}\right)(\omega+i\eta)}\right]^{-1} \quad (4.125)$$

$$G^R(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \left[\omega+i\eta-\frac{T_2^2}{\omega+i\eta-\frac{t_{\perp a}^2}{\omega_a+i\eta-\frac{T_1^2}{\omega_b+i\eta}}}-\frac{t_{\perp b}^2}{\omega_b+i\eta-\frac{T_1^2}{\omega_a+i\eta-\frac{t_{\perp a}^2}{\omega+i\eta}}}-\frac{t_1t_2|\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2t_{\perp a}t_{\perp b}}{\left(\omega+i\eta-\frac{t_{\perp a}^2}{\omega_a+i\eta-\frac{T_1^2}{\omega_b+i\eta}}\right)\left(\omega_a+i\eta-\frac{T_1^2}{\omega_b+i\eta}\right)(\omega_b+i\eta)}-\frac{t_1t_2|\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2t_{\perp a}t_{\perp b}}{\left(\omega_b+i\eta-\frac{T_1^2}{\omega_a+i\eta-\frac{t_{\perp a}^2}{\omega+i\eta}}\right)\left(\omega_a+i\eta-\frac{t_{\perp a}^2}{\omega+i\eta}\right)(\omega+i\eta)}\right]^{-1}, \quad (4.126)$$

onde se definiu, por conveniência, $T_1 = t_1|\Phi_{\boldsymbol{k}}|$, $T_2 = t_2|\Phi_{\boldsymbol{k}}|$, $\omega_a = \omega - U_a\langle\hat{n}_{1a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle$ e $\omega_b = \omega - U_b\langle\hat{n}_{1b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle$.

4.3.2 Funções espectrais e números de ocupação

Com o devido tratamento algébrico, escreve-se (4.123), (4.124), (4.125), e (4.126) na forma:

$$G^R(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{[\omega_b(\omega^2-T_2^2)-\omega t_{\perp b}^2]+i\eta[2\omega\omega_b+(\omega^2-T_2^2)-t_{\perp b}^2]}{\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)} \quad (4.127)$$

$$G^R(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{[\omega_a(\omega^2-T_2^2)-\omega t_{\perp a}^2]+i\eta[2\omega\omega_a+(\omega^2-T_2^2)-t_{\perp a}^2]}{\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)} \quad (4.128)$$

$$G^R(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{[\omega(\omega_a\omega_b-T_1^2)-\omega_a t_{\perp b}^2]+i\eta[\omega(\omega_a+\omega_b)+(\omega_a\omega_b-T_1^2)-t_{\perp b}^2]}{\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)} \quad (4.129)$$

$$G^R(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{[\omega(\omega_a\omega_b-T_1^2)-\omega_b t_{\perp a}^2]+i\eta[\omega(\omega_a+\omega_b)+(\omega_a\omega_b-T_1^2)-t_{\perp a}^2]}{\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)} \quad (4.130)$$

onde definiu-se,

$$\begin{aligned}\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = {} & [(\omega_a\omega_b-T_1^2)(\omega^2-T_2^2)-\omega(\omega_a t_{\perp b}^2+\omega_b t_{\perp a}^2)+t_{\perp a}^2t_{\perp b}^2-2T_1T_2t_{\perp a}t_{\perp b}] \\ & +i\eta[(\omega_a+\omega_b)(\omega^2-T_2^2)+2\omega(\omega_a\omega_b-T_1^2)-(\omega+\omega_a)t_{\perp b}^2-(\omega+\omega_b)t_{\perp a}^2]\end{aligned} \quad (4.131)$$

Por analogia à forma (3.113), extrae-se,

$$\begin{aligned}
\Lambda_1(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= \omega_b(\omega^2 - T_2^2) - \omega t_{\perp b}^2 \\
\Lambda_2(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= 2\omega\omega_b + (\omega^2 - T_2^2) - t_{\perp b}^2 \\
\Lambda_3(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= (\omega_a\omega_b - T_1^2)(\omega^2 - T_2^2) - \omega(\omega_a t_{\perp b}^2 + \omega_b t_{\perp a}^2) + t_{\perp a}^2 t_{\perp b}^2 - 2T_1T_2t_{\perp a}t_{\perp b} \\
\Lambda_4(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= (\omega_a + \omega_b)(\omega^2 - T_2^2) + 2\omega(\omega_a\omega_b - T_1^2) - (\omega + \omega_a)t_{\perp b}^2 - (\omega + \omega_b)t_{\perp a}^2
\end{aligned} \tag{4.132}$$

$$\begin{aligned}
\Lambda_1(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= \omega_a(\omega^2 - T_2^2) - \omega t_{\perp a}^2 \\
\Lambda_2(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= 2\omega\omega_a + (\omega^2 - T_2^2) - t_{\perp a}^2 \\
\Lambda_3(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= (\omega_a\omega_b - T_1^2)(\omega^2 - T_2^2) - \omega(\omega_a t_{\perp b}^2 + \omega_b t_{\perp a}^2) + t_{\perp a}^2 t_{\perp b}^2 - 2T_1T_2t_{\perp a}t_{\perp b} \\
\Lambda_4(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= (\omega_a + \omega_b)(\omega^2 - T_2^2) + 2\omega(\omega_a\omega_b - T_1^2) - (\omega + \omega_a)t_{\perp b}^2 - (\omega + \omega_b)t_{\perp a}^2
\end{aligned} \tag{4.133}$$

$$\begin{aligned}
\Lambda_1(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= \omega(\omega_a\omega_b - T_1^2) - \omega_a t_{\perp b}^2 \\
\Lambda_2(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= \omega(\omega_a + \omega_b) + (\omega_a\omega_b - T_1^2) - t_{\perp b}^2 \\
\Lambda_3(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= (\omega_a\omega_b - T_1^2)(\omega^2 - T_2^2) - \omega(\omega_a t_{\perp b}^2 + \omega_b t_{\perp a}^2) + t_{\perp a}^2 t_{\perp b}^2 - 2T_1T_2t_{\perp a}t_{\perp b} \\
\Lambda_4(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= (\omega_a + \omega_b)(\omega^2 - T_2^2) + 2\omega(\omega_a\omega_b - T_1^2) - (\omega + \omega_a)t_{\perp b}^2 - (\omega + \omega_b)t_{\perp a}^2
\end{aligned} \tag{4.134}$$

$$\begin{aligned}
\Lambda_1(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= \omega(\omega_a\omega_b - T_1^2) - \omega_b t_{\perp a}^2 \\
\Lambda_2(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= \omega(\omega_a + \omega_b) + (\omega_a\omega_b - T_1^2) - t_{\perp a}^2 \\
\Lambda_3(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= (\omega_a\omega_b - T_1^2)(\omega^2 - T_2^2) - \omega(\omega_a t_{\perp b}^2 + \omega_b t_{\perp a}^2) + t_{\perp a}^2 t_{\perp b}^2 - 2T_1T_2t_{\perp a}t_{\perp b} \\
\Lambda_4(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= (\omega_a + \omega_b)(\omega^2 - T_2^2) + 2\omega(\omega_a\omega_b - T_1^2) - (\omega + \omega_a)t_{\perp b}^2 - (\omega + \omega_b)t_{\perp a}^2
\end{aligned} \tag{4.135}$$

Das equações acima, verifica-se que:

$$\Lambda_2(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{d}{d\omega}\left[\Lambda_1(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\right] \quad \text{e} \quad \Lambda_4(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{d}{d\omega}\left[\Lambda_3(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\right]. \tag{4.136}$$

$$\Lambda_2(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{d}{d\omega}\left[\Lambda_1(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\right] \quad \text{e} \quad \Lambda_4(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{d}{d\omega}\left[\Lambda_3(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\right]. \tag{4.137}$$

$$\Lambda_2(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{d}{d\omega}\left[\Lambda_1(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\right] \quad \text{e} \quad \Lambda_4(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{d}{d\omega}\left[\Lambda_3(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\right]. \tag{4.138}$$

$$\Lambda_2(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{d}{d\omega}\left[\Lambda_1(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\right] \quad \text{e} \quad \Lambda_4(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{d}{d\omega}\left[\Lambda_3(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\right]. \tag{4.139}$$

A partir das relações (4.136-4.139), para verificar que (4.127-4.130) satisfazem ao Teorema 1, falta apenas mostrar que $\Lambda_4(\hat{p}\boldsymbol{k}\sigma,\omega_l) \neq 0$, onde ω_l são as raízes das função $\Lambda_3(\hat{p}\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = 0$. Entretanto, $\Lambda_3(\hat{p}\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = 0$ é uma equação do 4^{o} grau, sendo possível apenas resolvê-la numericamente.

Usando o mesmo procedimento utilizado anteriormente, verifica-se que as funções retardadas (4.127), (4.128), (4.129) e (4.130) satisfazem ao Teorema 1 exceto para $\omega_l = \omega_{\Lambda \boldsymbol{k}\sigma}$, onde $\omega_{\Lambda \boldsymbol{k}\sigma}$ são as raízes de $\Lambda_4(\hat{p}\boldsymbol{k}\sigma, \omega) = 0$. Assim, com base em (3.117), escreve-se as funções espectrais associadas a cada função retardada, como

$$A(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = 2\pi\sum_l\left[\frac{\omega_b(\omega_l^2-T_2^2)-\omega_l t_{\perp b}^2}{(\omega_a+\omega_b)(\omega_l^2-T_2^2)+2\omega_l(\omega_a\omega_b-T_1^2)-(\omega_l+\omega_a)t_{\perp b}^2-(\omega_l+\omega_b)t_{\perp a}^2}\right]; \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}. \tag{4.140}$$

$$A(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = 2\pi\sum_l\left[\frac{\omega_a(\omega_l^2-T_2^2)-\omega_l t_{\perp a}^2}{(\omega_a+\omega_b)(\omega_l^2-T_2^2)+2\omega_l(\omega_a\omega_b-T_1^2)-(\omega_l+\omega_a)t_{\perp b}^2-(\omega_l+\omega_b)t_{\perp a}^2}\right]; \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}. \tag{4.141}$$

$$A(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = 2\pi\sum_l\left[\frac{\omega_l(\omega_a\omega_b-T_1^2)-\omega_a t_{\perp b}^2}{(\omega_a+\omega_b)(\omega_l^2-T_2^2)+2\omega_l(\omega_a\omega_b-T_1^2)-(\omega_l+\omega_a)t_{\perp b}^2-(\omega_l+\omega_b)t_{\perp a}^2}\right]; \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}. \tag{4.142}$$

$$A(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = 2\pi\sum_l\left[\frac{\omega_l(\omega_a\omega_b-T_1^2)-\omega_b t_{\perp a}^2}{(\omega_a+\omega_b)(\omega_l^2-T_2^2)+2\omega_l(\omega_a\omega_b-T_1^2)-(\omega_l+\omega_a)t_{\perp b}^2-(\omega_l+\omega_b)t_{\perp a}^2}\right]; \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}. \tag{4.143}$$

Os números de ocupação, com base em (3.118) ficam determinados por

$$\langle\hat{n}_{1a\boldsymbol{k}\sigma}\rangle = \sum_l n_F(\omega_l-\mu)\left[\frac{\omega_b(\omega_l^2-T_2^2)-\omega_l t_{\perp b}^2}{(\omega_a+\omega_b)(\omega_l^2-T_2^2)+2\omega_l(\omega_a\omega_b-T_1^2)-(\omega_l+\omega_a)t_{\perp b}^2-(\omega_l+\omega_b)t_{\perp a}^2}\right]; \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}. \tag{4.144}$$

$$\langle\hat{n}_{1b\boldsymbol{k}\sigma}\rangle = \sum_l n_F(\omega_l-\mu)\left[\frac{\omega_a(\omega_l^2-T_2^2)-\omega_l t_{\perp a}^2}{(\omega_a+\omega_b)(\omega_l^2-T_2^2)+2\omega_l(\omega_a\omega_b-T_1^2)-(\omega_l+\omega_a)t_{\perp b}^2-(\omega_l+\omega_b)t_{\perp a}^2}\right]; \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}. \tag{4.145}$$

$$\langle\hat{n}_{2a\boldsymbol{k}\sigma}\rangle = \sum_l n_F(\omega_l-\mu)\left[\frac{\omega_l(\omega_a\omega_b-T_1^2)-\omega_a t_{\perp b}^2}{(\omega_a+\omega_b)(\omega_l^2-T_2^2)+2\omega_l(\omega_a\omega_b-T_1^2)-(\omega_l+\omega_a)t_{\perp b}^2-(\omega_l+\omega_b)t_{\perp a}^2}\right]; \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}. \tag{4.146}$$

$$\langle\hat{n}_{2b\boldsymbol{k}\sigma}\rangle = \sum_l n_F(\omega_l-\mu)\left[\frac{\omega_l(\omega_a\omega_b-T_1^2)-\omega_b t_{\perp a}^2}{(\omega_a+\omega_b)(\omega_l^2-T_2^2)+2\omega_l(\omega_a\omega_b-T_1^2)-(\omega_l+\omega_a)t_{\perp b}^2-(\omega_l+\omega_b)t_{\perp a}^2}\right]; \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}. \tag{4.147}$$

4.3.3 Resultados

Uma vez que a não homogeneidade da interação de Hubbard, isto é, $U_a \neq U_b$, induz à quebra de simetria elétron-buraco na relação de dispersão do substrato, investiga-se nesta seção se este efeito é capaz de induzir uma abertura de gap na relação de dispersão do grafeno, quando este é depositado sobre o substrato, cujo modelo de Hamiltoniano foi apresentado na seção 4.2. Em todos os casos analisados, adota-se $a = 1.42$Å, $t_1 = t_2 = 2,97$ eV e $t_{\perp a} = t_{\perp b} = 0,5t_1$. Para efeitos de comparação, apresenta-se na figura 4.11 o caso homogêneo na interação de Hubbard, com $U_a = U_b = 0$ eV.

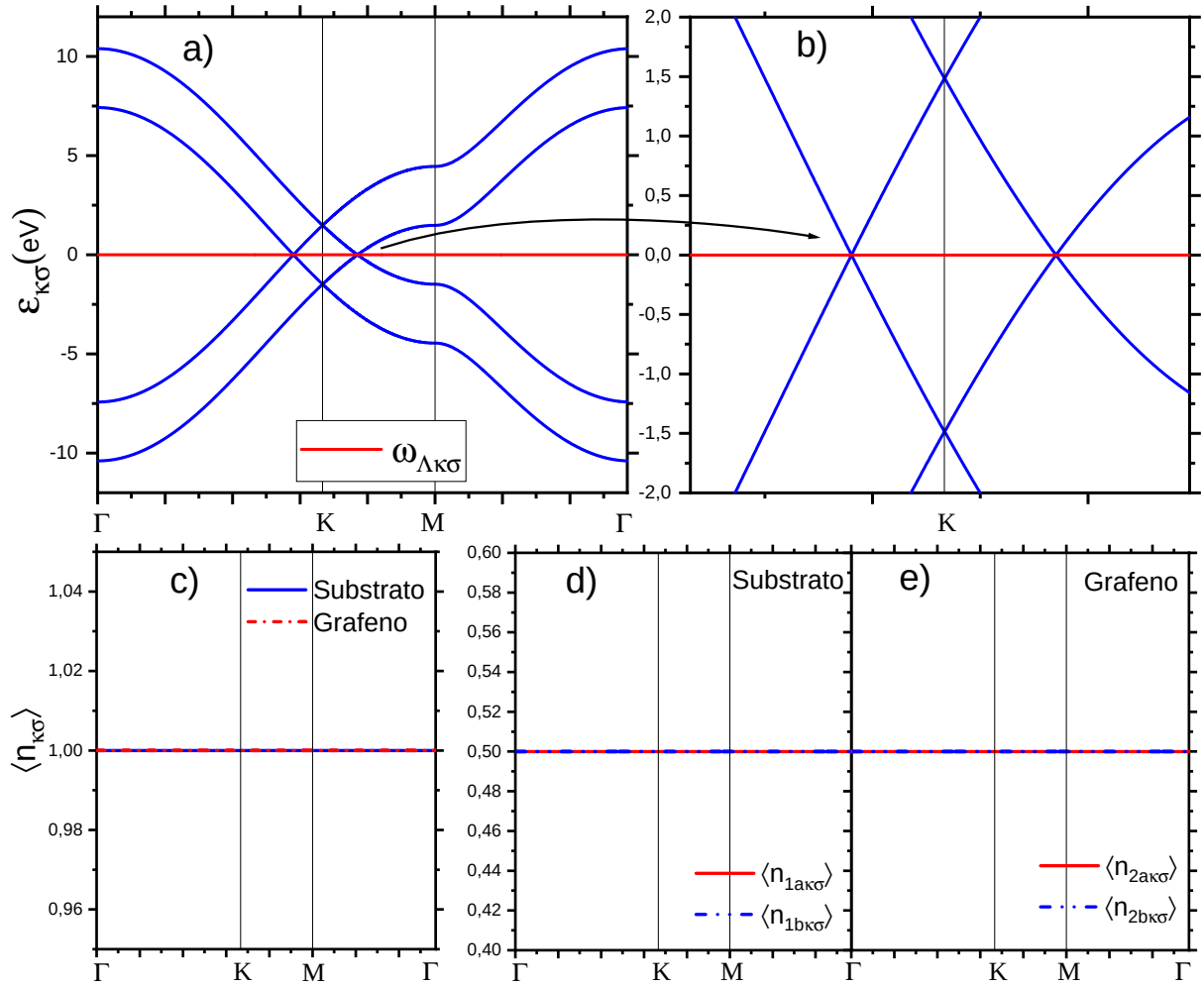


Figura 4.11 - Resultados para a bicamada composta por grafeno depositado sobre um substrato que possui rede homogênea na interação de Hubbard, com $U_a = U_b = 0$ eV. Em a) apresenta-se a estrutura de bandas juntamente com a energia $\omega_{\Lambda k\sigma}$. Em b) apresenta-se a ampliação de a) nas proximidades do ponto de Dirac. Em c), d) e e) apresenta-se os números de ocupação. Adotou-se $a = 1.42$Å, $t_1 = t_2 = 2,97$ eV e $t_{\perp a} = t_{\perp b} = 0,5t_1$.

Na figura 4.11 a) mostra-se a estrutura de bandas e em 4.11 b) a sua respectiva ampliação nas proximidades do ponto de Dirac, onde verifica-se a não existência de gap. Nas figuras 4.11 c), d) e e) expõe-se os números de ocupação. Observa-se que a ocupação de ambos, o substrato e o grafeno, é um. Por outro lado, em termos das sub-redes,

do ponto de vista das equações (4.144), (4.145), (4.146) e (4.147), cada sub-rede possui número de ocupação 0,5.

Nas figuras 4.12, 4.13 e 4.14 apresenta-se os espectros da energia e os números de ocupação para as bicamadas, tomando-se $U_b = 0$ eV e diferentes valores de U_a: 2, 6 e 10 eV. Verifica-se que os efeitos da quebra de simetria elétron-buraco provocada pela não homogeneidade da interação de Hubbard nas sub-redes do substrato abre um gap na energia. Nas figuras 4.12 a), 4.13 a) e 4.14 a), pode-se observar dois gaps na banda de energia do grafeno nas proximidades do ponto de Dirac, os quais aumentam com a intensidade de U_a.

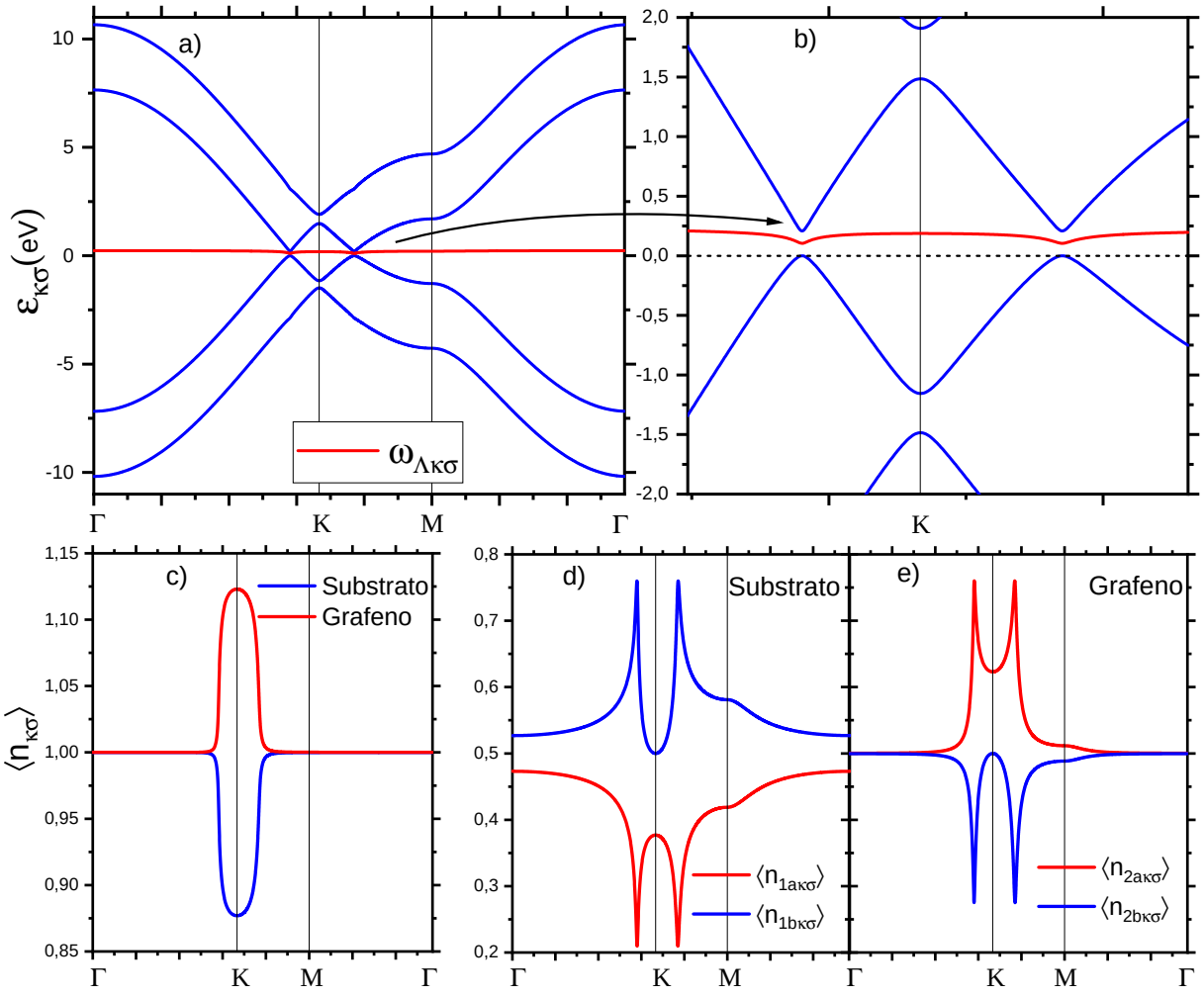


Figura 4.12 - Resultados para a bicamada composta por grafeno depositado sobre um substrato que possui uma rede não homogênea na interação de Hubbard, com $U_a = 2$ eV e $U_b = 0$ eV. Em a) apresenta-se a estrutura de bandas juntamente com a energia $\omega_{\Lambda \boldsymbol{k}\sigma}$. Em b) apresenta-se a ampliação de a) nas proximidades do ponto de Dirac. Em c), d) e e) apresenta-se os números de ocupação. Adotou-se $a = 1.42$Å, $t_1 = t_2 = 2,97$ eV e $t_{\perp a} = t_{\perp b} = 0,5t_1$.

Observando-se individualmente a ocupação das monocamadas nas figuras c), d) e e) de 4.12, 4.13, e 4.14, percebe-se que nas proximidades do ponto de Dirac a ocupação do grafeno torna-se maior que a do substrato, obedecendo à regra da soma $\langle \hat{n}_{\boldsymbol{k}\sigma}\rangle = 2$,

ao passo que, em termos das sub-redes, do ponto de vista das equações (4.144), (4.145), (4.146) e (4.147), a sub-rede A_1 possui uma menor ocupação que a sub-rede B_1, causado pelas diferentes interações de Hubbard ($U_a = 2$, 6 e 10 eV, com $U_b = 0$ eV). A ocupação das sub-rede A_2 e B_2 são iguais no ponto Γ, mas no ponto de Dirac, a sub-rede A_2 possui uma maior ocupação. Isso pode ser atribuído à diminuição da ocupação de A_1, provocada pela presença da interação de Hubbard, uma vez que A_1 e A_2 estão hibridizadas via $t_{\perp a}$. No ponto de Dirac, a ocupação das sub-redes B_1 e B_2, hibridizadas via $t_{\perp b}$, são iguais a 0,5, lembrando-se que a interação de Hubbard para ambas é nula.

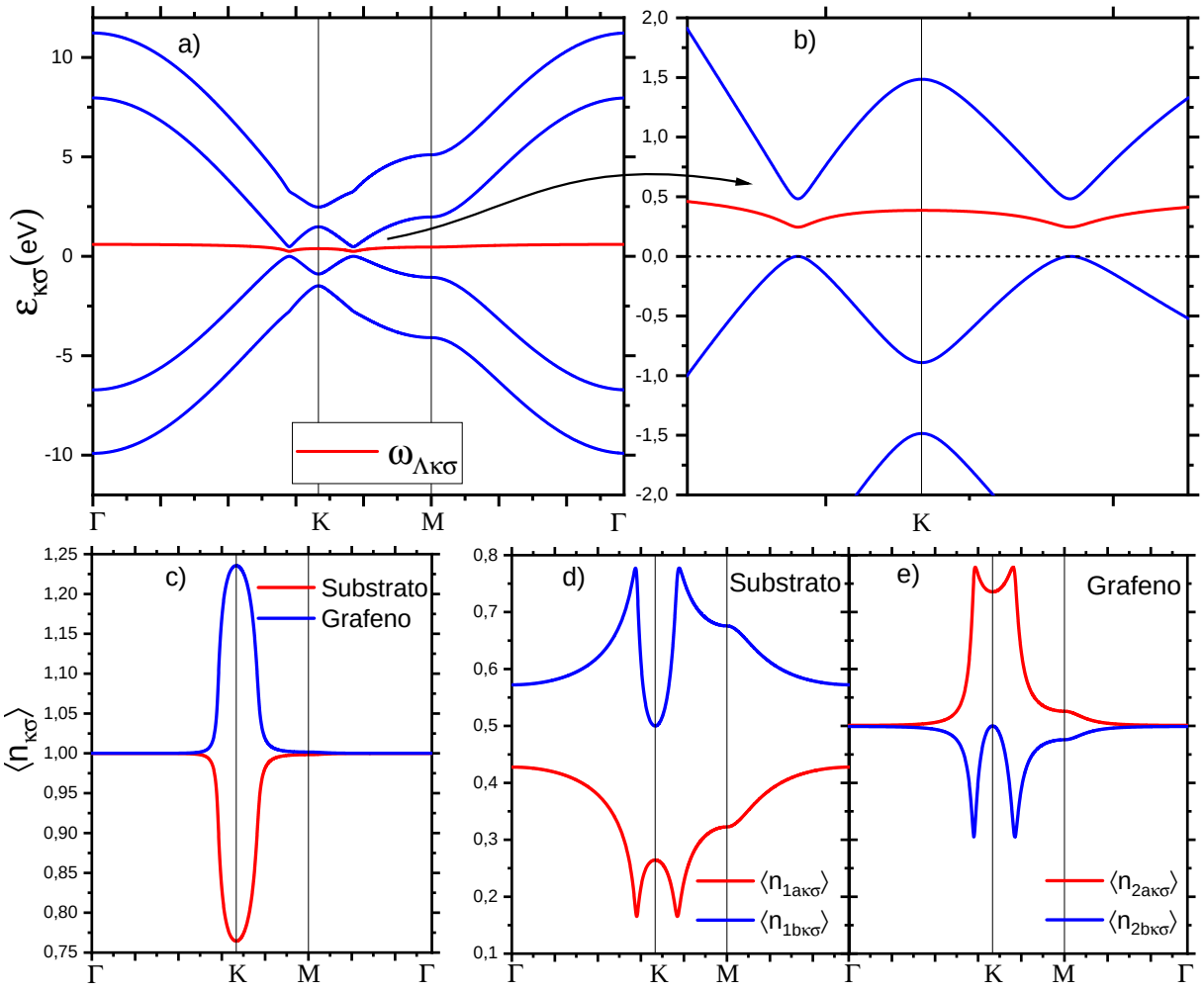


Figura 4.13 - Resultados para a bicamada composta por grafeno depositado sobre um substrato que possui uma rede não homogênea na interação de Hubbard, com $U_a = 6$ eV e $U_b = 0$ eV. Em a) apresenta-se a estrutura de bandas juntamente com a energia $\omega_{\Lambda k\sigma}$. Em b) apresenta-se a ampliação de a) nas proximidades do ponto de Dirac. Em c), d) e e) apresenta-se os números de ocupação. Adotou-se $a = 1.42$Å, $t_1 = t_2 = 2,97$ eV e $t_{\perp a} = t_{\perp b} = 0,5t_1$.

Na figura 4.15 são apresentadas as superfícies de energia correspondentes aos resultados apresentados nas figuras 4.12, 4.13 e 4.14. Na figura 4.15 (a), (c) e (e) tem-se a estrutura de bandas tridimensional, com ênfase para a região próxima ao ponto de Dirac, onde observa-se que as estruturas cônicas da banda de valência e condução não se interceptam, devido a presença de um gap. Uma projeção da superfície no plano $\boldsymbol{k}_x$x$\boldsymbol{k}_y$

retorna a FBZ, onde observa-se as posições dos sítios atômicos no espaço recíproco. Na figura 4.15 (b), (d) e (f) apresenta-se as superfícies de energia $\omega_{\Lambda \boldsymbol{k}\sigma}$.

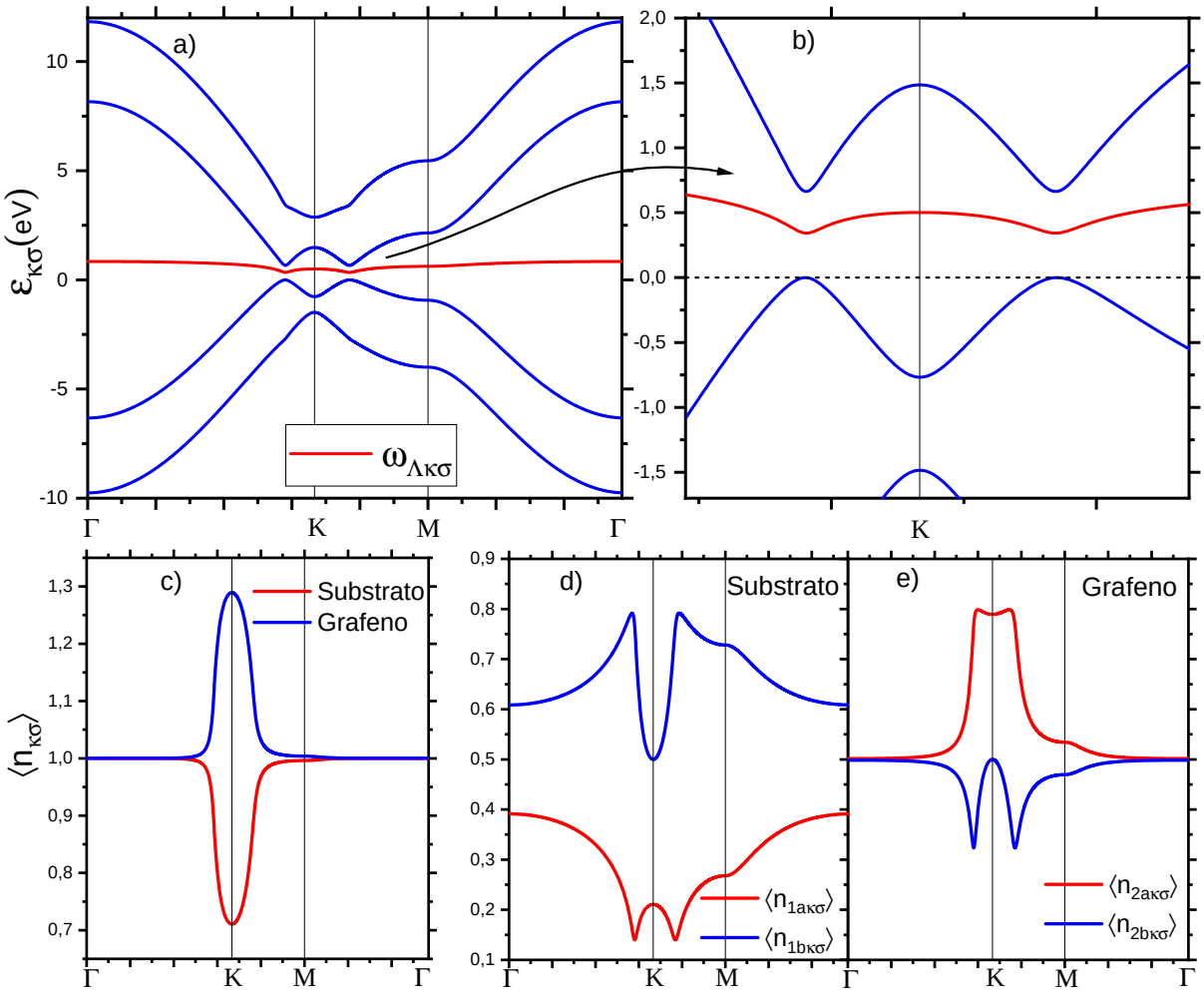


Figura 4.14 - Resultados para a bicamada composta por grafeno depositado sobre um substrato que possui uma rede não homogênea na interação de Hubbard, com $U_a = 10$ eV e $U_b = 0$ eV. Em a) apresenta-se a estrutura de bandas juntamente com a energia $\omega_{\Lambda \boldsymbol{k}\sigma}$. Em b) apresenta-se a ampliação de a) nas proximidades do ponto de Dirac. Em c), d) e e) apresenta-se os números de ocupação. Adotou-se $a = 1.42$Å, $t_1 = t_2 = 2,97$ eV e $t_{\perp a} = t_{\perp b} = 0,5t_1$.

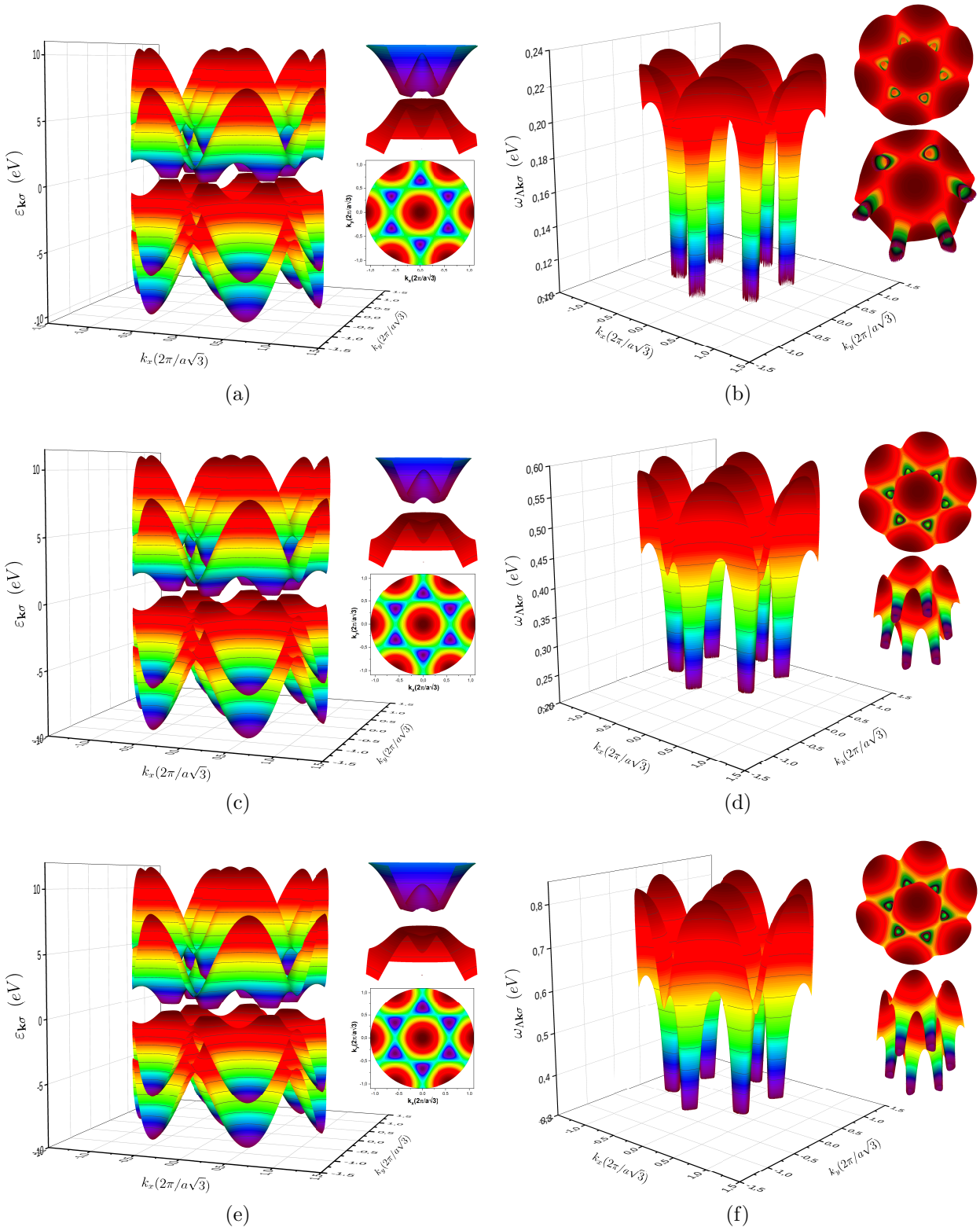


Figura 4.15 - Superfícies. Resultados para a bicamada composta por grafeno depositado sobre um substrato que possui uma rede não homogênea na interação de Hubbard, com $U_b = 0$ eV. Na coluna da esquerda, em (a), (c) e (e) apresenta-se a estrutura de bandas e na coluna da direita em (b), (d) e (f) as superfícies de energia $\omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}$, ambas em três dimensões, para valores de $U_a = 2, 6$ e 10 eV respectivamente. Adotou-se $a = 1,42$Å, $t_1 = t_2 = 2,97$ eV e considerou-se $t_{\perp a} = t_{\perp b} = 0,5t_1$.

A quebra de simetria elétron-buraco provocada pela não homogeneidade da interação de Hubbard nas sub-redes do substrato abre dois gaps na banda de energia do grafeno nas proximidades do ponto de Dirac, os quais aumentam com a intensidade de U_a. O modelo proposto prevê que a posição dos gaps é alterada dependendo da intensidade dos termos $t_{1[2]}$ e $t_{\perp a[b]}$. Da observação dos resultados numéricos, verifica-se que uma das bandas de energia é nula nos vetores de onda k_{gap} em que ocorre o gap de energia. A partir dessa observação, encontra-se a seguinte expressão[†] que relaciona k_{gap} com os parâmetros do modelo:

$$|\phi_{k_{\text{gap}}}| = \frac{t_{\perp b}}{t_1}\sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}}, \tag{4.148}$$

onde $|\phi_k|$ é dada pela equação (4.73). De acordo com essa expressão, ao longo do caminho $\overline{\Gamma K}$, $\overline{KM}$ e $\overline{M\Gamma}$, obtém-se as posições dos gaps (k_{gap}), que são confirmadas pelos resultados do cálculo numérico autoconsistente, como segue:

1. **Trecho** $\overline{\Gamma K}$

$$k_{\mathbf{gap}} = \frac{4}{a\sqrt{3}}\arccos\left(\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{t_{\perp b}}{t_1}\sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}}}\right); \qquad 0 \leq \frac{t_{\perp b}}{t_1}\sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}} \leq 3 \tag{4.149}$$

2. **Trecho** $\overline{KM}$

$$k_{\mathbf{gap}} = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} - \frac{2}{a\sqrt{3}}\arccos\left[\frac{1}{2}\left(1+\frac{t_{\perp b}}{t_1}\sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}}\right)\right]; \qquad 0 \leq \frac{t_{\perp b}}{t_1}\sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}} \leq 1 \tag{4.150}$$

3. **Trecho** $\overline{M\Gamma}$

$$k_{\mathbf{gap}} = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{3}+\frac{1}{\sqrt{3}}\right) - \frac{2}{3a}\arccos\left\{\frac{1}{4}\left[\left(\frac{t_{\perp b}}{t_1}\sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}}\right)^2 - 5\right]\right\}; 1 \leq \frac{t_{\perp b}}{t_1}\sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}} \leq 3 \tag{4.151}$$

Para efeito de análise numérica do comportamento da energia em função dos parâmetros do modelo, toma-se os parâmetros $U_a \neq 0$, $U_b = 0$, $a = 1,42$Å, $t_1 = t_2 = 2,97$ eV e diferentes valores de $t_{\perp a} = t_{\perp b} = t_\perp$. Na figura (4.16) apresenta-se a estrutura de bandas de energia considerando $U_a = 10$ eV, $U_b = 0$ e $t_\perp/t_1 = 0, 1, 2$ e 3 eV. Observa-se que quando a folha de grafeno está desacoplada do substrato ($t_\perp = 0$) o gap permanece fechado e as bandas de energia se interceptam no ponto K de Dirac, como esperado.

[†]Veja a apêndice F

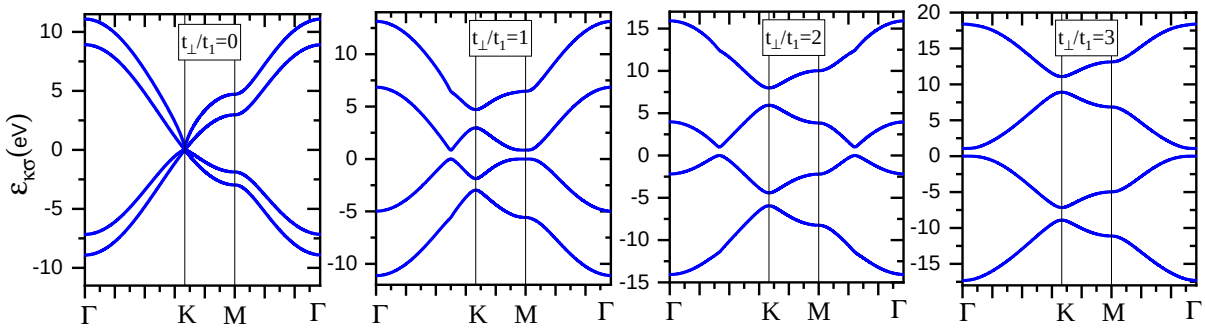


Figura 4.16 - Estrutura de bandas, onde o gap sofre transição entre $\overline{\Gamma K}$, $\overline{KM}$ e $\overline{M\Gamma}$ dependendo da razão $t_\perp/t_1$, com $U_a = 10$ eV e $U_b = 0$ eV. Adotou-se $a = 1,42$Å, $t_1 = t_2 = 2,97$ eV e considerou-se $t_{\perp a} = t_{\perp b} = t_\perp$.

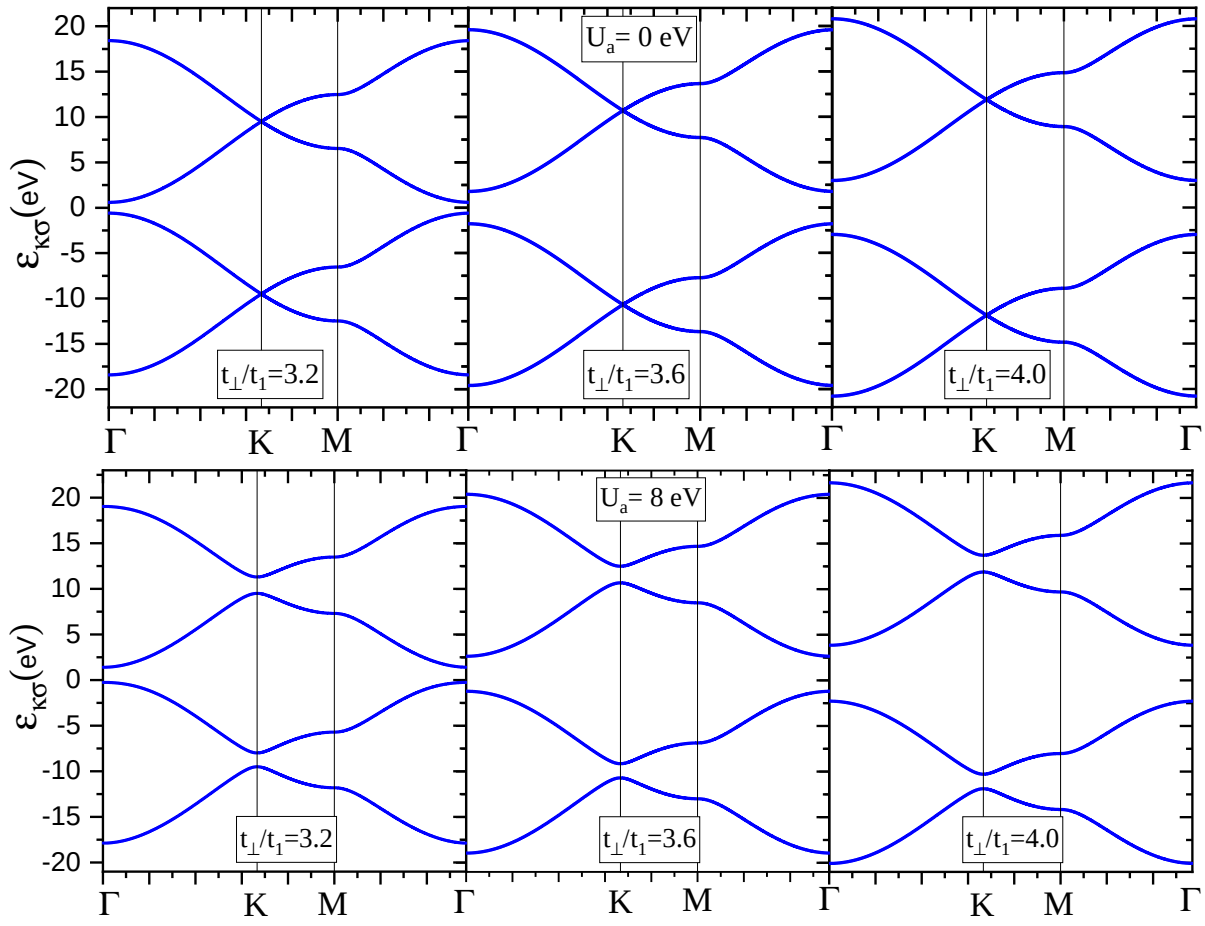
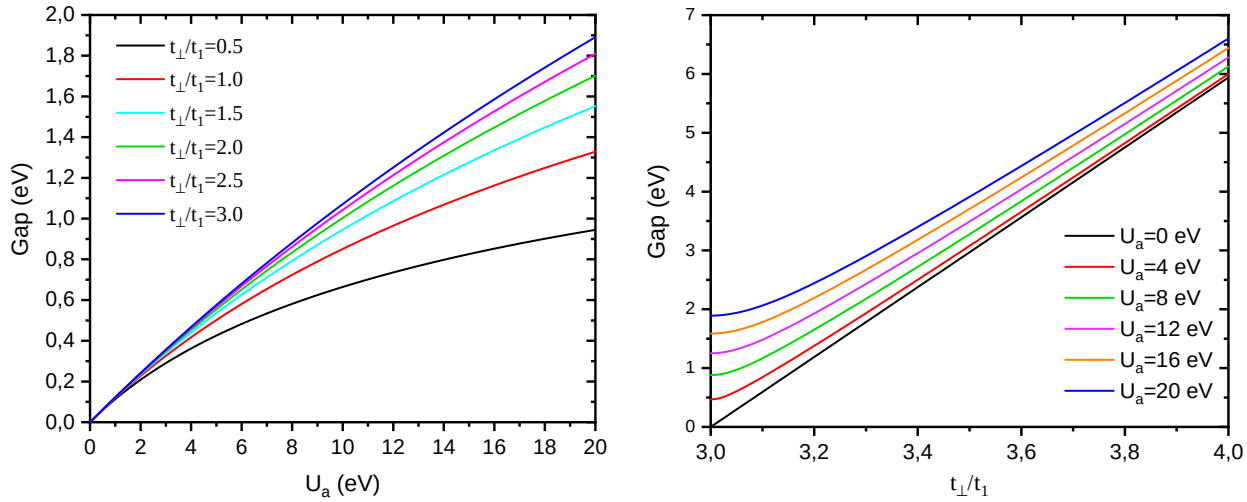


Figura 4.17 - Estrutura de bandas, onde o gap ocorre em Γ para valores $t_\perp/t_1 \geq 3$, com $U_b = 0$ eV. Adotou-se $a = 1,42$Å, $t_1 = t_2 = 2,97$ eV e considerou-se $t_{\perp a} = t_{\perp b} = t_\perp$.

Entretanto, à medida que $t_\perp$ cresce, a posição do gap se desloca do ponto K para o ponto Γ, como verifica-se na sequência da referida figura. Para valores de $t_\perp/t_1 \geq 3$, ambos os gaps permanecem no ponto Γ, como pode-se observar na figura 4.17. Nessa percebe-se que, a partir deste limite, a hibridização é forte o suficiente para abrir o gap, mesmo que a interação de Hubbard seja homogênea no substrato.

Para $t_1 = t_2$ e $t_{\perp a} = t_{\perp b} = t_\perp$, o limite $t_\perp/t_1 = 3$ funciona como uma espécie de hibridização crítica, a partir da qual o gap abre mesmo se $U_a = U_b$. Na figura 4.18 apresenta-se o comportamento do gap em função de U_a e $t_\perp/t_1$, incluindo os resultados apresentados nas figuras 4.16 e 4.17. Em 4.18 (a) apresenta-se o gap na região $\overline{\Gamma K}$, onde pode-se observar que ele aumenta com a intensidade de U_a e $t_\perp/t_1$, de forma aproximadamente parabólica, na faixa de 0 a 1,9 eV. Em 4.18 (b) observa-se o gap em Γ, no limite $t_\perp/t_1 \geq 3$, onde verifica-se que a partir de certo valor $t_\perp/t_1$, dependendo de U_a, o gap varia linearmente, na faixa de 0 a 6,5 eV.



(a) (b)

Figura 4.18 - Gap em função de U_a e $t_\perp/t_1$, com $U_b = 0$ eV. Em a) apresenta-se o gap da região $\overline{\Gamma K}$, onde $0 \leq t_\perp/t_1 \leq 3$. Em b) apreseta-se o gap em Γ, onde $t_\perp/t_1 \geq 3$. Adotou-se $a = 1,42$Å, $t_1 = t_2 = 2,97$ eV e considerou-se $t_{\perp a} = t_{\perp b} = t_\perp$.

A posição do gap, assim como o valor crítico para a hibridização, depende da relação entre t_1, t_2, $t_{\perp a}$ e $t_{\perp b}$. Nas figuras 4.16 e 4.17 mostrou-se os resultados sob a condição $t_1 = t_2$ e $t_{\perp a} = t_{\perp b} = t_\perp$. Na figura 4.19 apresenta-se um resultado para $t_1 \neq t_2$, mantendo-se $t_{\perp a} = t_{\perp b} = t_\perp$. Algumas mudanças são observadas, como, por exemplo, a posição do gap para $t_\perp/t_1 = 2$, que em 4.16 se encontra na região $\overline{\Gamma K}$, enquanto que em 4.19 encontra-se em Γ.

O modelo também prevê que o gap se mantém fechado quando uma das hibridizações é nula. Na figura 4.20 apresenta-se o resultado para quando $t_{\perp b} = 0$, onde observa-se que mesmo que se tenha $U_a \neq U_b$, o gap permanece fechado.

Baseando-se nos resultados apresentados, concluímos que, do ponto de vista do modelo apresentado, existem dois fatores importantes para que ocorra a abertura do gap na relação de dispersão do grafeno. O primeiro é a não homogeneidade da interação de Hubard nas sub-redes do substrato ($U_a \neq U_b$), o que provoca a quebra a simetria-elétron buraco na relação de dispersão do mesmo. O segundo é a hibridização entre as

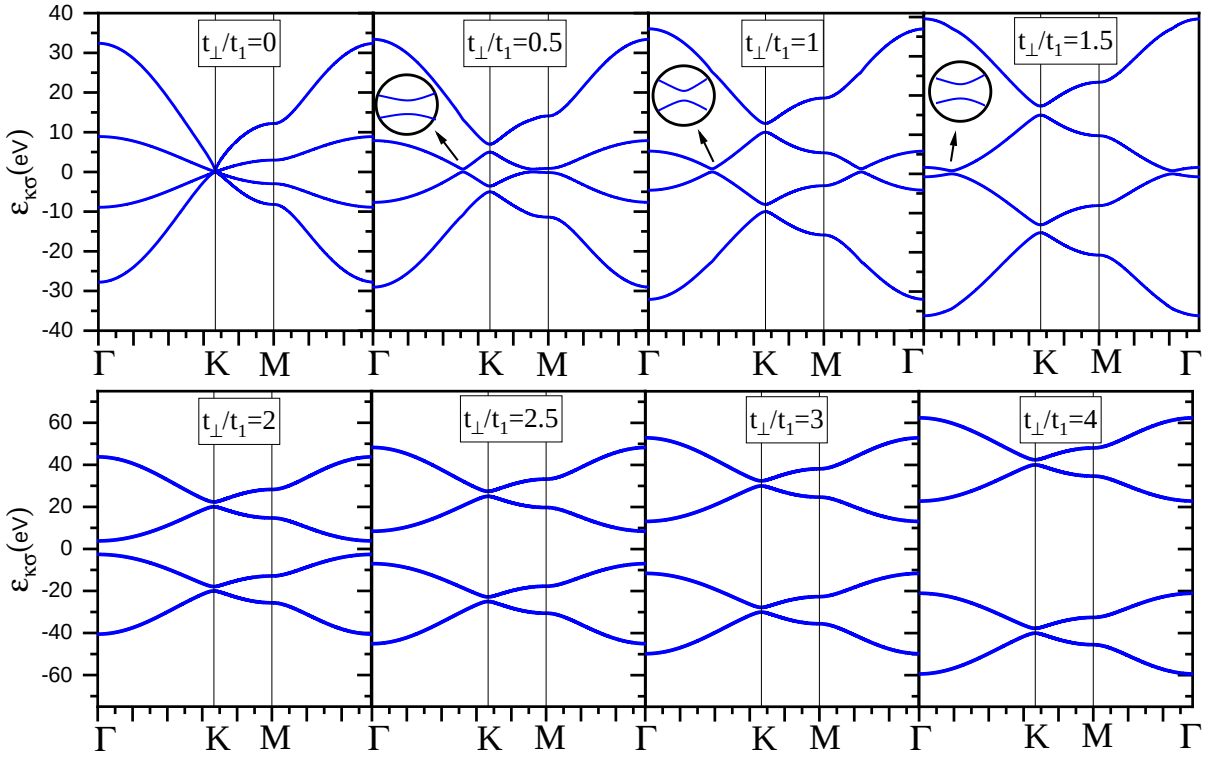


Figura 4.19 - Estrutura de bandas, onde o gap sofre transição entre $\overline{\Gamma K}$, $\overline{KM}$ e $\overline{M\Gamma}$ dependendo da razão $t_\perp/t_1$, com $U_a = 10$ eV e $U_b = 0$ eV. Adotou-se $a = 1,42$Å, $t_1 = 10$ eV, $t_2 = 2,97$ eV e considerou-se $t_{\perp a} = t_{\perp b} = t_\perp$.

monocamadas. Se ambas as sub-redes das monocamadas estão hibridizadas ($t_{\perp a} \neq 0$, $t_{\perp b} \neq 0$), $U_a \neq U_b$ é suficiente para abrir o gap. Se a hibridização for forte o suficiente, pode ocorrer que mesmo que $U_a = U_b$, o gap abra e varie linearmente com a hibridização. Se a hibridização entre uma das sub-redes for nula, o gap permanece fechado, mesmo que $U_a \neq U_b$.

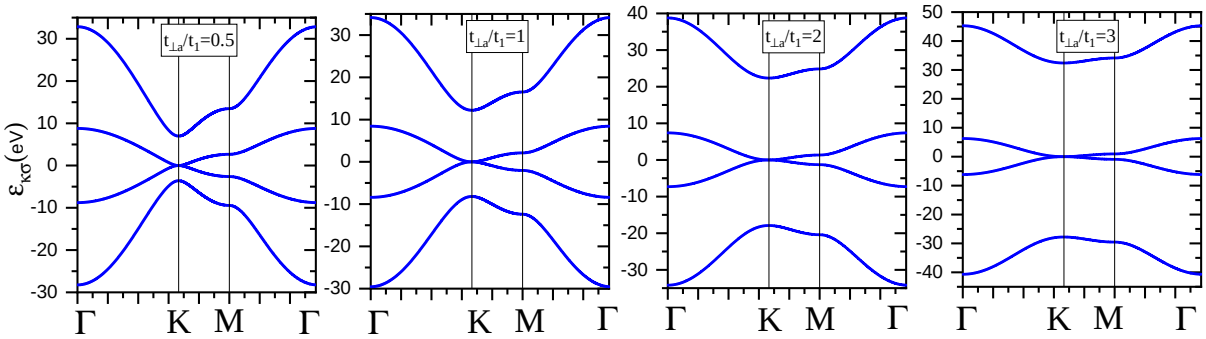


Figura 4.20 - Estrutura de bandas, onde o gap permanece fechado quando $t_{\perp b} = 0$ eV. Adotou-se $a = 1,42$Å, $U_a = 10$ eV, $U_b = 0$ eV, $t_1 = 10$ eV e $t_2 = 2,97$ eV.

4.4 Hamiltoniano modelo versus DFT

Para fins de comparação com o modelo de bicamada aqui estudado, foi simulada uma bicamada composta por uma folha de grafeno puro sobre um substrato de grafeno modificado usando-se a teoria do funcional da densidade (DFT). A interação de Hubbard é introduzida na sub-rede A_1. A DFT é usada conforme implementado no pacote Quantum Espresso [13, 14]. O funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [124] baseado na aproximação GGA foi usado para descrever o funcional energia de troca e correlação por meio de um pseudopotencial com conservação de norma [125]. A otimização geométrica foi realizada adotando-se o algoritmo quase-Newton Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), com critério de convergência de 10^{-3} eV/Å para a força e 10^{-4} eV para a energia. Para obter um otimização geométrica mais precisa, a interação de Van der Waals foi introduzida usando o método semiempirico DFT-D2 de Grimme [126, 127]. A energia cinética de corte para as funções de onda e densidade de carga foi adotado em 0,408 keV e 3,264 KeV, respectivamente. A zona de Brillouin foi dividida em uma malha 24 x 24 x 2 de pontos $\boldsymbol{k}$ de Monkhorst-Pack [128]. Como pode-se observar nas figuras 4.21, qualitativamente, os resultados do Hamiltoniano modelo estão em bom acordo com os resultados da DFT.

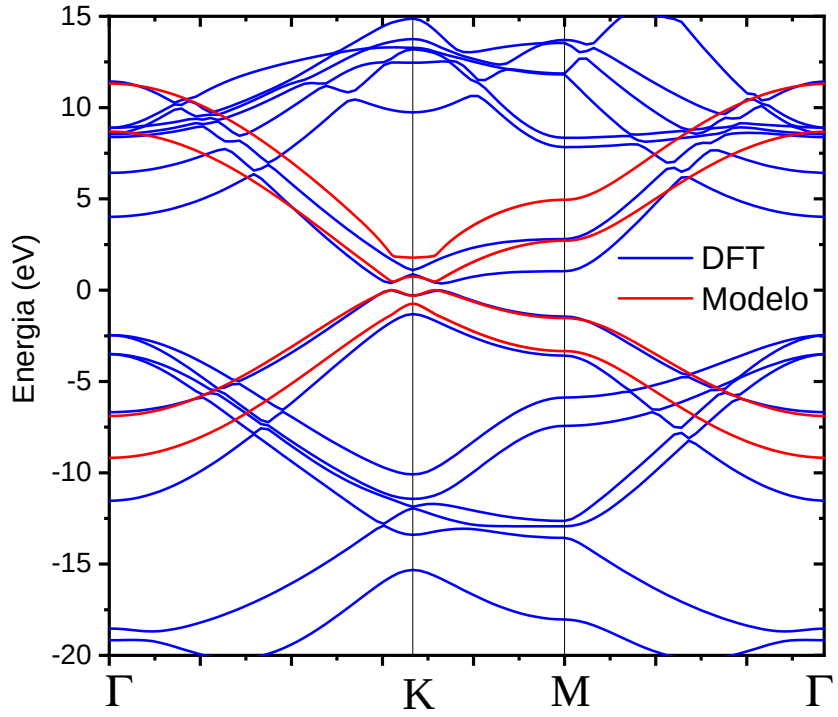


Figura 4.21 - Comparação entre os resultados do Hamiltoniano modelo e da DFT. Para o modelo foi adotado $U_a = 10$ eV, $U_b = 0$ eV, $t_1 = t_2 = 2,97$ eV, mantendo-se $t_{\perp a} = t_{\perp b} = t_\perp$, com $t_\perp/t_1 = 0.25$. Para a bicamada simulada via DFT adotou-se $U_a = 10$ eV e $U_b = 0$ eV nas sub-redes do grafeno modificado.

Capítulo 5

Propriedades Eletrônicas e termoelétricas das Monocamadas de $SnSe_{1-x}$, $Sn_{1-x}Se$, $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$

5.1 Introdução

Neste capítulo apresenta-se os estudos referentes às propriedades eletrônicas e termoelétricas das monocamadas de SnSe com estrutura pura (M-SnSe), modificada por vacância (M-$SnSe_{1-x}$, M-$Sn_{1-x}Se$) e dopada por substituição por átomos de Ag (M-$SnSe_{1-x}Ag_x$, M-$Sn_{1-x}SeAg_x$), onde x corresponde as proporções de 25% e 12,5%, usando a teoria do funcional da densidade (DFT). Esses estudos são motivados pelo grande interesse nesses materiais para possíveis aplicações tenológicas [43, 44, 46, 47, 129–133].

Como abordado na seção 3.3, para realizar os cálculos via DFT é necessário utilizar uma aproximação para o funcional $E_{xc}[n]$, uma vez que sua forma exata é desconhecida. Os estudos sobre essas monocamadas por meio dessa abordagem são predominantemente realizados com funcionais baseados na aproximação do gradiente generalizado (GGA) ou funcionais híbridos, como o HSE06. Sabe-se que a DFT subestima o gap dos materiais semicondutores e isolantes. Várias tentativas de corrigir esse problema foram propostas [59, 134–137]. Apesar de vários esforços, essa ainda é uma questão em aberto. Alguns autores utilizam o funcional HSE06 argumentando que ele fornece um gap mais preciso que os funcionais baseados, por exemplo, em GGA. Entretanto, os chamados funcionais híbridos contém parâmetros a serem ajustados, descaracterizando a abordagem *ab initio*, conforme comentado na seção 3.2. Uma rota para redução da subestimação do gap ao mesmo tempo em que se preserva a natureza *ab initio* foi fornecida por Anisimov et al. [138] ao proporem uma generalização da aproximação LDA para sistemas com forte correlação coulombiana, que ficou conhecida como LDA+U. Essa correção também pode ser combinada com outras aproximações pelo fato de não ter dependência sobre o funcional a ser corrigido. Nos referimos a essa abordagem de maneira mais geral como DFT+U. Ela corrige a energia total ao descrever os estados eletrônicos fortemente correlacionados do sistema real, tipicamente orbitais localizados d ou f (e dependendo da importância,

orbitais localizados p) usando o modelo de Hubbard, enquanto que os demais elétrons de valência são tratados pelas aproximações padrões da DFT [139, 140]. Nesta abordagem a energia total do sistema fica expressa por,

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + E_U, \tag{5.1}$$

onde E_{DFT} é a energia DFT calculada usando funcionais LDA ou GGA e E_U é a correção de energia na formulação de Anisimov et al. O uso desta correção para descrever elétrons fortemente correlacionados nos orbitais p não é frequentemente utilizada, mas pode ser importante para alguns sistemas, como pares de oxigênio em óxidos de metais de transição, por exemplo.

Gusmão et al. [42] realizaram um dos primeiros estudos computacionais sobre as propriedades de transporte do SnSe na abordagem DFT+U. Seus cálculos foram feitos via pacote de softwares Quantum Espresso [13, 14], sendo os parâmetros Hubbard (U) para os átomos de Sn e Se obtidos de maneira autoconsistente através do método computacional ACBN0 desenvolvido por Agapito et al. [141].

Himmetoglu et. al [140] em um importante artigo de revisão chamam a atenção para o fato de que o parâmetro U não depende apenas de cada átomo, mas também de sua posição cristalográfica, das propriedades estruturais e magnéticas e sobre o conjunto de bases usadas para definir a ocupação dos sítios no funcional com a correção de Hubbard. Também enfatizam que os valores de U tem portabilidade limitada e seus valores, em geral, não devem ser estendidos de um cristal para o outro ou de uma implementação LDA+U para outra, mas sim novamente calculados. Qualquer modificação nas condições físicas e químicas da estrutura, bem como no conjunto de bases usadas no cálculo computacional, certamente conduzirão a uma modificação de U.

5.2 Monocamada de SnSe

Os cálculos computacionais via DFT realizados na presente tese foram feitos através da versão 6.1 do pacote Quantum Espresso [13, 14]. Entretanto a implementação do método responsável por calcular os parâmetros U foi feita apenas recentemente, na versão 6.4. Pelo fato de não ser usual calcular estes parâmetros para materiais compostos por átomos de Sn e Se, eles não são originalmente habilitados nos programas *set_hubbard_l.f90* e *set_hubbard_n.f90*, fazendo com que seja necessário incluí-los manualmente. Tal inclusão não foi realizada versão 6.4 utilizada no Laboratório de Modelagem e Simulação Computacional - LMSC da UFAM por questões técnicas. Desse modo, não foi possível calcular os parâmetros de Hubbard para os átomos de Sn e Se para as estruturas M-SnSe a serem estudadas. Não obstante, considerando que os materiais que apresentam estrutura

cristalina de múltiplas camadas, como o SnSe, são caracterizados por apresentarem fortes interações covalentes entre os átomos nos planos das camadas e fracas interações de van der Waals entre os átomos de camadas adjacentes, o autor irá considerar que, a menos da interação de van der Waals, os parâmetros U do SnSe possam ser considerados como uma boa aproximação para as M-SnSe a serem estudadas. Neste caso, serão usados os parâmetros U obtidos por Gusmão et al. [42], não deixando de reconhecer as ponderações de Himmetoglu et. al [140].

Para as monocamadas de SnSe usa-se como ponto de partida a configuração estrutural obtida de Hu et al. [46], para a monocamada da fase alotrópica α-SnSe, aqui denotada por M-SnSe, com as devidas correções dos eixos cristalinos, a qual apresenta um estrutura cristalina tipo ortorrômbica, com quatro átomos na célula unitária distribuídos em uma rede retangular, cujos parâmetros de rede relaxados são $a = 3,95$Å, $b = 4,82$Å e distância interplanar $d = 2,59$Å. Ir-se-á calcular a máxima eficiência termoelétrica desta estrutura, apresentada na figura 5.1, na abordagem DFT+U e compará-las com alguns resultados já obtidos por outros autores em diferentes metodologias.

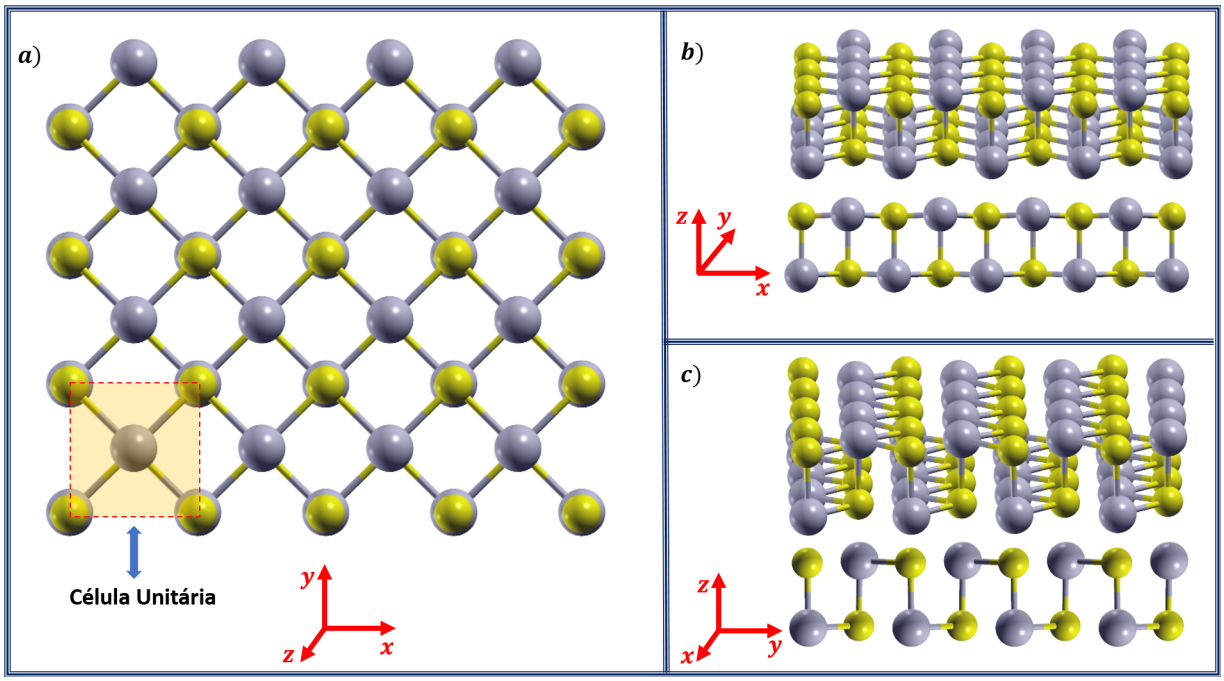


Figura 5.1 - M-SnSe. As esferas de cor cinza representam os átomos de Sn e as de cor amarela os de Se. Em a) uma vista do topo, onde o retângulo com linha vermelha tracejada delimita a célula unitária com 4 átomos. Em b) e c) apresenta-se uma visão lateral da M-SnSe. Em b) pode-se ver a disposição zigzag ao longo do eixo x e em c) a disposição em armchair ao longo do eixo y.

5.2.1 Metodologia

As propriedades termoelétricas da M-SnSe foram obtidas usando a abordagem DFT+U implementada no pacote Quantum espresso [13, 14] em conjunto com o pacote Wannier90 [142–145] e a teoria semi-clássica do transporte de Boltzmann, implementada no módulo BoltzWann [146]. O funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [124] baseado na aproximação GGA foi usado para descrever o funcional energia de troca e correlação por meio de um pseudopotencial com conservação de norma [125]. Os parâmetros Hubbard para os átomos de Sn, de configuração eletrônica [Kr]$4d^{10}5s^25p^2$, e Se, de configuração eletrônica [Ar]$3d^{10}4s^24p^4$, foram obtidos de Gusmão et al. [42], sendo 0,102832 eV para átomos de Sn e 2,480109 eV para átomos de Se. Para prevenir eventuais interações entre M-SnSe adjacentes foi adotado uma região de vácuo de 25 Å ao longo do eixo c. A otimização geométrica foi realizada adotando-se o algoritmo quase-Newton Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), com critério de convergência de 10^{-3} eV/Å para a força e 10^{-8} eV para a energia, mantendo-se fixa a distância ao longo do eixo c. Através de testes de convergência, a energia cinética de corte para as funções de onda foi adotada em 0,816 KeV, enquanto que para a densidade de carga foi assumido o valor[†] de 3,265 KeV. A zona de Brillouin foi dividida em uma malha 12 x 12 x 1 de pontos $\boldsymbol{k}$ de Monkhorst-Pack [128]. Também foi usado um teste de convergência auxiliar, que consiste em avaliar como os valores do mais alto nível ocupado da banda de valência (VBM) e mais baixo nível desocupado da banda de condução (CBM) mudam com os parâmetros de corte [‡]. Uma comparação entre esse método e o tradicionalmente utilizado é encontrado na

[†]Foi utilizado o valor padrão, que é de 4 vezes o valor da energia cinética de corte das funções de ondas planas.

[‡]Inicialmente, foi encontrada certa dificuldade com os testes de convergência, os quais nada mais são do que verificar como a energia total do sistema varia com alguns parâmetros, como a energia de corte ou dimensão da malha de pontos $\boldsymbol{k}$, por exemplo. Esses testes têm o objetivo de estabelecer os valores para os quais a energia total do sistema não mais se altera (ou sofre apenas pequenas flutuações) e determinar os melhores valores de corte para otimizar o tempo computacional e calcular as propriedades com um certo grau de precisão. A estrutura M-SnSe é semicondutora, mas estava apresentando comportamento metálico, através da análise da estrutura de bandas. Foi identificado que a escolha da malha de pontos $\boldsymbol{k}$ era a responsável pela inconsistência, uma vez que ela não continha um número suficiente de vetores de onda para determinar as propriedades ao longo da zona de Brillouin com boa precisão. A questão era que as dimensões da malha haviam sido determinadas pelo teste tradicional. A solução encontrada para este problema foi a elaboração de um novo teste de convergência, que funcionou de maneira auxiliar ao método tradicional. Nele, é avaliado como os valores do mais alto nível ocupado da banda de valência e do mais baixo nível desocupado da banda de condução variam com a energia de corte ou dimensão da malha de pontos $\boldsymbol{k}$. O novo teste não apresentou (comparada ao método tradicional) diferença significativa para a energia de corte, mas mostrou-se mais sensível para as dimensões da malha de pontos $\boldsymbol{k}$, motivo pelo qual foi amplamente utilizado como teste de convergência auxiliar na determinação de seus valores de corte.

figura 5.2. Após a otimização geométrica foram calculados a estrutura de bandas, densidade de estados e propriedades de transporte (na *aproximação do tempo de relaxação*). A condutividade elétrica (σ), condutividade térmica eletrônica (κ_{el}), coeficiente de Seebeck (S) e limite superior da figura de mérito (ZT_{sup}) foram obtidos na aproximação de banda rígida, em função da temperatura e potencial químico, sendo este último determinado em função da e concentração de portadores. A visualização e impressão do modelo estrutural e a seleção da malha de pontos $\boldsymbol{k}$ foram feitos com o pacote XCrySDen [147] e todos os gráficos foram viabilizados pelo software gnuplot [148]. O caminho padrão adotado ao longo da primeira zona de Brillouin para o cálculo das estruturas de bandas foi escolhido de acordo com Setyawan et al. [149].

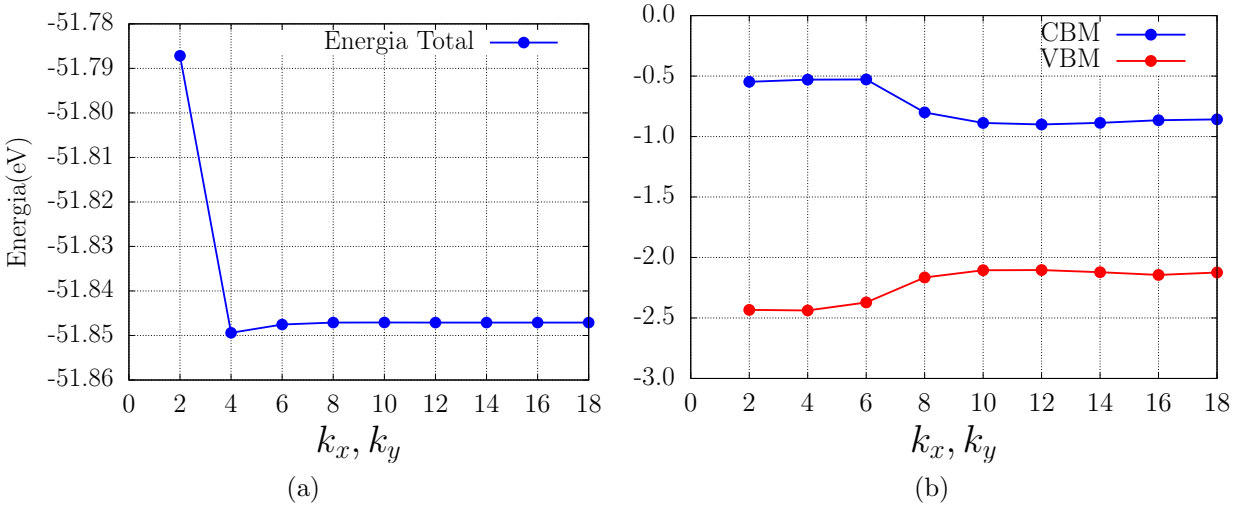


Figura 5.2 - Testes de convergência das dimensões da malha de pontos $\boldsymbol{k}$ de Monkhorst-Pack. Em a) apresenta-se o teste tradicional, que avalia como a energia total do sistema varia, neste caso, com os valores de k_x, k_y, onde podemos observar que podemos fazer o corte a partir de 6. Em b) apresenta-se um método alternativo, que foi amplamente utilizado, o qual avalia como os valores do mais alto nível ocupado da banda de valência (VBM) e do mais baixo nível desocupado da banda de condução (CBM) variam com os valores de k_x, k_y, onde podemos observar, para o mesmo sistema, que o corte mais ideal é a partir de 10.

5.2.2 Otimização Geométrica

Na tabela 5.1 apresenta-se os parâmetros geométricos da M-SnSe, onde a e b são os parâmetros de rede, d a distância interplanar média e c a região de vácuo entre monocamadas adjacentes. Na referida tabela, compara-se os resultados obtidos na presente metodologia com alguns resultados obtidos por outros autores, onde observa-se que o valor dos parâmetros estruturais otimizados estão em bom acordo com resultados previamente reportados. Observa-se que os parâmetros a e b obtidos, são aproximadamente simétricos, o que certamente terá implicações nas propriedades eletrônicas da monocamada.

Tabela 5.1 - Parâmetros otimizados para a M-SnSe na abordagem DFT+U em comparação com resultados obtidos por outros autores, onde a e b são os parâmetros de rede, d a distância interplanar média e c a região de vácuo entre monocamadas adjacentes. O campo contendo traço indica que o parâmetro não foi reportado pelo autor.

Referência	Abordagem	Funcional	a(Å)	b(Å)	d(Å)	c(Å)
Este trabalho	DFT+U	GGA-PBE	4,266	4,272	2,702	25
Ref. [43]	DFT	GGA-PBE	4,270	4,410	2,730	-
Ref. [44]	DFT	GGA-PBE	4,307	4,362	-	16
Ref. [46]	DFT	GGA-PW91	3,950	4,820	2,590	20
Ref. [47]	DFT	GGA-PBE	4,272	4,593	-	15
Ref. [130]	DFT	GGA-PBE	-	-	2,739	20
Ref. [132]	DFT	GGA-PBE	4,390	4,290	-	15
Ref. [133]	DFT	GGA-PBE	4,360	4,300	-	15
Ref. [150]	DFT	GGA-PBE	4,190	4,460	-	-
Ref. [151]	DFT	GGA-PBE	4,360	4,300	-	8
Ref. [152]	DFT	GGA-PBE	4,280	4,430	2,720	15
Ref. [153]	DFT	GGA-PBE	4,294	4,370	-	22,99

5.2.3 Propriedades eletrônicas

Na figura 5.3(a) mostra-se a estrutura de bandas, DOS e PDOS obtidas na abordagem DFT+U para a M-SnSe, apresentando um gap direto de 1,21 eV nas regiões $\overline{\Gamma X}$ e $\overline{Y\Gamma}$. A natureza e o valor do gap dessa monocamada a torna potencialmente aplicável em dispositivos optoeletrônicos. Na figura 5.3 (b) mostra-se a PDOS, onde se observar que os orbitais p dos átomos de Se predominam na VBM, enquanto que os orbitais p dos átomos de Sn sobressaem-se na CBM. Existe discrepância nítida em 5.3 (a) entre a DOS e PDOS para os níveis mais altos da banda de condução, sendo este fato devido a perda de parte da informação quando se usa funções harmônicas esféricas para fazer a projeção da densidade de estados sobre os orbitais. O valor do gap é apresentado na tabela 5.2, onde pode-se compará-lo com outros resultados reportados em diferentes metodologias. Na referida tabela, observa-se que existe divergência quanto ao tipo de gap da M-SnSe: direto ou indireto. Este fato pode ser atribuído às diferentes metodologias utilizadas (uso de diferentes pseudopotenciais, diferentes parâmetros de corte e convergência, região de vácuo entre monocamadas adjacentes, tipo de relaxamento estrutural adotado, configuração estrutural inicial antes do relaxamento, etc). Somente a síntese experimental deste material poderia dar uma resposta a esta questão, mas deve-se lembrar que o próprio método de síntese pode influenciar nas características do material.

Na figura 5.4, mostra-se um exemplo de como a configuração estrutural inicial, antes do relaxamento, pode influenciar na natureza do gap. À primeira vista isto pode

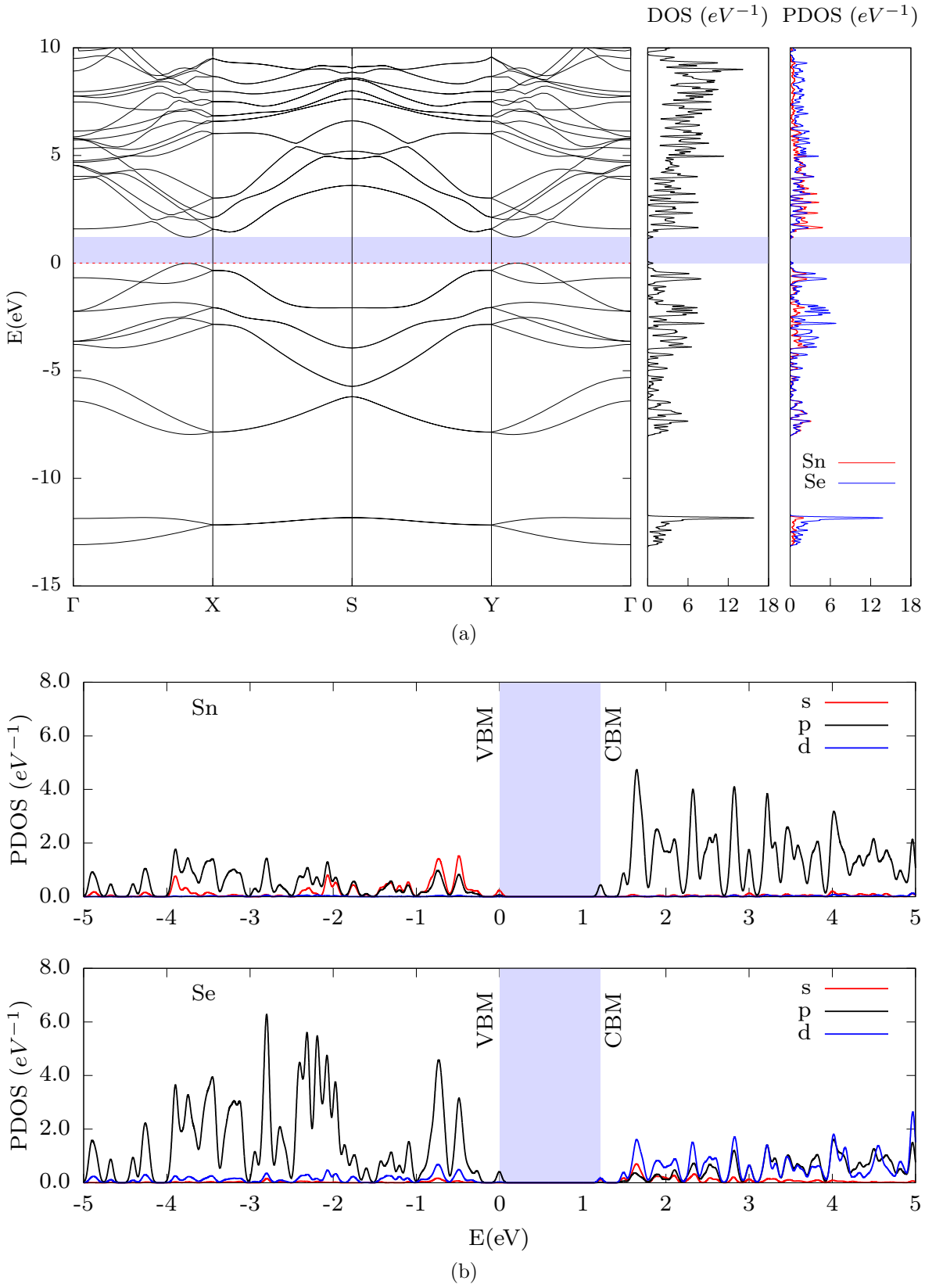


Figura 5.3 - Estrutura de bandas, densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) por átomo e por orbitais para a M-SnSe na abordagem DFT+U. O valor do mais alto nível ocupado da banda de valência foi adotado como energia de referência e o preenchimento azul ilustra a região de gap.

Tabela 5.2 - Gap calculado para a M-SnSe na abordagem DFT+U em comparação com resultados obtidos por outros autores.

Referência	Abordagem	Gap (eV)/PBE	Gap (eV)/HSE06	Natureza
Este trabalho	DFT+U	1,21	-	direto
Ref. [43]	DFT	1,45	-	indireto
Ref. [44]	DFT	0,91	1,28	indireto
Ref. [46]	DFT	1,04	1,67	indireto
Ref. [47]	DFT	1,12	-	indireto
Ref. [130]	DFT	0,90	-	direto
Ref. [132]	DFT	0,94	-	indireto
Ref. [133]	DFT	0,93	1,39	direto
Ref. [150]	DFT	0,65	-	indireto
Ref. [151]	DFT	1,01	1,44	direto
Ref. [152]	DFT	1,00	1,44	indireto
Ref. [153]	DFT	0,89	-	indireto

parecer estranho, mas deve-se lembrar que, no cálculo computacional, o relaxamento estrutural serve para que o cristal encontre a configuração energeticamente mais favorável a partir de uma certa condição inicial (posições atômicas e tamanho de célula unitária, por exemplo), o que não necessariamente quer dizer que se ele partir de duas condições iniciais distintas chegará ao final na mesma configuração. Pode ser que existam mais de uma configuração energeticamente favorável. Nesse caso, o que irá determinar se a estrutura se organiza em uma ou outra configuração serão as condições iniciais do cálculo. Na figura 5.4 (a) observa-se a estrutura de bandas obtida após o relaxamento estrutural dos dados oriundos de Hu et al. [46] na abordagem DFT, apresentando um gap de natureza indireta. Na figura 5.4 (b) apresenta-se a estrutura de bandas obtidas na presente tese do seguinte modo: coletou-se as posições atômicas e dimensões da célula unitária da M-SnSe relaxada na abordagem DFT+U e usou-se esses parâmetros como configuração inicial para o relaxamento estrutural na abordagem DFT. Como resultado, a estrutura apresentou gap de natureza direta.

Na tabela 5.3, apresenta-se os parâmetros estruturais a, b, d e c e a energia de coesão (E_{coh}) das configurações apresentadas na figura 5.4, calculados por meio da expressão

$$E_{\text{coh}} = E(\text{SnSe}) - 2E(\text{Sn}) - 2E(\text{Se}), \tag{5.2}$$

onde E(SnSe) é a energia da M-SnSe por célula unitária (que contém 2 átomos de Sn e 2 de Se) e E(Sn)[E(Se)] a energia do átomo Sn[Se] isolado.

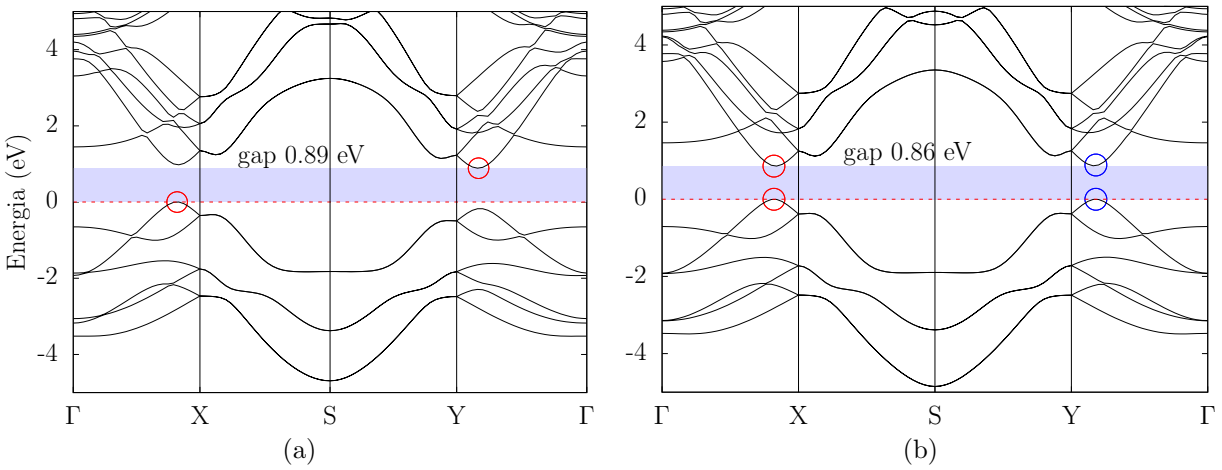


Figura 5.4 - Influência da configuração estrutural inicial, antes do relaxamento, sobre a natureza do gap. Em a) a estrutura de bandas obtida após o relaxamento estrutural dos dados obtidos de Hu et al. [46] na abordagem DFT, no qual é apresentado gap de natureza indireta. Em b) a estrutura de bandas obtidas após o relaxamento estrutural na abordagem DFT feito a partir das posições atômicas e dimensão da célula unitária obtidas na abordagem DFT+U do presente trabalho, no qual é apresentado gap de natureza direta.

Tabela 5.3 - Parâmetros estruturais e energia de coesão para as duas configurações da figura 5.4.

Configuração	Abordagem	Funcional	a(Å)	b(Å)	d(Å)	c(Å)	E_{coh} (eV)
Figura 5.4 (a)	DFT	GGA-PBE	4,2689	4,3841	2,7202	31	-1,2
Figura 5.4 (b)	DFT	GGA-PBE	4,3140	4,3123	2,7120	31	-1,2

Observa-se que a configuração apresentada em 5.4 (a) possui relativa assimetria entre os parâmetros a e b, enquanto que a configuração apresentada em 5.4 (b) possui os parâmetros a e b aproximadamente simétricos. A natureza direta ou indireta do gap está relacionada a esta simetria ou assimetria dos parâmetros a e b, originária do relaxamento estrutural feito partir de duas configurações iniciais distintas. Também observa-se que não existe diferença na energia de coesão, mostrando que as duas configurações parecem igualmente estáveis.

5.2.4 Propriedades termoelétricas

Para o cálculo das propriedades termoelétricas, representadas pelo coeficiente Seebeck (S), condutividade elétrica (σ), condutividade térmica eletrônica (κ_e) e a figura de mérito (ZT), o pacote Wannier90 [142–145] e o módulo BoltzWann [146] usam funções de onda espacialmente localizadas como conjunto de base para o Hamiltoniano do sistema. Essas funções são conhecidas como funções de Wannier e são centradas sobre os sítios atômicos da rede cristalina [154]. O cálculo da estrutura de bandas apresentado na figura 5.3 foi realizado tendo como base funções de ondas planas (Cálculo PWSCF), como é

padrão na abordagem DFT. Ao se mudar a base do Hamiltoniano para funções de Wannier, é preciso garantir que os autovalores de energia permaneçam inalterados, uma vez que o sistema continua o mesmo, estando-se apenas mudando a forma matemática de descrevê-lo. Para garantir que o sistema esteja sendo descrito de maneira adequada, é necessário calcular a estrutura de bandas na nova base e compará-la com o resultado da base anterior. Se as duas bandas se sobrepõe com boa concordância, pode-se prosseguir para os demais cálculos com segurança. Na figura 5.5 apresenta-se a sobreposição entre as duas estruturas de bandas, onde pode-se observar que estão em perfeita concordância, evidenciando que o Hamiltoniano escrito na nova base está descrevendo o sistema de maneira adequada, podendo-se, assim, dar prosseguimento aos cálculos das propriedades termoelétricas.

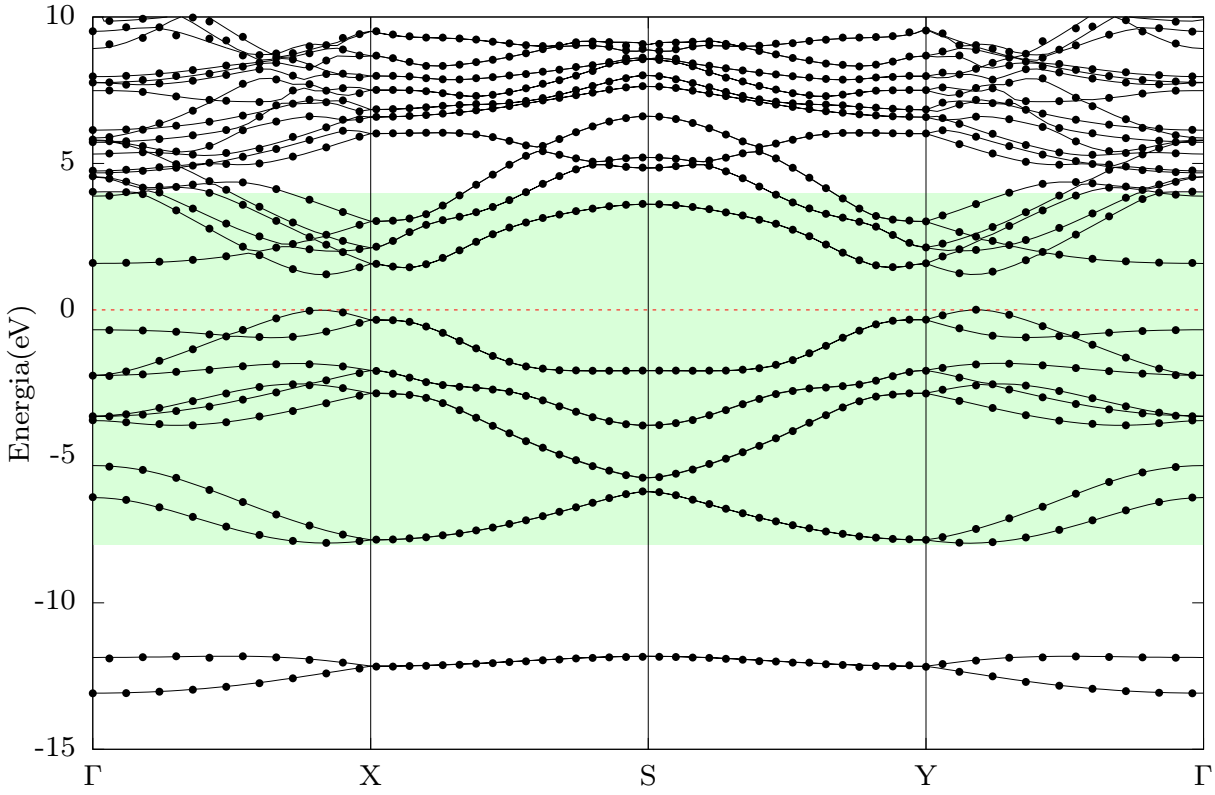


Figura 5.5 - Sobreposição entre a estrutura de bandas calculada com funções de ondas planas PWSCF (linha sólida) e a estrutura de bandas interpolada calculada com funções de Wannier MLWFs (pontos), onde em verde é mostrado a região compreendida entre as janelas internas e externas de energia usadas na interpolação.

O cálculo de S, σ, κ_e e ZT é feito na aproximação de banda rígida (RBA), que assume que as variações de temperatura e concentração de portadores tem reflexo apenas sobre o potencial químico, não modificando de forma significativa os autoestados de energia do sistema. Portanto, considera-se nessa aproximação que a estrutura de bandas não sofre alterações [155]. Na figura 5.6 é apresentado o potencial químico (μ) em função da temperatura (T) e concentração de portadores extrínsecos (Δn). Como o material puro é um semicondutor intrínseco, para baixa concentração de portadores o potencial químico parte do centro da região de gap, fato que está associado ao balanceamento entre o número

de elétrons e buracos do próprio material. O aumento da concentração de portadores extrínsecos do tipo n (elétrons) desloca o potencial químico para as proximidades da banda de condução, enquanto que o aumento da concentração do portadores extrínsecos do tipo p (buracos) desloca o potencial químico para as proximidades da banda de valência. Também pode-se observar que para cada temperatura, existe uma faixa de concentração Δn em que o potencial químico permanece aproximadamente no centro da região de gap. Isto é devido ao fato de que quanto maior a temperatura, maior o número de elétrons e buracos intrínsecos termicamente excitados. Para que alguma alteração significativa no potencial químico seja observada é preciso que a concentração de portadores extrínsecos (adicionados ao material) seja maior ou, aproximadamente, da mesma ordem que os intrínsecos, fazendo com que ocorra um desbalanceamento perceptível na concentração total de portadores.

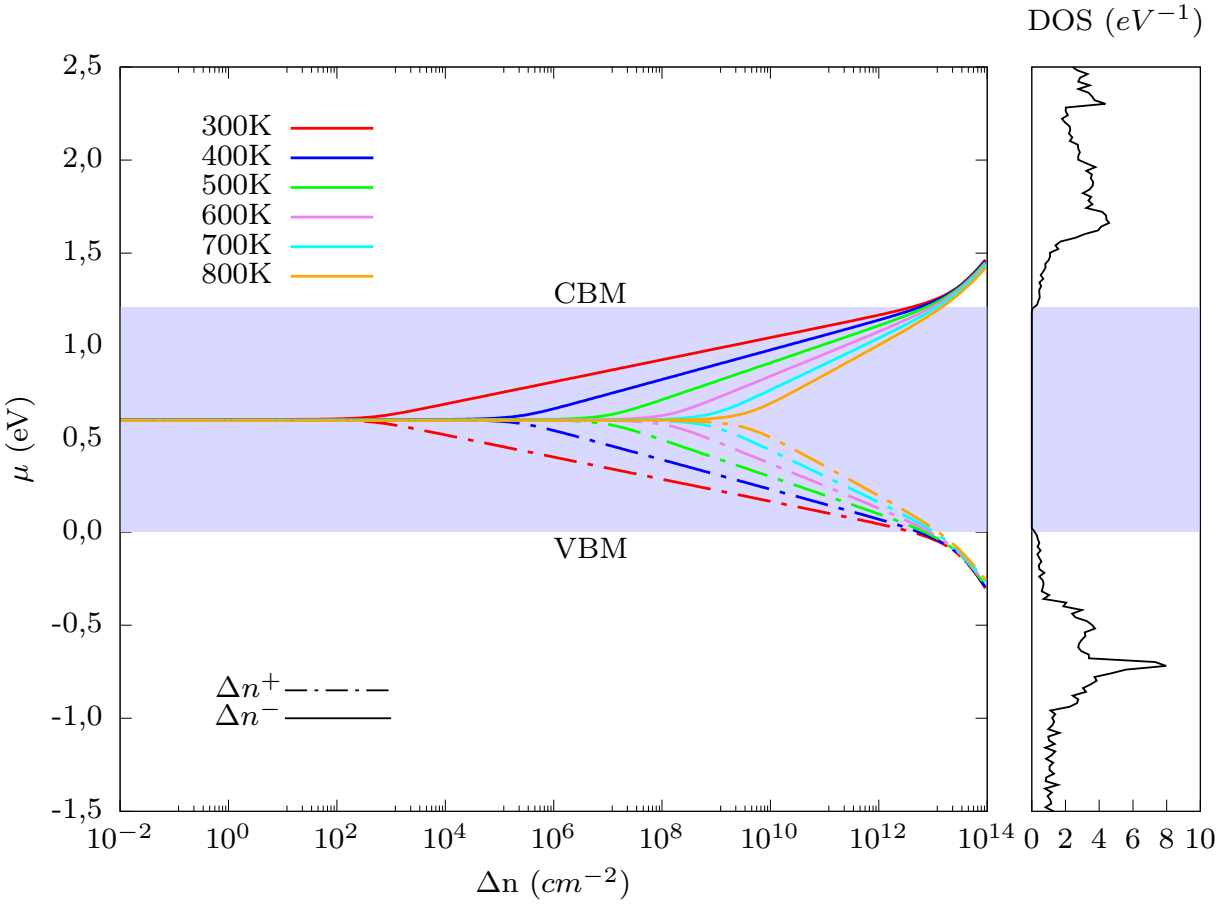


Figura 5.6 - Potencial químico (μ) da M-SnSe em função da temperatura e variação de concentração de portadores, sendo Δn^+ para portadores do tipo p (buracos) e Δn^- para portadores do tipo n (elétrons). O eixo Δn está em escala logarítmica. VBM denota o máximo da banda de valência e CBM o mínimo da banda de condução. O valor do mais alto nível ocupado da banda de valência foi adotado como energia de referência e o preenchimento azul ilustra a região de gap.

Na figura 5.7 (a)[(b)], apresenta-se a componente tensorial $xx[yy]$ da condutividade elétrica em função da temperatura e potencial químico. Não se observa diferença significativa entre a condutividade elétrica dominada por elétrons e buracos, o que indica

que a mobilidade de ambos é equiparável. Também não se observa diferença significativa entre as componentes xx e yy, o que pode ser atribuído a relação aproximadamente simétrica entre os parâmetros a e b. O valor intrínseco da condutividade elétrica para cada temperatura corresponde ao mínimo de cada curva e seu aumento é devido ao efeito da condução bipolar. Quando a concentração de portadores extrínsecos passa a ser significativa, o potencial químico começa a se deslocar para as proximidades da banda de valência ou condução, fazendo com que a condutividade elétrica cresça devido ao aumento na concentração de portadores.

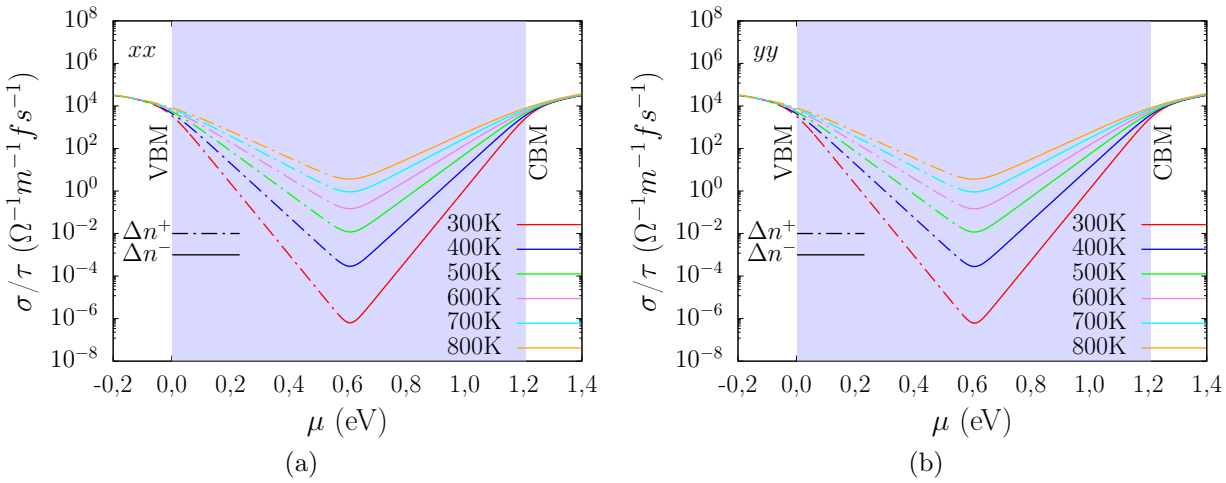


Figura 5.7 - Componente tensorial $xx[yy]$ da condutividade elétrica em função da temperatura e potencial químico, sendo Δn$^+$ para portadores do tipo p (buracos) e Δn$^-$ para portadores do tipo n (elétrons). O eixo σ/τ está em escala logarítmica. VBM denota o máximo da banda de valência e CBM o mínimo da banda de condução. O valor do mais alto nível ocupado da banda de valência foi adotado como energia de referência e o preenchimento azul ilustra a região de gap.

Na figura 5.8 (a)[(b)], apresenta-se a componente tensorial $xx[yy]$ da condutividade térmica eletrônica em função da temperatura e potencial químico. Não se observa diferença significativa entre a condutividade térmica eletrônica dominada por elétrons e buracos, o que está relacionado ao comportamento da condutividade elétrica, uma vez que ambas estão relacionadas pela lei de Wiedemann-Franz. Também não se observa diferença significativa entre as componentes xx e yy, o que também pode ser atribuído a relação aproximadamente simétrica entre os parâmetros a e b. O valor intrínseco de κ_e para cada temperatura corresponde ao mínimo de cada curva e seu aumento é devido ao efeito da condução bipolar. Quando a concentração de portadores extrínsecos passa a ser significativa, o potencial químico começa a se deslocar para as proximidades da banda de valência ou condução, fazendo com que a condutividade térmica eletrônica aumente, proporcionalmente a condutividade elétrica.

Na figura 5.9 (a)[(b)], apresenta-se a componente tensorial $xx[yy]$ do coeficiente de Seebeck em função da temperatura e potencial químico. Não se observa diferença significativa entre o coeficiente de Seebeck dominado por elétrons e buracos. Também não

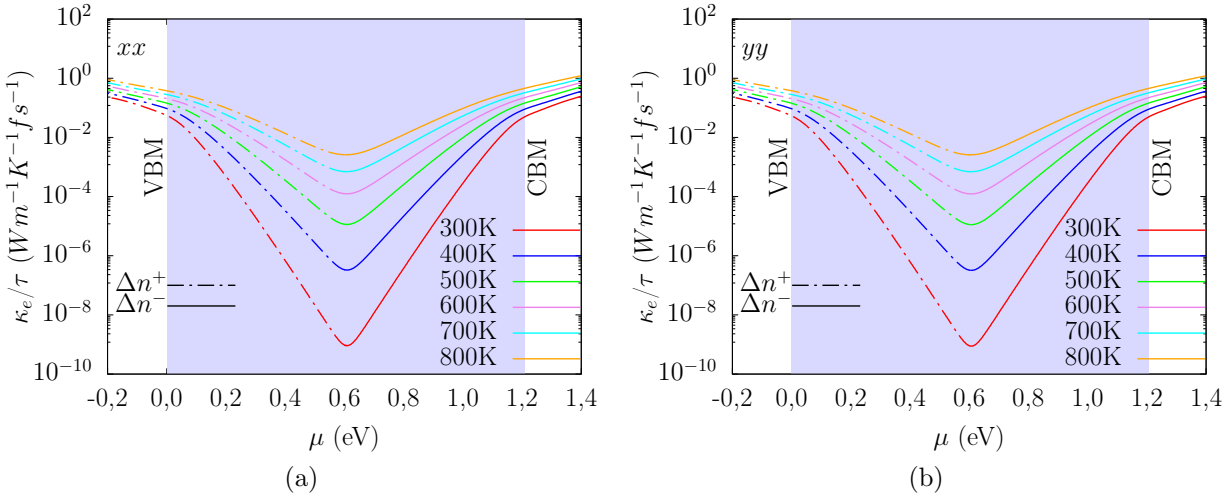


Figura 5.8 - Componente tensorial $xx[yy]$ da condutividade térmica eletrônica em função da temperatura e potencial químico, sendo Δn^+ para portadores do tipo p (buracos) e Δn^- para portadores do tipo n (elétrons). O eixo κ/τ está em escala logarítmica. VBM denota o máximo da banda de valência e CBM o mínimo da banda de condução. O valor do mais alto nível ocupado da banda de valência foi adotado como energia de referência e o preenchimento azul ilustra a região de gap.

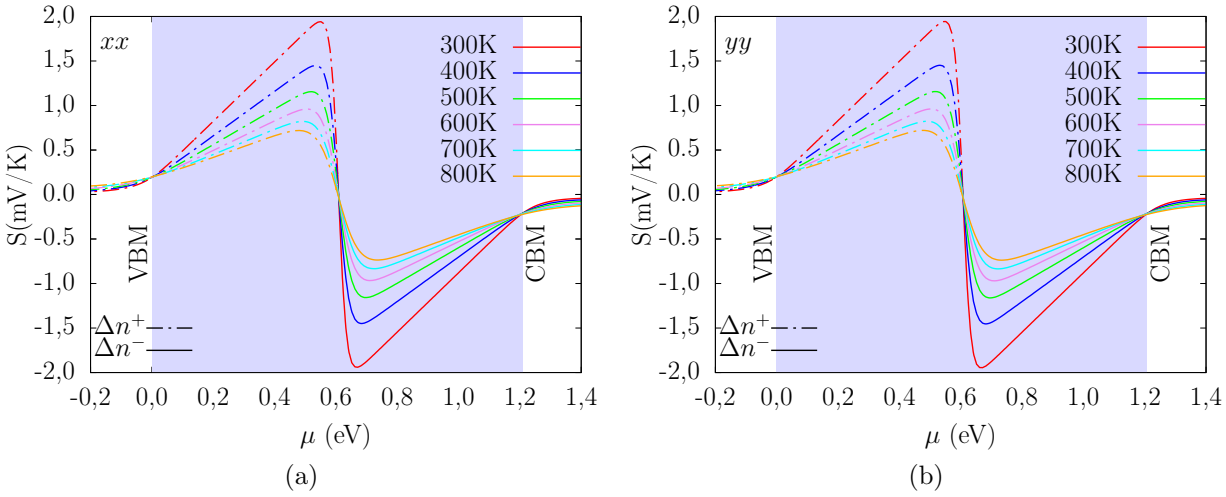


Figura 5.9 - Componente tensorial $xx[yy]$ da coeficiente de Seebeck em função da temperatura e potencial químico, sendo Δn^+ para portadores do tipo p (buracos) e Δn^- para portadores do tipo n (elétrons). VBM denota o máximo da banda de valência e CBM o mínimo da banda de condução. O valor do mais alto nível ocupado da banda de valência foi adotado como energia de referência e o preenchimento azul ilustra a região de gap.

se observa diferença significativa entre as componentes xx e yy, o que pode ser atribuído a relação aproximadamente simétrica entre os parâmetros a e b. O valor intrínseco de S, a menos de pequenas flutuações numéricas inerentes ao cálculo computacional, é nulo, uma vez que o material apresenta característica de um semicondutor intrínseco. Conforme a temperatura aumenta, observa-se que o valor absoluto do coeficiente de Seebeck diminui, fato que pode ser atribuído ao efeito da condução bipolar dos portadores intrínsecos. Para uma baixa concentração de portadores, o coeficiente de Seebeck sai da região intrínseca

e atinge seu valor absoluto máximo e depois passa a cair devido ao aumento significativo de Δn.

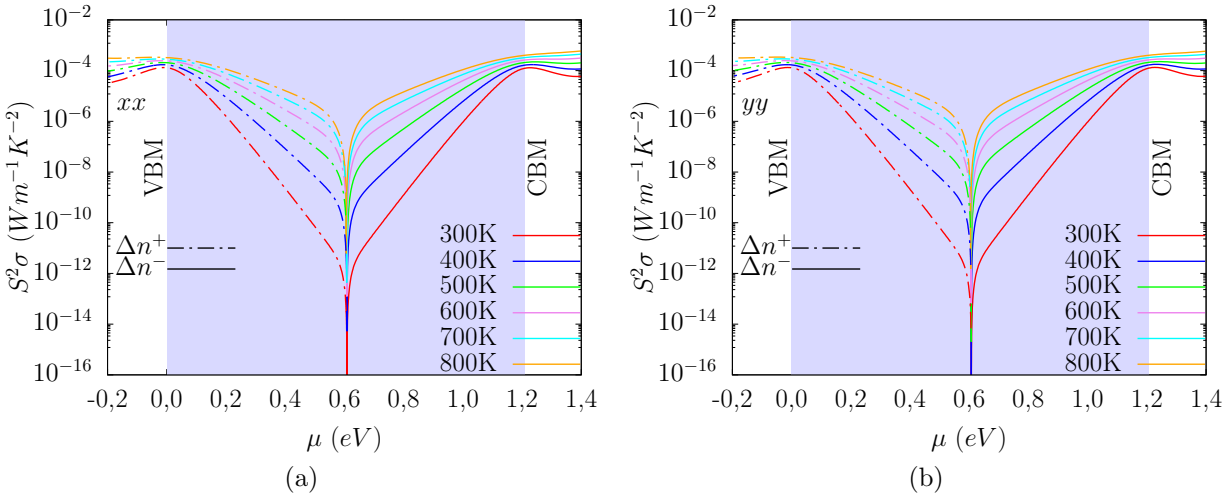


Figura 5.10 - Componente tensorial $xx[yy]$ do fator de potência em função da temperatura e potencial químico, sendo Δn$^+$ para portadores do tipo p (buracos) e Δn$^-$ para portadores do tipo n (elétrons). O eixo $S^2\sigma$ está em escala logarítmica. VBM denota o máximo da banda de valência e CBM o mínimo da banda de condução. O valor do mais alto nível ocupado da banda de valência foi adotado como energia de referência e o preenchimento azul ilustra a região de gap.

Na figura 5.10 (a)[(b)], apresenta-se a componente tensorial $xx[yy]$ do fator de potência em função da temperatura e potencial químico. O fator de potência reflete a relação entre S e σ, que muitas vezes é conflitante. Como pode-se observar nas figuras 5.7 e 5.9, enquanto o valor absoluto do coeficiente de Seebeck é alto para uma baixa concentração de portadores (potencial químico nas proximidades do centro da região de gap), a condutividade elétrica é baixa. Quando a concentração de portadores é alta (potencial químico nas proximidades da VBM ou CBM) a condutividade elétrica é alta, mas o coeficiente de Seebeck é baixo. Na faixa de temperatura analisada, o coeficiente de Seebeck diminui com a temperatura, efeito da condução bipolar dos portadores intrínsecos, enquanto que o mesmo efeito faz a condutividade elétrica aumentar. O fator de potência reflete a competição entre estas duas propriedades. Como a M-SnSe apresenta comportamento de um semicondutor intrínseco, o valor intrínseco do fator de potência para todas as faixas de temperatura é nulo. O fator de potência aumenta com a temperatura e concentração de portadores, indicando que a condutividade elétrica é dominante, conseguindo compensar os efeitos da redução do coeficiente de Seebeck.

Por fim, na figura 5.11 (a)[(b)], apresenta-se a componente tensorial $xx[yy]$ do valor superior da figura de mérito, que está relacionada a máxima eficiência termoelétrica que a M-SnSe pode apresentar, tendo em vista que não foi possível calcular a condutividade térmica da rede. Assim como as demais propriedades, não se observa diferença significativa entre a figura de mérito dominada por elétrons e buracos, também não existindo

diferença significativa entre as componentes xx e yy, o que se atribui a relação aproximadamente simétrica entre os parâmetros a e b. O valor intrínseco de ZT_{sup}, é nulo, uma vez que o material apresenta característica de um semicondutor intrínseco. Para valores do potencial químico compreendido dentro da região de gap, observa-se uma redução na figura de mérito com o aumento de temperatura, indicando que a condutividade térmica eletrônica passa a contrabalancear de forma mais significativa o fator de potência. Para um potencial químico fora da região de gap, penetrando na banda de valência ou condução, a figura de mérito passa a aumentar com a temperatura, o que está de acordo com os resultados de Wang et al. [44]. Os valores máximos para a figura de mérito ao longo dos eixos a e b obtidos para a região do potencial químico que corresponde a uma faixa de concentração de 10^4 a 10^{10} portadores/cm^2 são de 0,998, 0,992, 0,985, 0,975, 0,962 e 0,948 para 300K, 400K, 500K, 600K, 700K e 800K respectivamente.

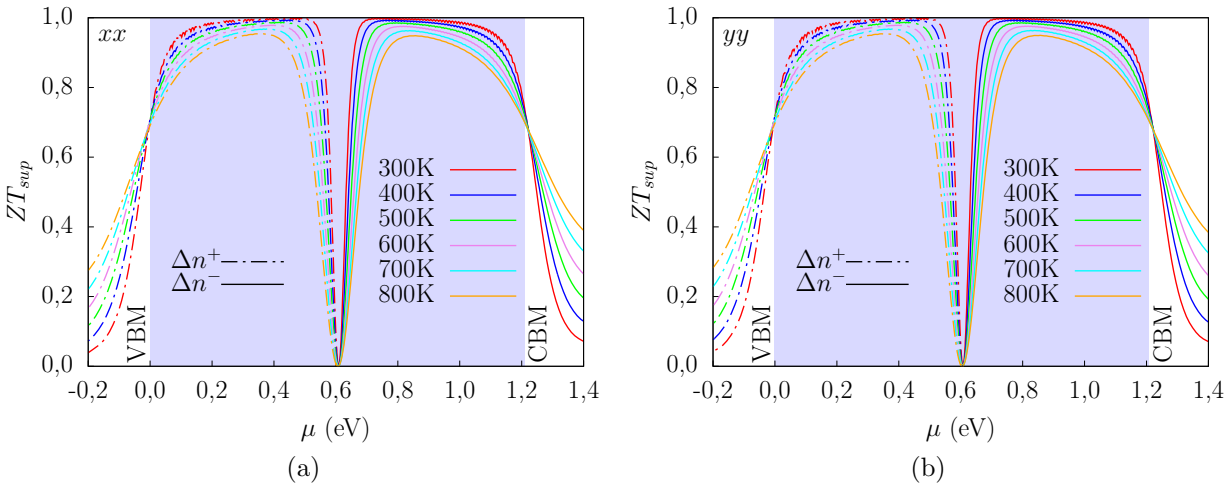


Figura 5.11 - Componente tensorial $xx[yy]$ da figura de mérito em função da temperatura e potencial químico, sendo Δn^+ para portadores do tipo p (buracos) e Δn^- para portadores do tipo n (elétrons). VBM denota o máximo da banda de valência e CBM o mínimo da banda de condução. O valor do mais alto nível ocupado da banda de valência foi adotado como energia de referência e o preenchimento azul ilustra a região de gap.

Comparar a máxima figura de mérito ZT_{sup} obtida na metodologia aqui apresentada torna-se uma tarefa difícil devido as diferentes ênfases dada para a faixa de temperatura, potencial químico e/ou concentração de portadores. Far-se-á um comparativo com quatro trabalhos, os quais conseguiram calcular ZT, uma vez que através de diferentes metodologias conseguiram estimar ou calcular a condutividade térmica da rede. Wang et al. [44] calcularam ZT em função do potencial químico, mas para valores que se estendem muito além da região de gap do material. Em seus resultados, ZT possui valor de 2,47[2,76] a 700K ao longo do eixo a para um potencial químico de -0,62[0,575] eV. Ao longo do eixo b, reportaram ZT de 2,51[3,27] para um potencial químico de -0,63[0,54] eV. Para valores de potenciais químicos além da região de gap, mostraram que ZT aumenta com a temperatura. Em outro estudo, Hu et al. [46] reportaram ZT de 1,36[2,42], com

concentração de 5.10^{19} portadores/cm^3, para 300[800]K. Os trabalho de Wang et al. [44] e Hu et al. [46] tem em comum a utilização do funcional híbrido HSE06 para os cálculos das propriedades de transporte. Ding et al. [47] obtiveram um valor de ZT de aproximadamente 0,8 para os eixos a e b com concentração entre 10^{19} e 10^{20} portadores do tipo p por cm^3 a uma temperatura de 750K e um tempo de relaxação de 100 fs, enquanto nas mesmas condições, mas para portadores do tipo n obtiveram ZT de 0,9. Guo et al. [153] obtiveram ZT de aproximadamente 0,7[0,8] para um nível de dopagem correspondente a portadores do tipo $n[p]$ ao longo do eixo a e b a uma temperatura de 900K, enquanto a 600K ZT é aproximadamente 0,55[0,6]. Os trabalho de Ding et al. [47] e Guo et al. [153] tem em comum a utilização de um funcional PBE baseado sobre a aproximação GGA. Tendo em vista que os resultados apresentados na figura 5.11 não levam em consideração a condutividade térmica da rede, fica evidente que a inclusão de tal propriedade, uma vez estando disponível, irá conduzir a um valor de $ZT < 1$, o que fica, ao menos qualitativamente, em boa concordância com os resultados de Ding et al. [47] e Guo et al. [153]. Além de percebermos que os cálculos computacionais são sensíveis aos diferentes tipos de funcionais, deve-se também considerar as limitações impostas pelo uso das aproximações de banda rígida e tempo de relaxação, sendo este último, em geral, anisotrópico, dependente da temperatura, concentração e tipo de portadores.

5.3 Monocamadas de $SnSe_{1-x}$, $Sn_{1-x}Se$, $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$

5.3.1 Metodologia

As propriedades termoelétricas das monocamadas de SnSe modificada por vacância (M-$SnSe_{1-x}$, M-$Sn_{1-x}Se$) e dopadas substitucionalmente por átomos de Ag (M-$SnSe_{1-x}Ag_x$, M-$Sn_{1-x}SeAg_x$), nas proporções de 25% e 12,5%, conforme apresentadas na figura 5.12, foram obtidas usando a abordagem DFT+U, implementada no pacote Quantum espresso [13, 14] em conjunto com o pacote Wannier90 [142–145] e a teoria semi-clássica do transporte de Boltzmann, implementada no módulo BoltzWann [146]. O funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [124] baseado na aproximação GGA foi usado para descrever o funcional energia de troca e correlação por meio de um pseudopotencial com conservação de norma [125]. Os parâmetros Hubbard para os átomos de Sn, de configuração eletrônica [Kr]$4d^{10}5s^25p^2$, e Se, de configuração eletrônica [Ar]$3d^{10}4s^24p^4$, foram obtidos de Gusmão et al. [42], sendo 0,102832 eV para átomos de Sn e 2,480109 eV para átomos de Se. O parâmetro Hubbard para o átomo de Ag, de configuração eletrônica [Kr]$4d^{10}5s^1$ foi calculado conforme implementado no pacote Quantum Espresso, sendo seu valor 8,7419 eV. Para prevenir eventuais interações entre monocamadas adjacen-

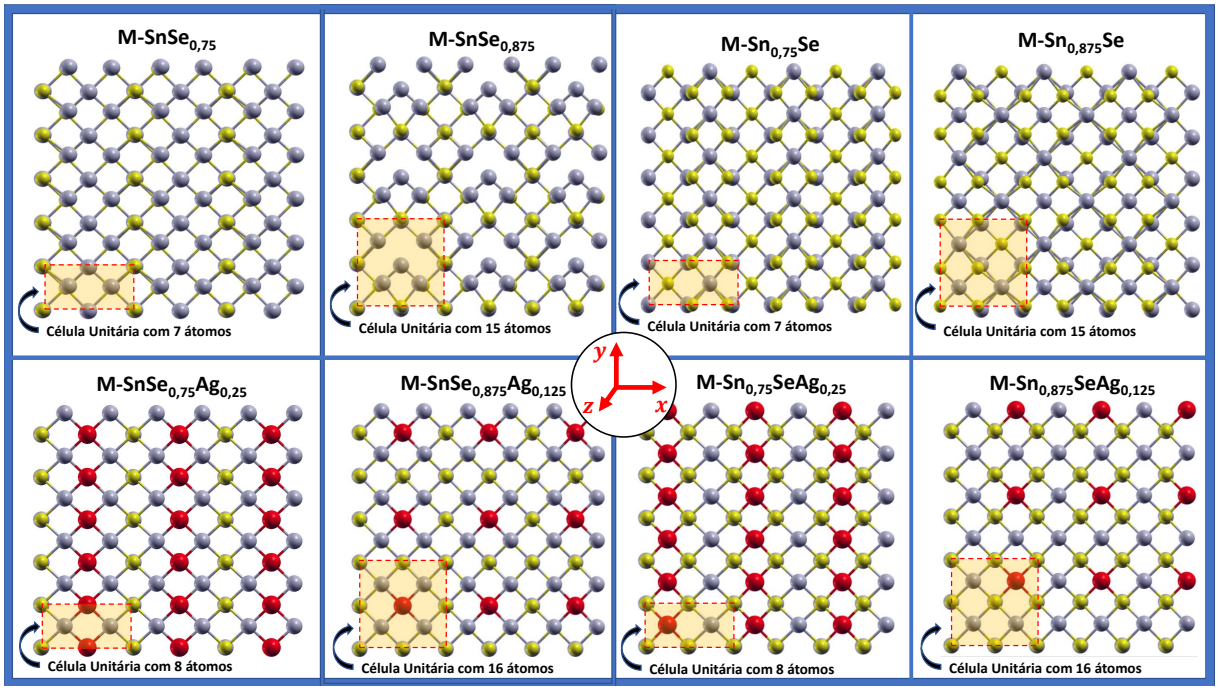


Figura 5.12 - Monocamadas de $Sn_{1-x}Se$, $SnSe_{1-x}$, $Sn_{1-x}SeAg_x$, $SnSe_{1-x}Ag_x$.. As esferas de cor cinza representam os átomos de Sn, as de cor amarela os de Se e as de cor vermelha os átomos de Ag.

tes foi adotado uma região de vácuo de 25 Å ao longo do eixo c. A otimização geométrica foi realizada adotando-se o algoritmo quase-Newton Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), com critério de convergência de 10^{-3} eV/Å para a força e 10^{-6} eV para a energia, mantendo-se fixa a distância ao longo do eixo c. Através de testes de convergência, a energia cinética de corte para as funções de onda foi adotada em 0,816 KeV, enquanto que para a densidade de carga foi assumido o valor de 3,265 KeV. A zona de Brillouin foi dividida em uma malha 12 x 12 x 1 de pontos $\boldsymbol{k}$ de Monkhorst-Pack [128] para as estruturas com 15 e 16 átomos na célula unitária e 6 x 10 x 1 para as estruturas com 7 e 8 átomos na célula unitária. Após a otimização geométrica foram calculados a estrutura de bandas, densidade de estados e propriedades de transporte (na *aproximação do tempo de relaxação*). A condutividade elétrica (σ), condutividade térmica eletrônica (κ_{el}), coeficiente de Seebeck (S) e limite superior da figura de mérito (ZT_{sup}) foram obtidos [†] em função da temperatura e potencial químico. A visualização e impressão do modelo estrutural e a seleção da malha de pontos $\boldsymbol{k}$ foram feitos com o pacote XCrySDen [147] e todos o gráficos fora viabilizados pelo software gnuplot [148]. O caminho padrão adotado ao longo da FBZ para o cálculo das estruturas de bandas foi escolhido de acordo com Setyawan et al. [149].

[†]Para as estruturas que apresentaram comportamento semicondutor, através da análise da estrutura de bandas, as propriedades de transporte foram obtidas na aproximação de banda rígida.

5.3.2 Otimização Geométrica

Na tabela 5.4 apresenta-se os parâmetros geométricos das monocamadas de SnSe modificada por vacância, M-$SnSe_{1-x}$, M-$Sn_{1-x}Se$, e dopadas substitucionalmente por átomos de Ag, M-$SnSe_{1-x}Ag_x$, M-$Sn_{1-x}SeAg_x$, nas proporções apresentadas na figura 5.12, resultante da aplicação do algoritmo BFGS, considerando a abordagem DFT+U, onde a e b são os parâmetros de rede, d a distância interplanar média c a região de vácuo entre monocamadas adjacentes. Também é apresentado na referida tabela a energia de coesão das estruturas, todas calculadas a partir de expressões similares a equação (5.2), onde subtrae-se a energia total da estrutura por célula unitária da soma das energias individuais de cada átomo que a compõe. Para o cálculo da energia do átomo isolado, tomou-se uma célula unitária com dimensões grandes o suficiente para prevenir eventuais interações interatômicas. As supercélulas com 15 e 16 átomos possuem energia de coesão menor do que as supercélulas com 7 e 8 átomos, entretanto todas são negativas, o que é favorável a estabilidade dos sistemas.

Tabela 5.4 - Parâmetros otimizados para as monocamadas de SnSe modificada por vacância, M-$SnSe_{1-x}$, M-$Sn_{1-x}Se$, e dopadas substitucionalmente por átomos de Ag, M-$SnSe_{1-x}Ag_x$, M-$Sn_{1-x}SeAg_x$, na abordagem DFT+U, onde a e b são os parâmetros de rede, d a distância interplanar média, c a região de vácuo entre monocamadas adjacentes e E_{coh} é a energia de coesão.

Estrutura	átomos/célula unitária	a(Å)	b(Å)	d(Å)	c(Å)	E_{coh} (eV)
M-$SnSe_{0,75}$	7 (4Sn, 3Se)	8,129	4,262	2,761	25	-2,01
M-$Sn_{0,75}Se$	7 (3Sn, 4Se)	8,697	3,958	2,575	25	-2,03
M-$SnSe_{0,875}$	15 (8Sn, 7Se)	8,461	8,523	2,747	25	-4,40
M-$Sn_{0,875}Se$	15 (7Sn, 8Se)	8,462	8,465	2,719	25	-4,41
M-$SnSe_{0,75}Ag_{0,25}$	8 (4Sn, 3Se, 1Ag)	8,765	4,066	2,744	25	-2,19
M-$Sn_{0,75}SeAg_{0,25}$	8 (3Sn, 4Se, 1Ag)	8,168	4,108	2,778	25	-2,22
M-$SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$	16 (8Sn, 7Se, 1Ag)	8,483	8,488	2,756	25	-4,57
M-$Sn_{0,875}SeAg_{0,125}$	16 (7Sn, 8Se, 1Ag)	8,373	8,375	2,709	25	-4,61

5.3.3 Propriedades eletrônicas

Nas figuras 5.13-5.20 apresenta-se as estruturas de bandas, DOS e PDOS (por átomo) obtidas na abordagem DFT+U para as monocamadas modificadas por vacância: M-$SnSe_{1-x}$ e M-$Sn_{1-x}Se$, e dopadas substitucionalmente por átomos de Ag: M-$SnSe_{1-x}Ag_x$ e M-$Sn_{1-x}SeAg_x$. As estruturas modificadas por vacância, M-$SnSe_{0,75}$, figura 5.13, e M-$Sn_{0,75}Se$, figura 5.15, correspondente a 25% de vacância de átomos de Se e Sn, respectivamente, apresentam comportamento metálico, com as proximidades da energia de Fermi, conforme figuras 5.21 e 5.23, sendo dominada pelos orbitais p dos átomos

de Sn e Se, respectivamente. Por outro lado, as estruturas M-$SnSe_{0,875}$, figura 5.14, e M-$Sn_{0,875}Se$, figura 5.16, correspondente a 12,5% de vacância de átomos de Se e Sn, respectivamente, apresentam comportamento semicondutor, com a primeira possuindo gap indireto de 0,66 eV (45,5% menor do que para a M-SnSe) e a segunda possuindo gap direto de 0,44 eV (63,6% menor do que para a M-SnSe), com as proximidades da VBM e CBM, conforme figuras 5.22 e 5.24, sendo dominada pelos orbitais p dos átomos de Sn e Se, respectivamente. As estruturas dopadas substitucionalmente por átomos de Ag, M-$SnSe_{0,75}Ag_{0,25}$, M-$SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$, M-$Sn_{0,75}SeAg_{0,25}$ e M-$Sn_{0,875}SeAg_{0,125}$, onde as duas primeiras correspondem a dopagem substitucional de átomos de Se por Ag na proporção de 25% e 12,5%, e as duas últimas à dopagem substitucional de átomos de Sn por Ag nas mesmas proporções, apresentam, conforme as figuras 5.17-5.20, comportamento metálico, com as proximidades da energia de Fermi, conforme figuras 5.25 e 5.26, sendo dominada pelos orbitais p dos átomos de Sn (M-$SnSe_{0,75}Ag_{0,25}$, M-$SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$), e, conforme figuras 5.27 e 5.28, orbitais p dos átomos de Se (M-$Sn_{0,75}SeAg_{0,25}$, M-$Sn_{0,875}SeAg_{0,125}$). A posição da energia de Fermi e a disposição das bandas de energia, nos permite concluir que a estrutura M-$SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$, figura 5.18, tem seu processo de condução dominado por elétrons, enquanto que a estrutura M-$Sn_{0,875}SeAg_{0,125}$, figura 5.20 tem seu processo de condução dominada por buracos.

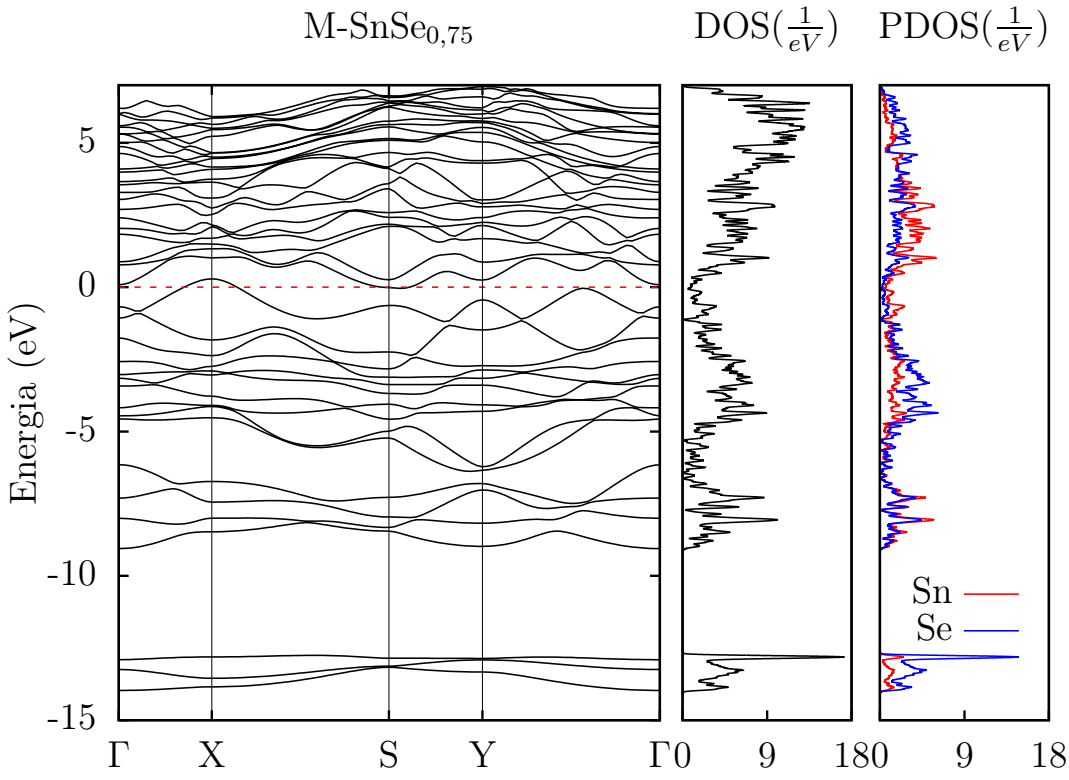


Figura 5.13 - Estrutura de bandas, densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) por átomo para as monocamadas de $SnSe_{0,75}$, na abordagem DFT+U.

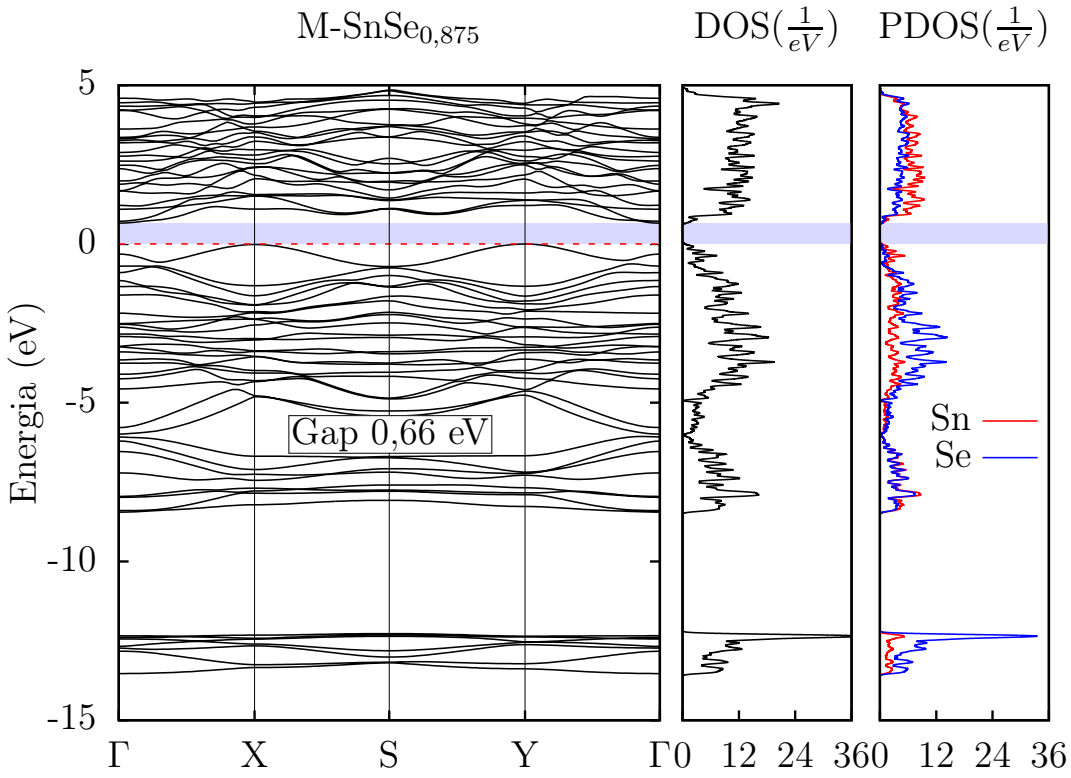


Figura 5.14 - Estrutura de bandas, densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) por átomo para as monocamadas de $SnSe_{0,875}$, na abordagem DFT+U.

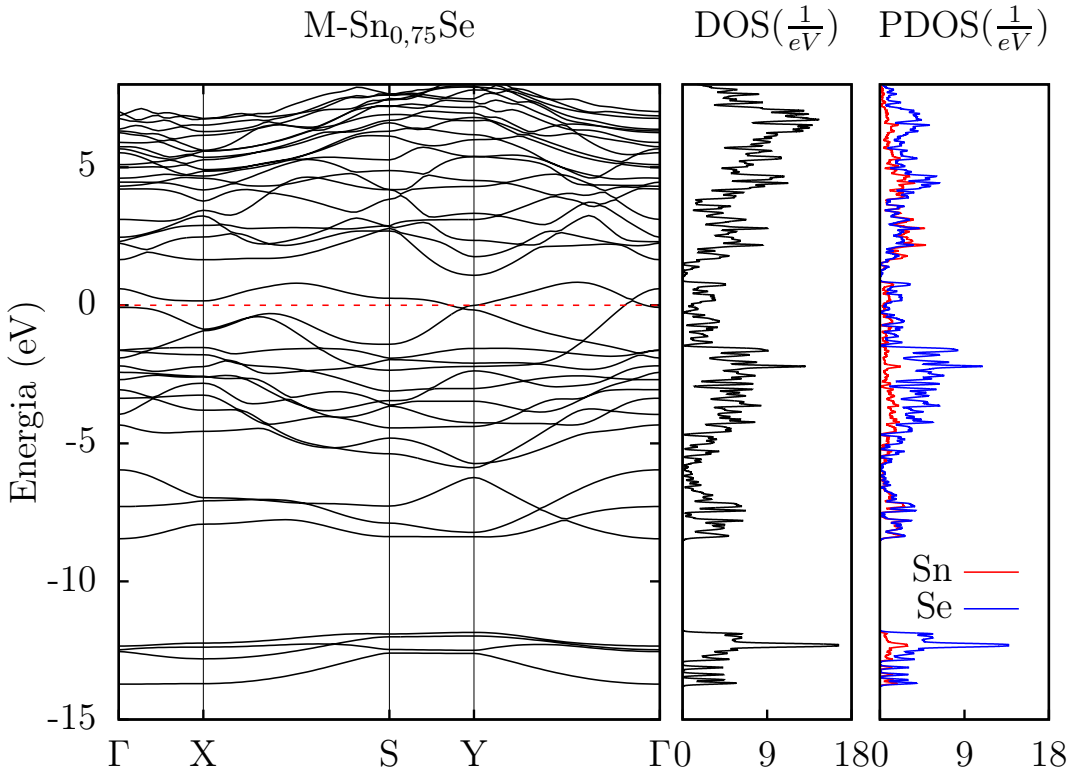


Figura 5.15 - Estrutura de bandas, densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) por átomo para as monocamadas de $Sn_{0,75}Se$, na abordagem DFT+U.

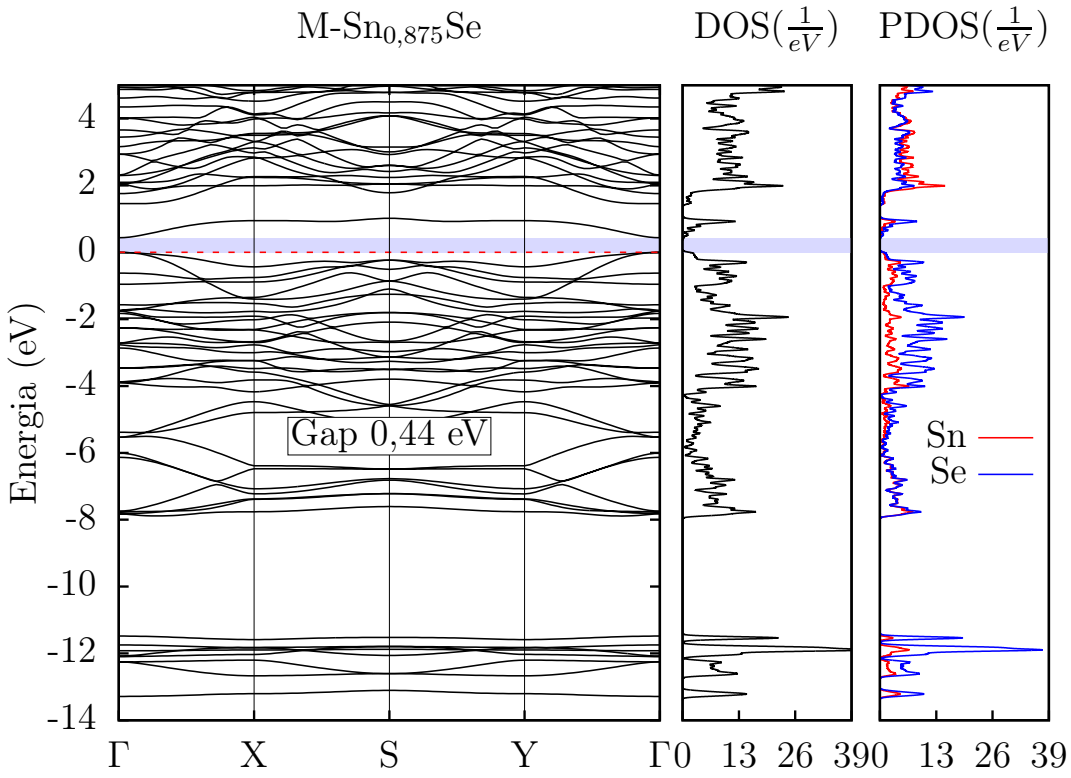


Figura 5.16 - Estrutura de bandas, densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) por átomo para as monocamadas de $Sn_{0,875}Se$, na abordagem DFT+U.

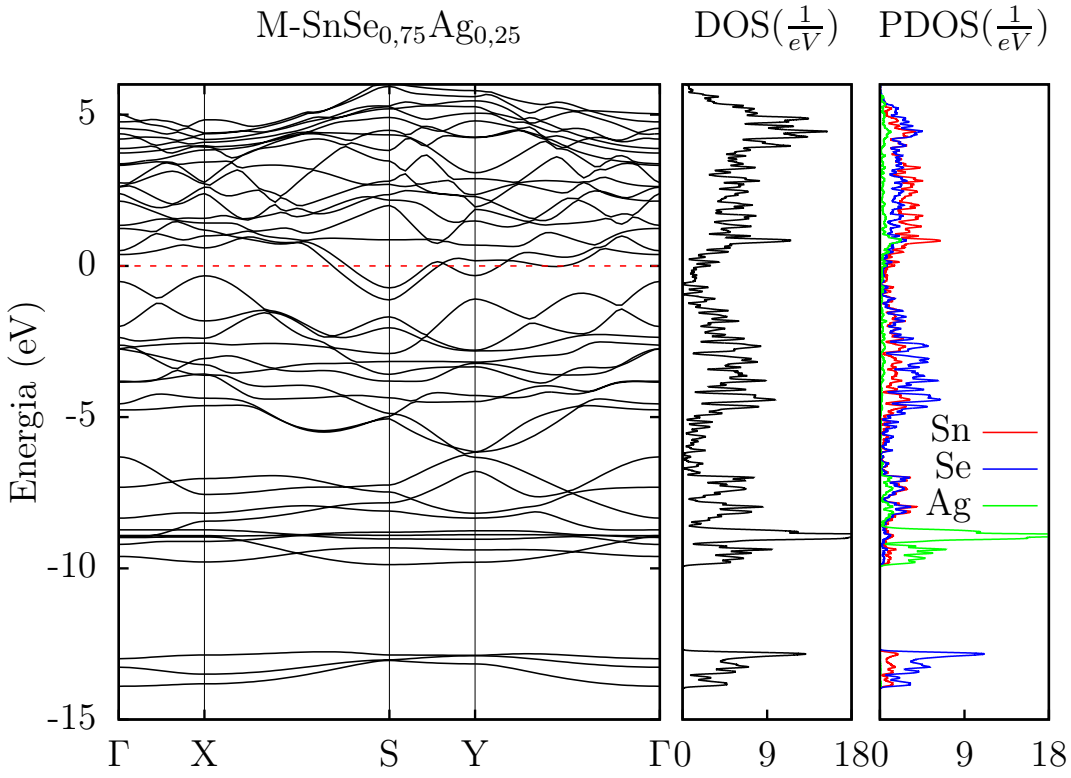


Figura 5.17 - Estrutura de bandas, densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) por átomo para as monocamadas de $SnSe_{0,75}Ag_{0,25}$, na abordagem DFT+U.

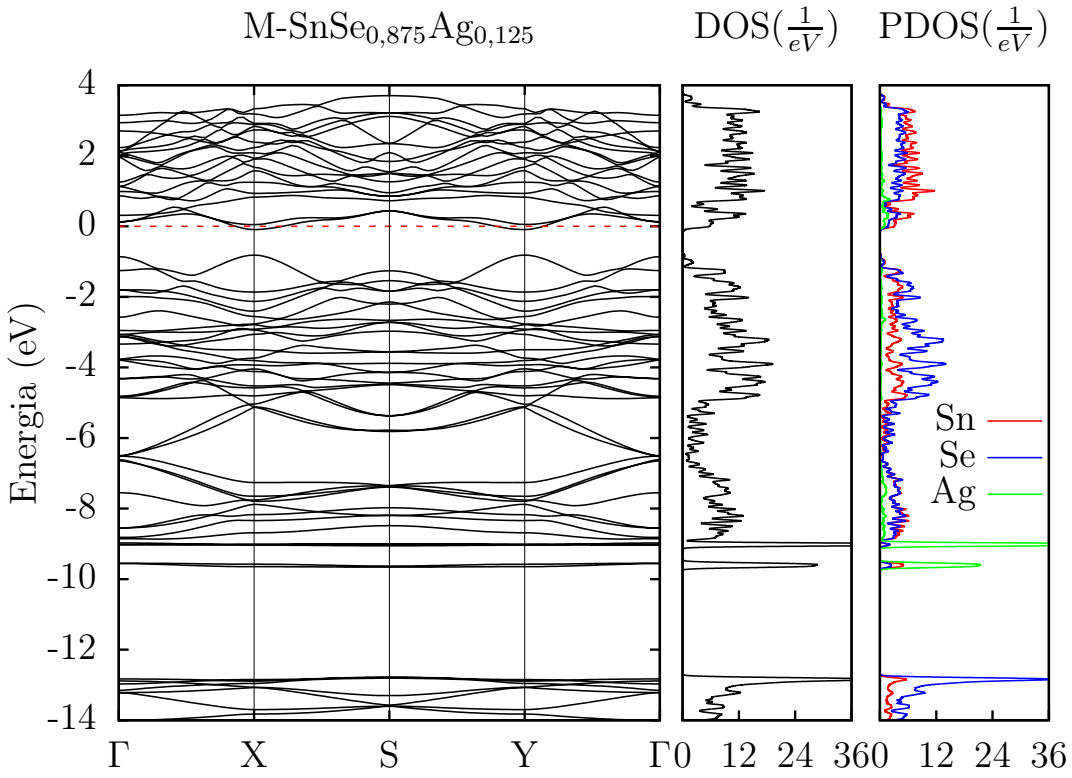


Figura 5.18 - Estrutura de bandas, densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) por átomo para as monocamadas de $SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$, na abordagem DFT+U.

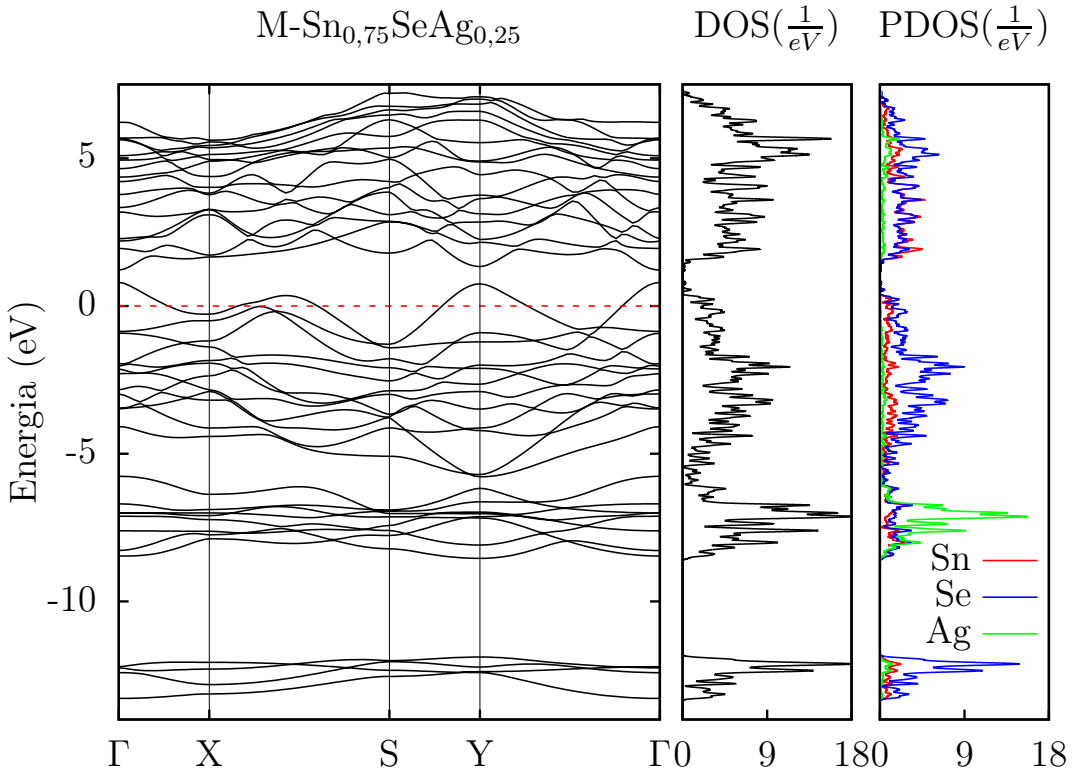


Figura 5.19 - Estrutura de bandas, densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) por átomo para as monocamadas de $Sn_{0,75}SeAg_{0,25}$, na abordagem DFT+U.

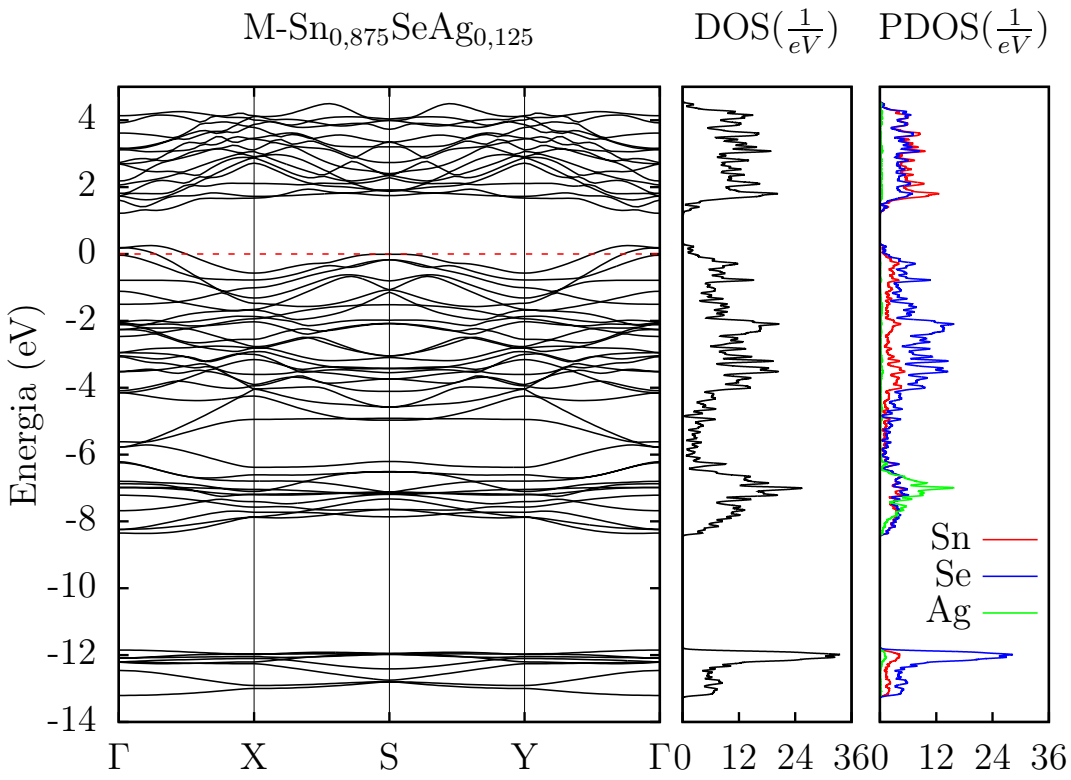


Figura 5.20 - Estrutura de bandas, densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) por átomo para as monocamadas de $Sn_{0,875}SeAg_{0,125}$, na abordagem DFT+U.

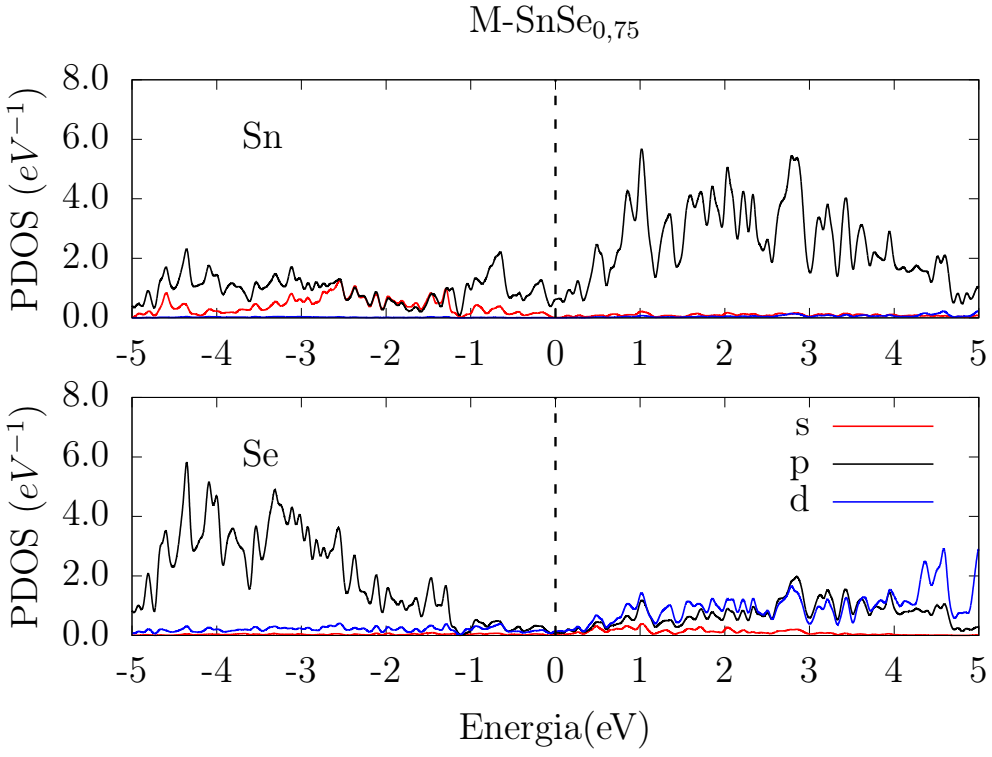


Figura 5.21 - PDOS por orbitais para as monocamadas de $SnSe_{0,75}$, na abordagem DFT+U.

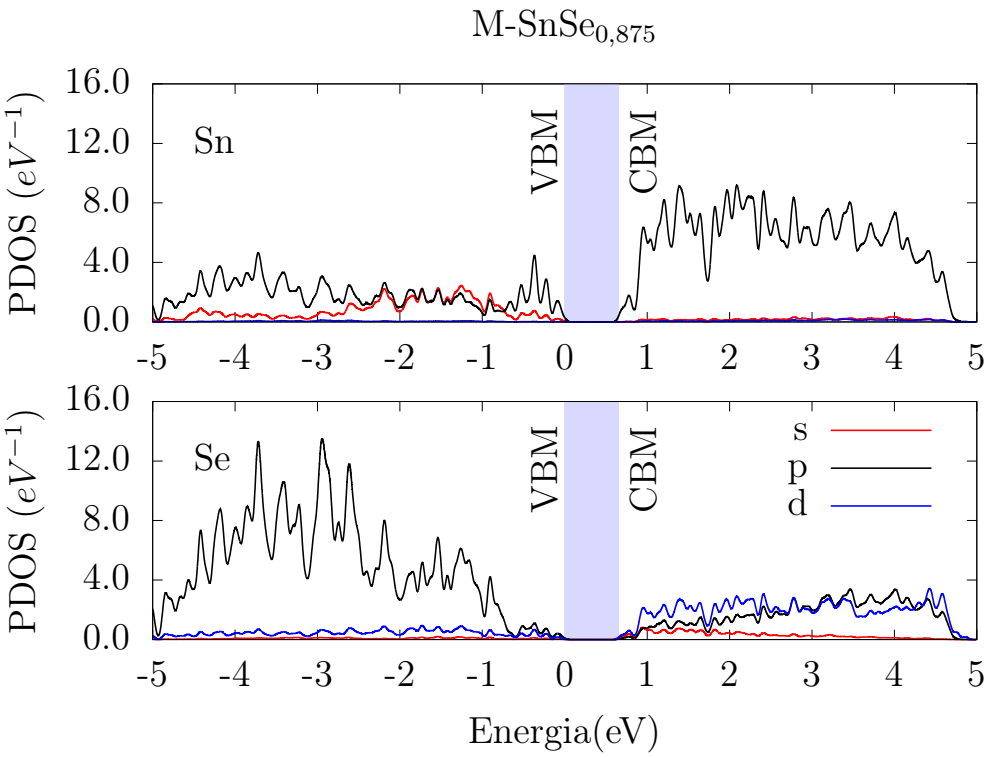


Figura 5.22 - PDOS por orbitais para as monocamadas de $SnSe_{0,875}$, na abordagem DFT+U.

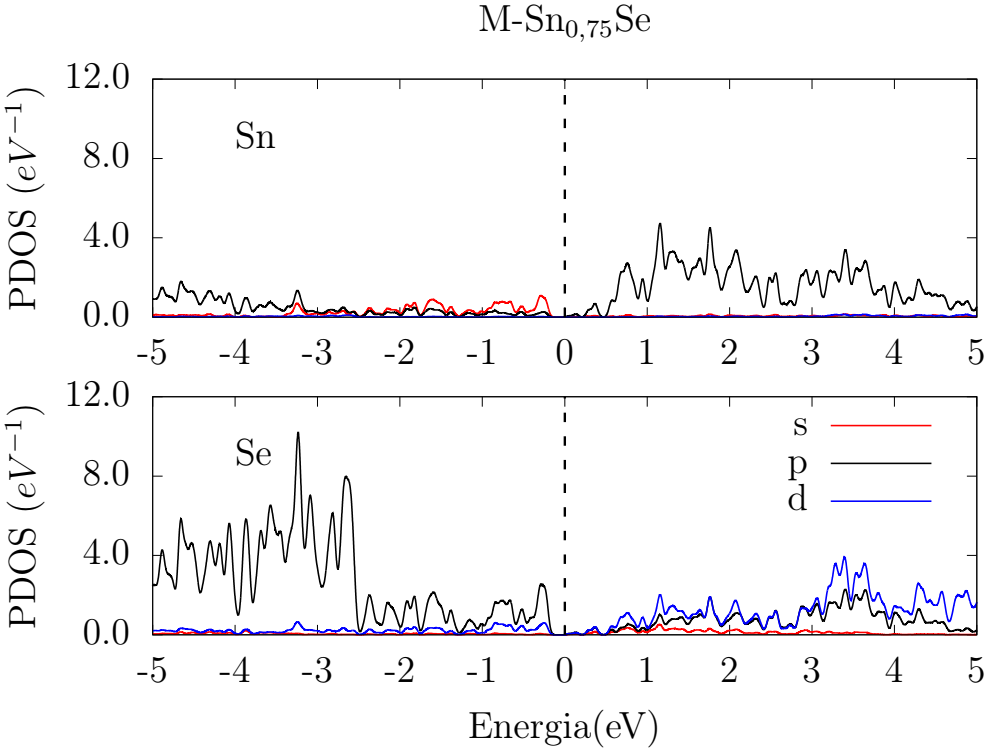


Figura 5.23 - PDOS por orbitais para as monocamadas de $Sn_{0,75}Se$, na abordagem DFT+U.

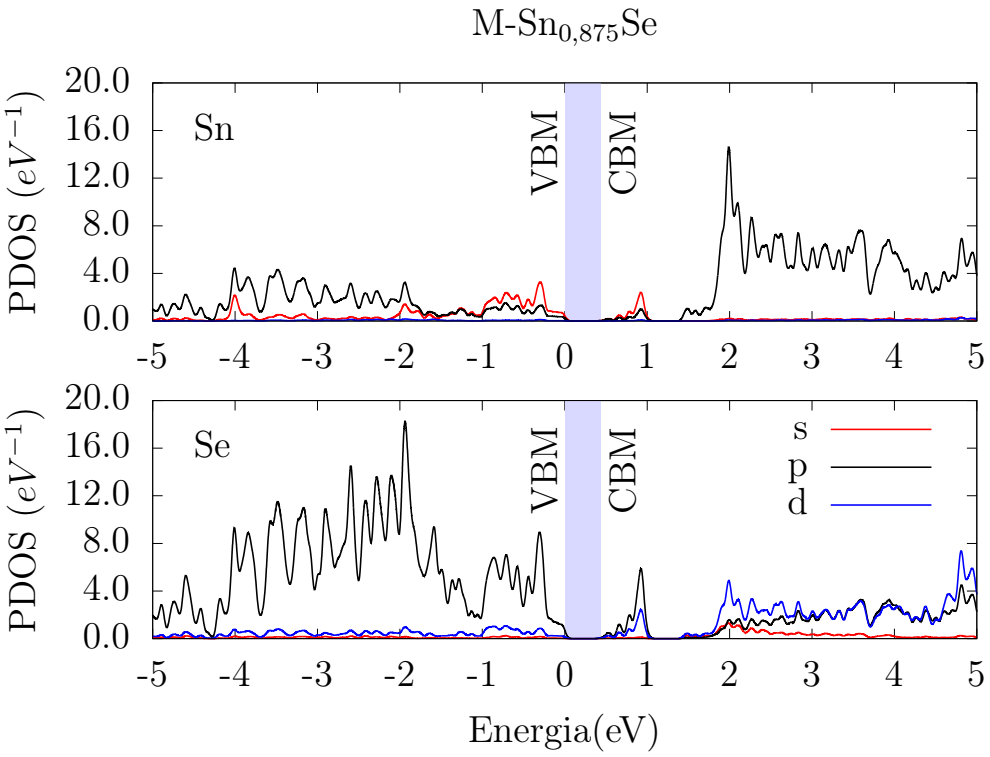


Figura 5.24 - PDOS por orbitais para as monocamadas de $Sn_{0,875}Se$, na abordagem DFT+U.

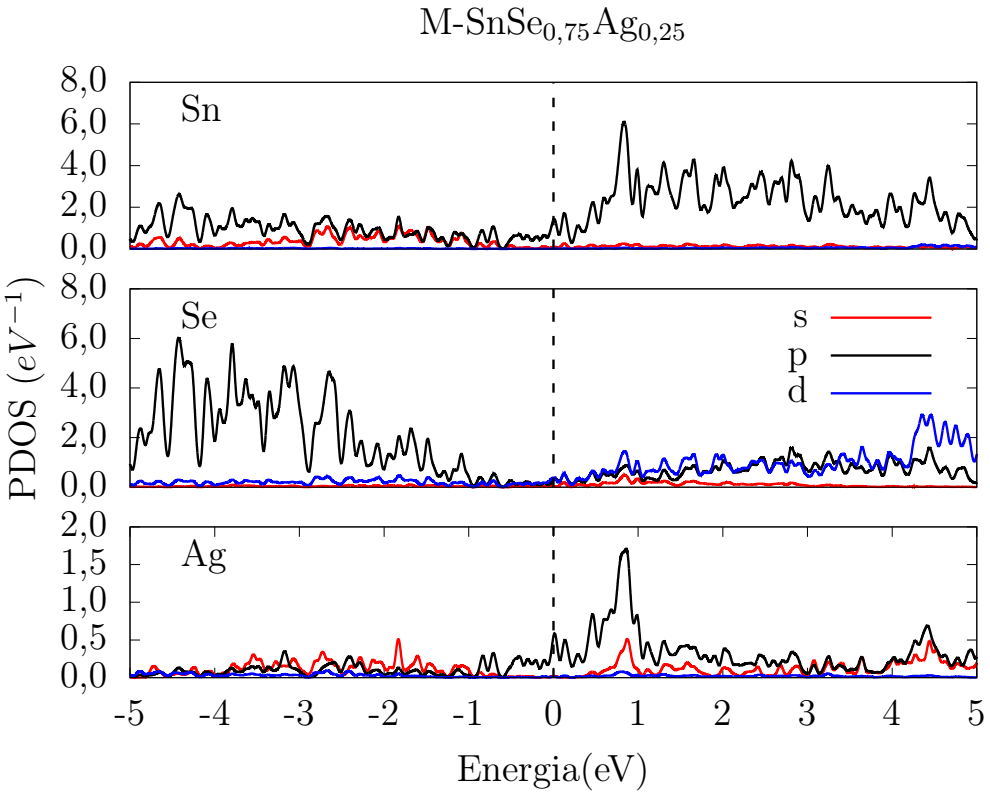


Figura 5.25 - PDOS por orbitais para as monocamadas de $SnSe_{0,75}Ag_{0,25}$, na abordagem DFT+U. O valor da energia de Fermi foi adotada como energia de referência.

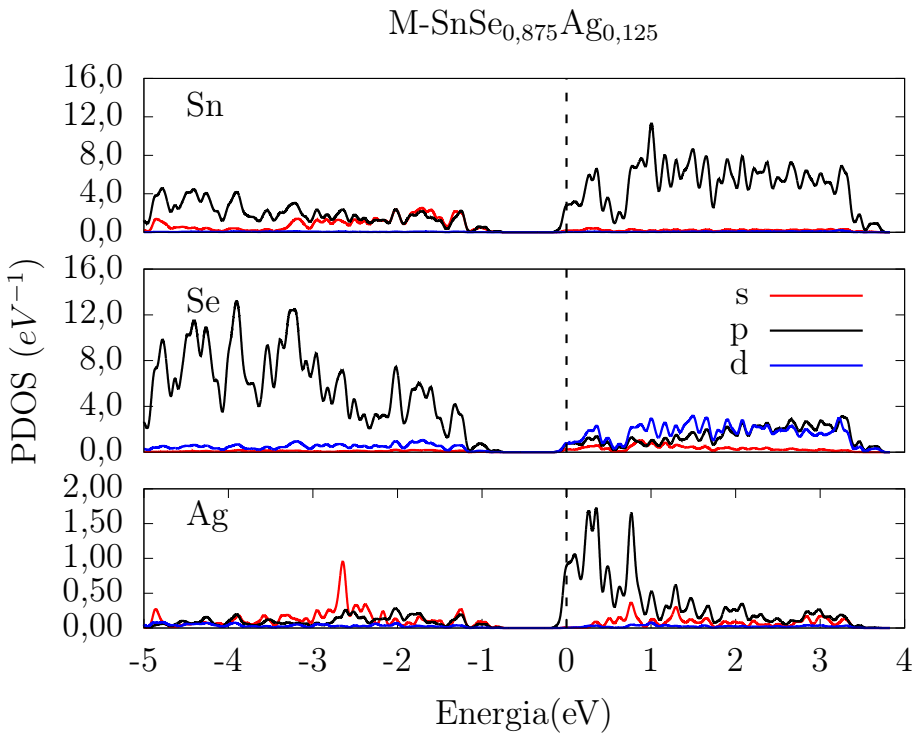


Figura 5.26 - PDOS por orbitais para as monocamadas de $SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$, na abordagem DFT+U. O valor da energia de Fermi foi adotada como energia de referência.

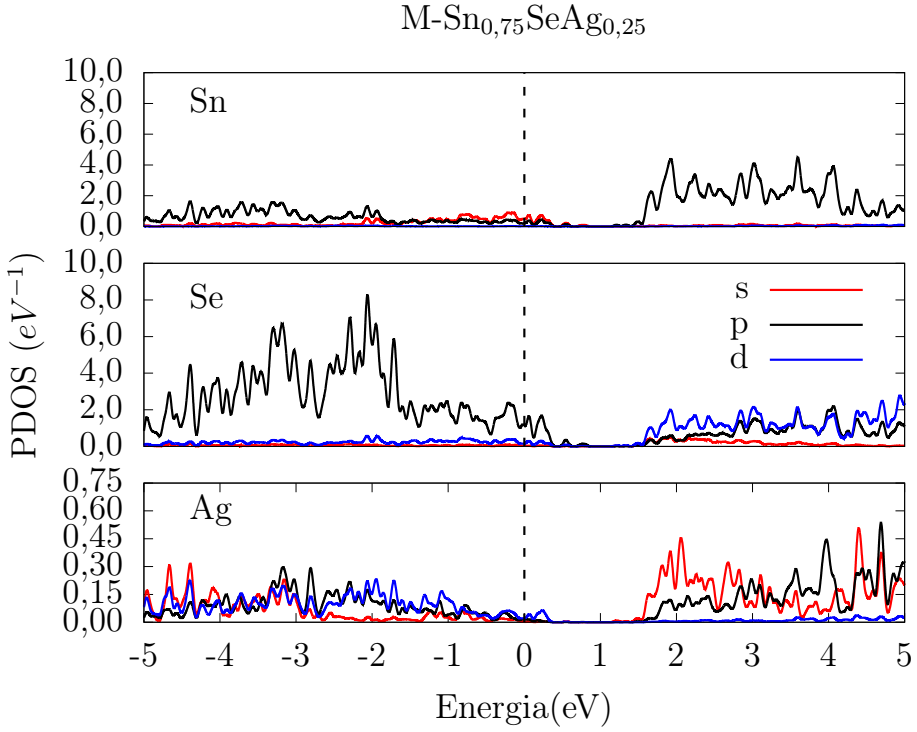


Figura 5.27 - PDOS por orbitais para as monocamadas de $Sn_{0,75}SeAg_{0,25}$, na abordagem DFT+U. O valor da energia de Fermi foi adotada como energia de referência.

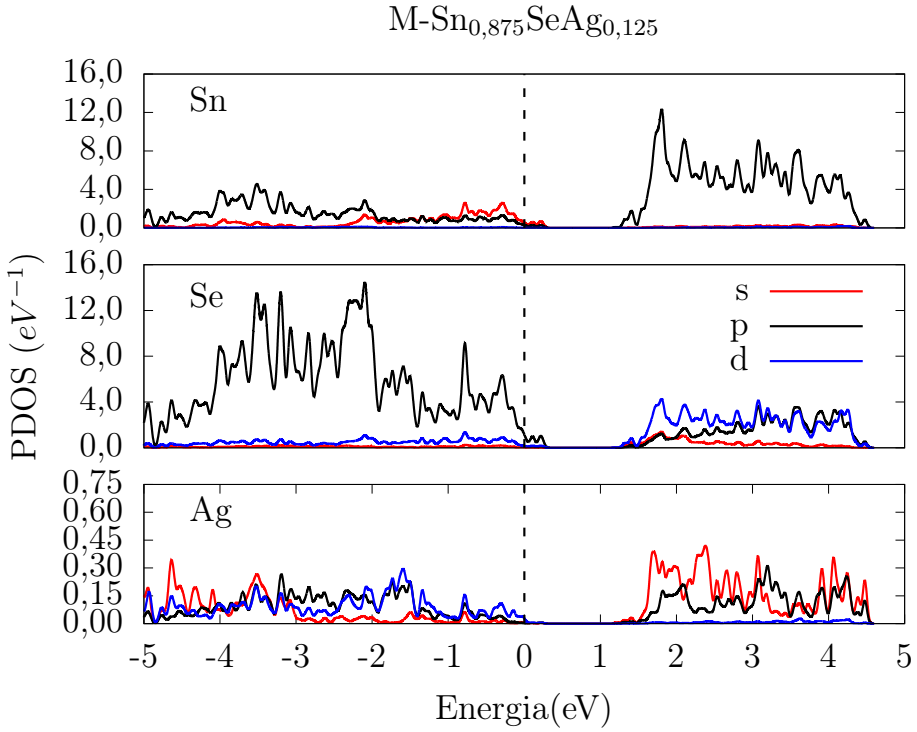
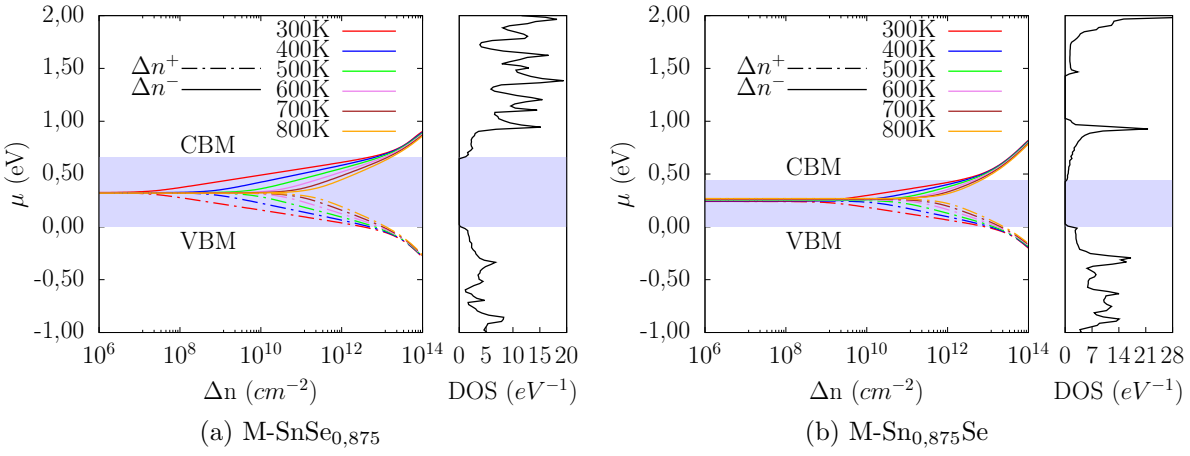


Figura 5.28 - PDOS por orbitais para as monocamadas de $Sn_{0,875}SeAg_{0,125}$, na abordagem DFT+U. O valor da energia de Fermi foi adotada como energia de referência.

5.3.4 Propriedades termoelétricas

Considerando as observações da seção 5.2.4 e constatando que as estruturas de bandas calculadas com o Hamiltoniano escrito na base de funções de ondas planas e na base de funções de Wannier se sobrepõe com boa concordância, foram calculadas as propriedades termoelétricas das monocamadas de SnSe modificadas por vacância, M-$SnSe_{1-x}$ e M-$Sn_{1-x}Se$, e dopadas substitucionalmente por átomos de Ag, M-$SnSe_{1-x}Ag_x$ e M-$Sn_{1-x}SeAg_x$, nas proporções de 25% e 12,5%. Paras as monocamadas semicondutoras (M-$SnSe_{0,875}$ e M-$Sn_{0,875}Se$), o cálculo de S, σ, κ_e e ZT_{sup} é feito na aproximação de banda rígida (RBA).



(a) M-$SnSe_{0,875}$ (b) M-$Sn_{0,875}Se$

Figura 5.29 - Potencial químico (μ) para as monocamadas M-$SnSe_{0,875}$ e M-$Sn_{0,875}Se$, em função da temperatura e variação de concentração de portadores, sendo Δn^+ para portadores do tipo p (buracos) e Δn^- para portadores do tipo n (elétrons). O eixo Δn está em escala logarítmica. VBM denota o máximo da banda de valência e CBM o mínimo da banda de condução. O valor do mais alto nível ocupado da banda de valência foi adotado como energia de referência e o preenchimento azul ilustra a região de gap.

Na figura 5.29 é apresentado o potencial químico (μ) em função da temperatura (T) e concentração de portadores extrínsecos (Δn) para as monocamadas M-$SnSe_{0,875}$ e M-$Sn_{0,875}Se$, pois, como já mencionado, são, dentre as estruturas estudadas, as que possuem comportamento semicondutor. A estrutura M-$SnSe_{0,875}$ tem característica de um semicondutor intrínseco, pois para baixa concentração de portadores, o potencial químico parte do centro da região de gap, fato que está associado ao balanceamento entre o número de elétrons e buracos do próprio material. Entretanto, a estrutura M-$Sn_{0,875}Se$ tem característica de um semicondutor do tipo n, pois para baixa concentração de portadores, o potencial químico parte deslocado do centro da região de gap, mais próximo da CBM. Conforme esperado, o aumento da concentração de portadores extrínsecos do tipo n (elétrons) desloca o potencial químico para as proximidades da banda de condução, enquanto que o aumento da concentração do portadores extrínsecos do tipo p (buracos) desloca o potencial químico para as proximidades da banda de valência. Novamente, assim como

para a M-SnSe, observa-se que para cada temperatura, existe uma faixa de concentração Δn em que o potencial químico permanece aproximadamente constante. Deve-se ressaltar que isto é devido ao fato de que quanto maior a temperatura, maior o número de elétrons e buracos intrínsecos termicamente excitados e que para que alguma alteração significativa no potencial químico seja observada é preciso que a concentração de portadores extrínsecos (adicionados ao material) seja maior ou aproximadamente da mesma ordem que os intrínsecos, fazendo com que ocorra um desbalanceamento perceptível na concentração total de portadores.

No Apêndice H são apresentadas as componentes tensoriais xx e yy da condutividade elétrica, condutividade térmica eletrônica, coeficiente de Seebeck, fator de potência e figura de mérito, em função da temperatura e potencial químico.

Para efeitos de comparação com os resultados da M-SnSe, obtidos na seção 5.2.4, apresenta-se nas figuras de 5.30 a 5.34 o comparativo da componente tensorial xx das referidas propriedades termoelétricas em função do potencial químico, à temperatura de 300K. Em 5.30, observa-se que as vacâncias e a dopagem substitucional por átomos de Ag aumentam a condutividade elétrica, em comparação a estrutura pura, M-SnSe. Analisando as estruturas semicondutoras (M-$SnSe_{0,875}$ e M-$Sn_{0,875}Se$), para as quais tem-se 12,5% de vacâncias de átomos de Se e Sn, respectivamente, observa-se que as vacâncias de átomos de Sn provocam um maior aumento na condutividade elétrica do que as vacâncias de átomos de Se. Para as referidas estruturas semicondutoras, a condutividade elétrica, na faixa de energia próxima ao centro da região de gap, é de aproximadamente $10^{-6}\Omega^{-1}m^{-1}fs^{-1}$, $10^{-2}\Omega^{-1}m^{-1}fs^{-1}$ e $1\Omega^{-1}m^{-1}fs^{-1}$, para M-SnSe, M-$SnSe_{0,875}$ e M-$Sn_{0,875}Se$, respectivamente. As demais estruturas, naturalmente, possuem uma maior condutividade elétrica, entre $10^{4}\Omega^{-1}m^{-1}fs^{-1}$ e $10^{5}\ \Omega^{-1}m^{-1}fs^{-1}$, nas proximidades da energia de Fermi, uma vez que têm comportamento metálico. O mesmo comportamento é observado quando se analisa a condutividade térmica eletrônica, figura 5.31, uma vez que esta está ligada a condutividade elétrica através da lei de Wiedmann-Franz. As vacâncias e a dopagem substitucional por átomos de Ag aumentam a condutividade térmica eletrônica, quando comparada a M-SnSe. As estruturas metálicas possuem condutividade térmica eletrônica entre $1Wm^{-1}K^{-1}fs^{-1}$ e $10^{-1}Wm^{-1}K^{-1}fs^{-1}$, nas proximidades da energia de Fermi, enquanto que as estruturas semicondutoras, possuem, na faixa de energia próxima ao centro da região de gap, condutividade térmica eletrônica de aproximadamente $10^{-9}Wm^{-1}K^{-1}fs^{-1}$, $10^{-5}Wm^{-1}K^{-1}fs^{-1}$ e $10^{-3}Wm^{-1}K^{-1}fs^{-1}$, para M-SnSe, M-$SnSe_{0,875}$ e M-$Sn_{0,875}Se$, respectivamente. Este quadro de aumento muda quando analisa-se o coeficiente de Seebeck, figura 5.32. As vacâncias e a dopagem substitucional por átomos de Ag reduzem o valor absoluto do coeficiente de Seebeck, comparado a M-SnSe. Analisando as estruturas semicondutoras, M-$SnSe_{0,875}$ e M-$Sn_{0,875}Se$, observa-se que as vacâncias de átomos de Sn provocam uma maior redução no valor absoluto do coeficiente de Seebeck do

que as vacâncias de átomos de Se. As demais estruturas possuem um menor valor absoluto do coeficiente de Seebeck nas proximidades da energia de Fermi, uma vez que têm comportamento metálico. Na figura 5.33, observa-se que para as estruturas semicondutoras, M-$SnSe_{0,875}$ e M-$Sn_{0,875}Se$, as vacâncias de átomos de Sn provocam um maior aumento no fator de potência do que as vacâncias de átomos de Se, na faixa de energia próxima ao centro da região de gap. Entretanto, nas proximidades da VBM de cada estrutura, a diferença é, em termos práticos, imperceptível, sendo o fator de potência em torno de 10^{-4} $Wm^{-1}K^{-2}$, enquanto que nas proximidades da CBM, a diferença é imperceptível para M-SnSe e M-$SnSe_{0,875}$, em torno de 10^{-4} $Wm^{-1}K^{-2}$, enquanto que para M-$Sn_{0,875}Se$ o fator de potência é um pouco menor. Para das demais estruturas, o fator de potência fica entre 10^{-8} $Wm^{-1}K^{-2}$ e 10^{-4} $Wm^{-1}K^{-2}$, nas proximidades da energia de Fermi. Por fim, na figura 5.34, apresenta-se o comparativo entre as figuras de mérito superior, onde observa-se que as vacâncias e a dopagem substitucional por átomos de Ag, nas proporções de 25% e 12,5% reduzem o máximo desempenho termoelétrico, em comparação a estrutura pura, M-SnSe. Analisando as estruturas semicondutoras, M-$SnSe_{0,875}$ e M-$Sn_{0,875}Se$, observa-se que as vacâncias de átomos de Sn provocam uma maior redução no valor superior da figura de mérito do que as vacâncias de átomos de Se. Apesar desta redução, ZT_{sup} permanece acima de 0,9. As demais estruturas, sendo metálicas, possuem um baixo ZT_{sup}, abaixo de 0,1, nas proximidades da energia de Fermi, com exceção da M-$SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$, que possui ZT_{sup} de aproximadamente 0,4. Apesar desta exceção, deve-se lembrar que não se está levando em conta a condutividade térmica da rede, mediada majoritariamente por fônons acústicos. Materiais metálicos tem a característica de serem bons condutores de calor, então espera-se que a condutividade térmica da rede reduza drasticamente a figura de mérito destes materiais.

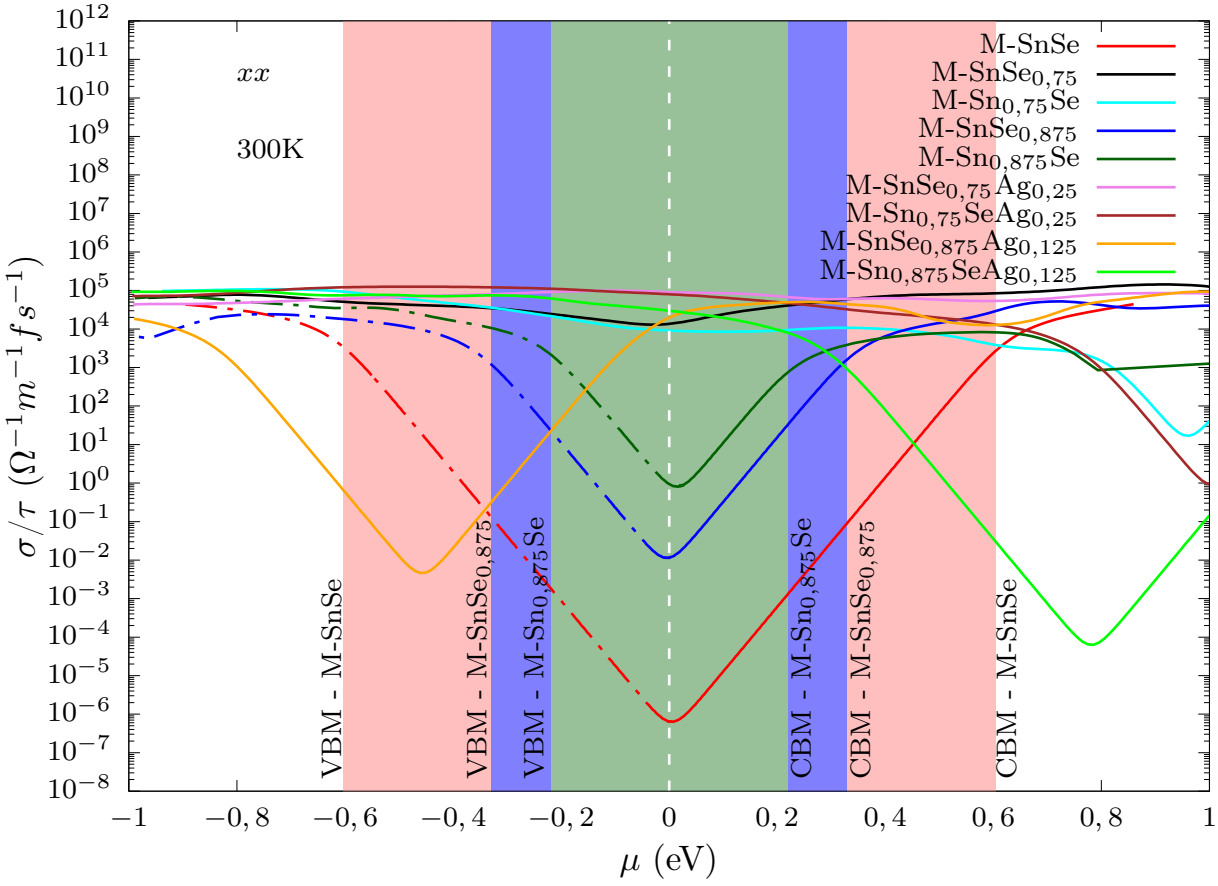


Figura 5.30 - Comparação da componente tensorial xx da condutividade elétrica em função do potencial químico, à temperatura de 300K, entre as monocamadas de SnSe, $SnSe_{1-x}$, $Sn_{1-x}Se$, $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$. Para as estruturas semicondutoras, o centro da região de gap foi adotado como energia de referência e a parte da curva tracejada corresponde a concentração de portadores do tipo p, enquanto que a parte sólida corresponde a concentração de portadores do tipo n. Para as estruturas metálicas, a energia de Fermi foi adotada como energia de referência, a qual corresponde a linha branca tracejada.

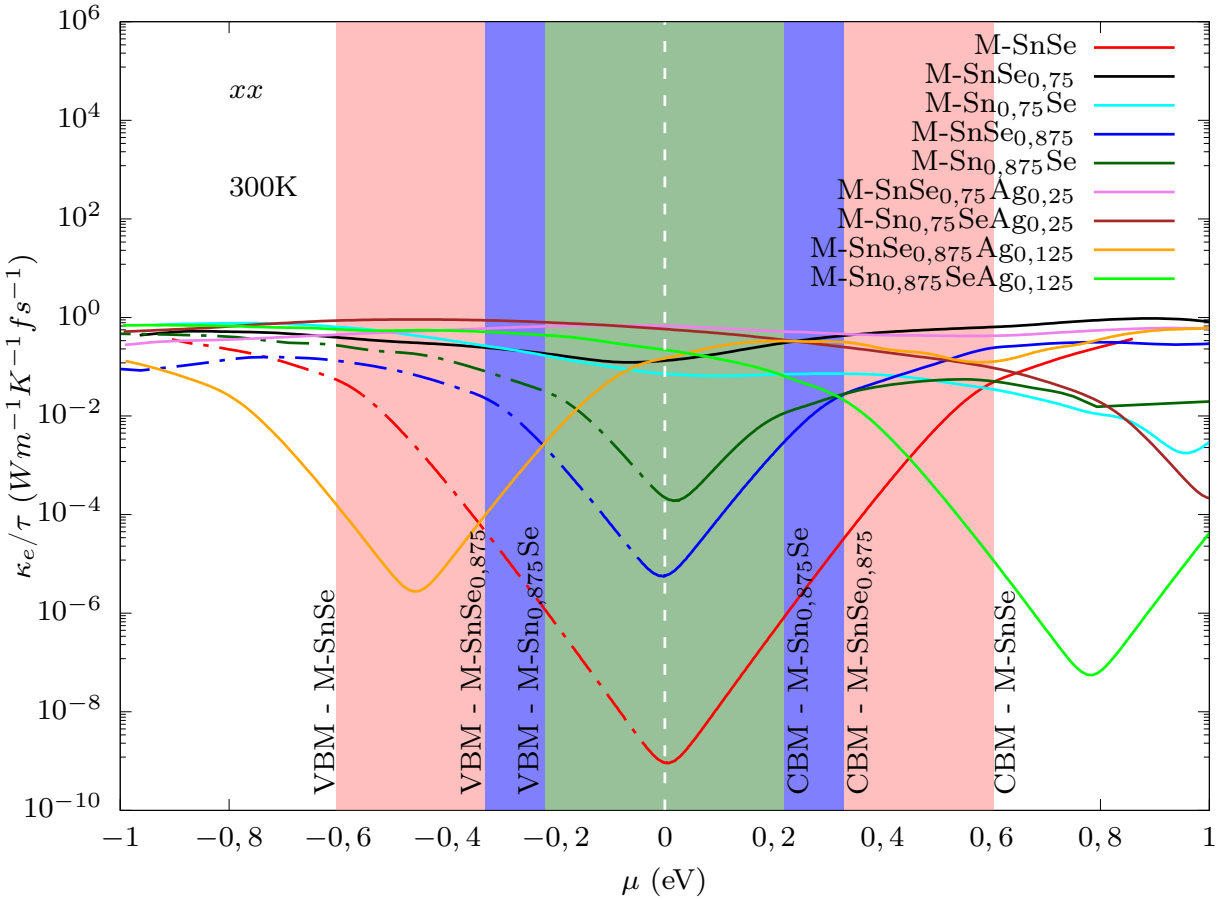


Figura 5.31 - Comparação da componente tensorial xx da condutividade térmica eletrônica em função do potencial químico, à temperatura de 300K, entre as monocamadas de SnSe, $SnSe_{1-x}$, $Sn_{1-x}Se$, $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$. Para as estruturas semicondutoras, o centro da região de gap foi adotado como energia de referência e a parte da curva tracejada corresponde a concentração de portadores do tipo p, enquanto que a parte sólida corresponde a concentração de portadores do tipo n. Para as estruturas metálicas, a energia de Fermi foi adotada como energia de referência, a qual corresponde a linha branca tracejada.

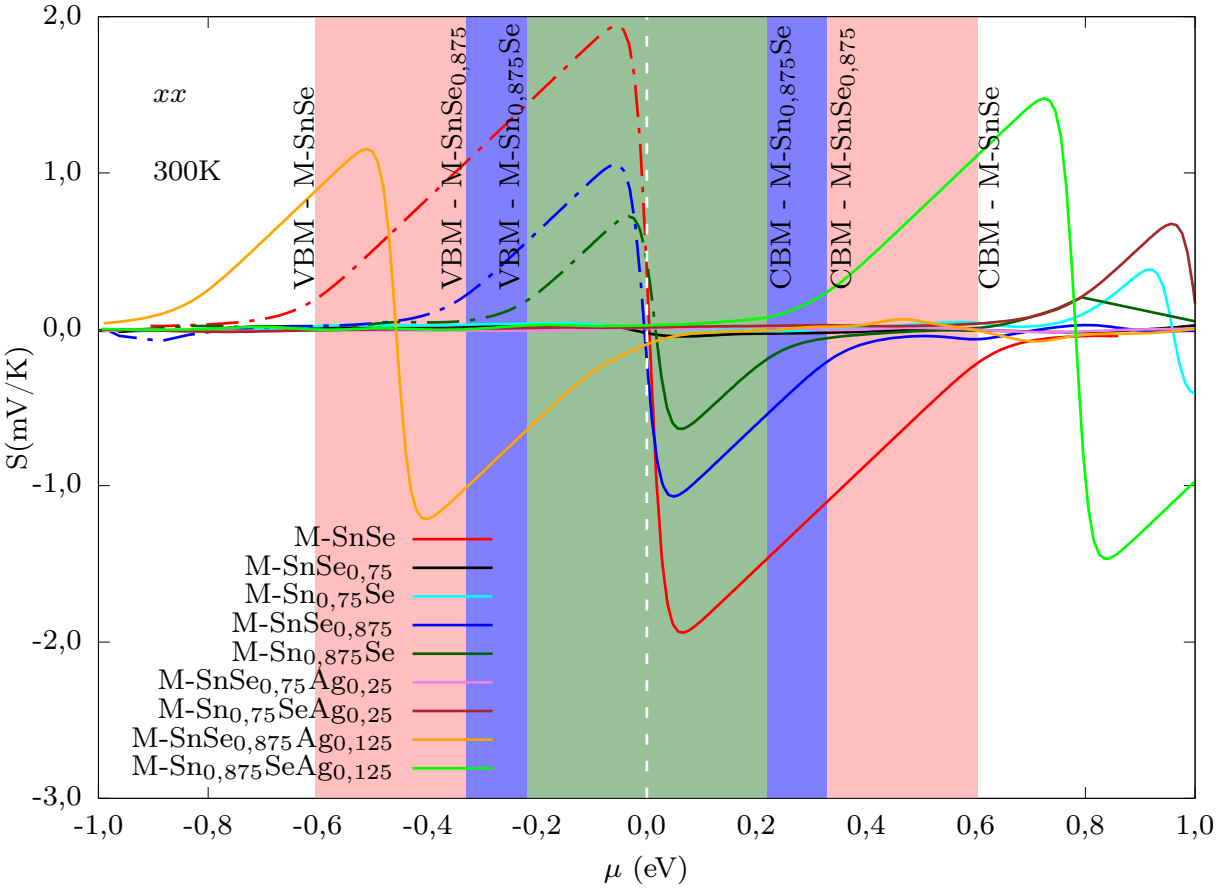


Figura 5.32 - Comparação da componente tensorial xx do coeficiente de Seebeck em função do potencial químico, à temperatura de 300K, entre as monocamadas de SnSe, $SnSe_{1-x}$, $Sn_{1-x}Se$, $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$. Para as estruturas semicondutoras, o centro da região de gap foi adotado como energia de referência e a parte da curva tracejada corresponde a concentração de portadores do tipo p, enquanto que a parte sólida corresponde a concentração de portadores do tipo n. Para as estruturas metálicas, a energia de Fermi foi adotada como energia de referência, a qual corresponde a linha branca tracejada.

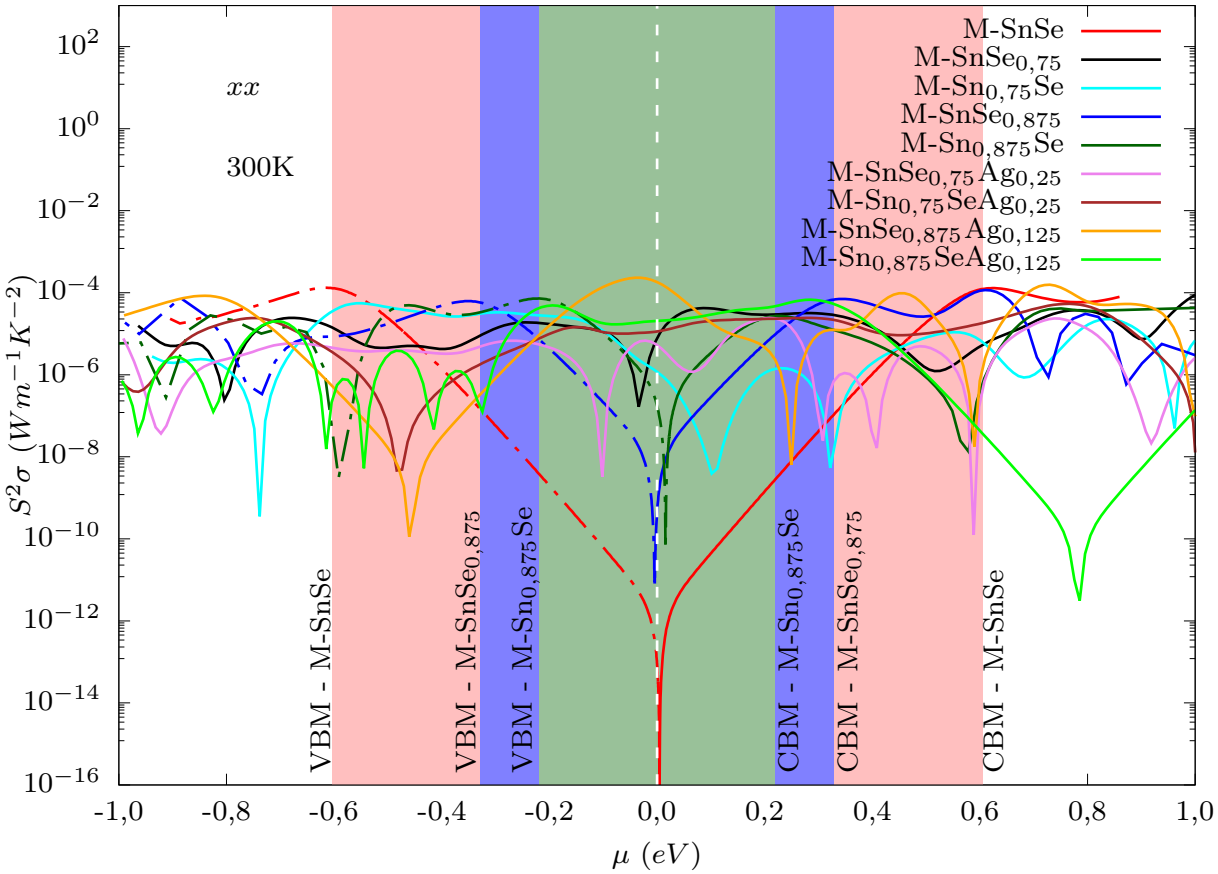


Figura 5.33 - Comparação da componente tensorial xx do fator de potência em função do potencial químico, à temperatura de 300K, entre as monocamadas de SnSe, $SnSe_{1-x}$, $Sn_{1-x}Se$, $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$. Para as estruturas semicondutoras, o centro da região de gap foi adotado como energia de referência e a parte da curva tracejada corresponde a concentração de portadores do tipo p, enquanto que a parte sólida corresponde a concentração de portadores do tipo n. Para as estruturas metálicas, a energia de Fermi foi adotada como energia de referência, a qual corresponde a linha branca tracejada.

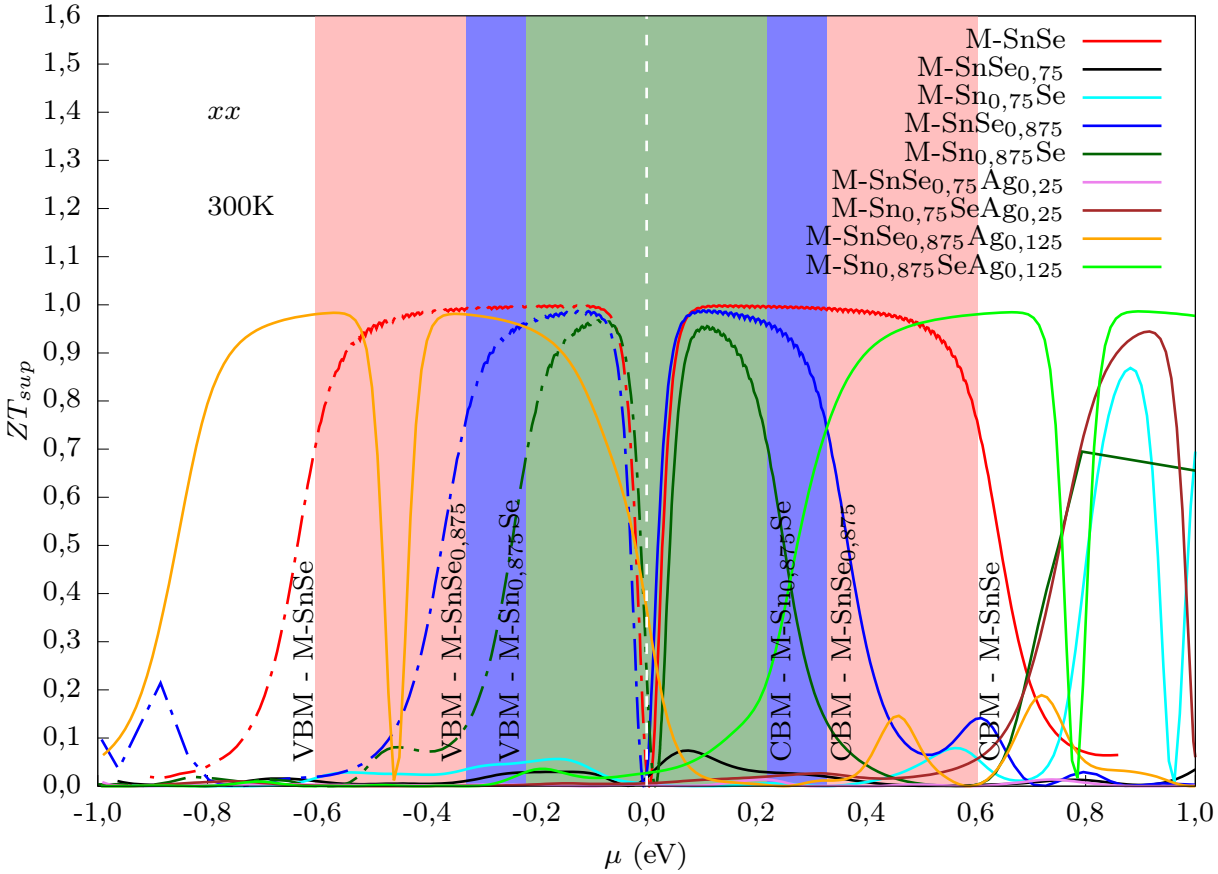


Figura 5.34 - Comparação da componente tensorial xx da figura de mérito em função do potencial químico, à temperatura de 300K, entre as monocamadas de SnSe, $SnSe_{1-x}$, $Sn_{1-x}Se$, $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$. Para as estruturas semicondutoras, o centro da região de gap foi adotado como energia de referência e a parte da curva tracejada corresponde a concentração de portadores do tipo p, enquanto que a parte sólida corresponde a concentração de portadores do tipo n. Para as estruturas metálicas, a energia de Fermi foi adotada como energia de referência, a qual corresponde a linha branca tracejada.

Capítulo 6

Estabilidade elástica e dinâmica das monocamadas ZnX(X=O, S, Se, Te) e suas propriedades eletrônicas, termoelétricas e óticas

6.1 Justificativa do estudo

Um dos estudos que fora cogitado para ser realizado versa sobre dopagem substitucional da M-SnSe por átomos de zinco, símbolo atômico Zn, configuração eletrônica [Ar]$3d^{10}4s^2$. Inicialmente, a M-SnSe chegou a ser dopada, com substituição de 50% de Sn por Zn, estrutura denominada M-$Sn_{0,5}SeZn_{0,5}$. Tendo em mente a abordagem DFT+U, foi calculado a interação de Hubbard, U, para o átomo de Zn, conforme implementado no pacote Quantum Espresso, uma vez que tal elemento possui orbitais *d* fortemente correlacionados. Como resultado do relaxamento estrutural na abordagem DFT+U, conforme apresentado na figura 6.1, verificou-se a formação de uma estrutura similar a uma bicamada, com os elementos Zn e Se formando uma espécie de substrato, com rede tetragonal, sobre a qual ficou disposta uma monocamada composta por átomos de Sn e Se, de mesma rede cristalina. A formação de uma monocamada de ZnSe chamou a atenção e foi feita uma busca na literatura sobre estudos relacionados a este tipo de material. Tal busca retornou a existência de estudos experimentais e *ab initio* de dois tipos de estrutura: a tetragonal e a hexagonal [156–159]. Dentre estas, a atenção foi direcionada a monocamada de ZnSe hexagonal, pelo fato de Sun et al. [156] reportarem a fabricação de camadas independentes de ZnSe, com espessura de 4 átomos, enquanto que a monocamada tetragonal é, até então, apenas prevista teoricamente. Na referida busca, não retornaram estudos sobre as propriedades termoelétricas de monocamadas de ZnSe, o que se tornou uma oportunidade em potencial, uma vez que as investigações de tais propriedades para a M-SnSe estava em curso. Afim de obter os parâmetros de Hubbard mais precisos para os elementos Zn e Se, foi enviado a profa. Dra. Marta Silva dos Santos Gusmão, DF-UFAM, os dados estruturais da referida monocamada de rede hexagonal, para a qual foi calculada os parâmetros U, no laboratório de Física computacional da University of North Texas,

USA, usando o método ACBN0, desenvolvido por Agapito et al. [141]. Por sugestão do o orientador da presente tese, prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota, a atenção também foi direcionada as monocamadas de ZnO, ZnS e ZnTe, estruturas conhecidas como mono-calcogenetos de zinco. Desta maneira, foi originado o estudo apresentado no presente capítulo.

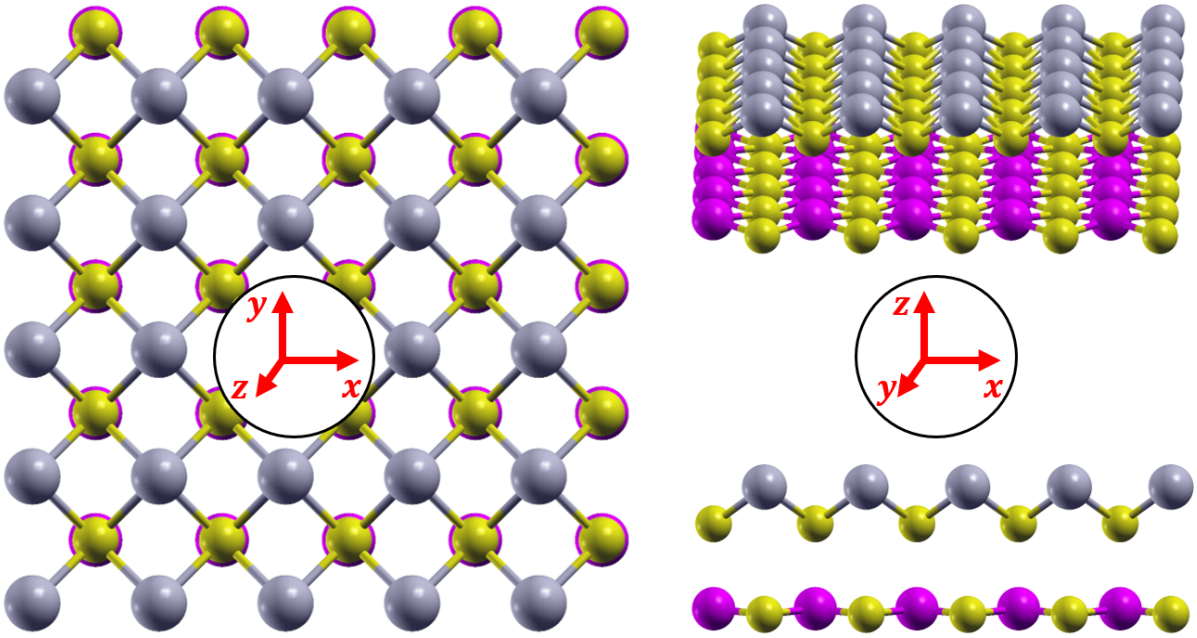


Figura 6.1 - M-SnSe dopada substitucionalmente por átomos de Zn, com substituição de 50% de Sn por Zn. As esferas de cor cinza representam os átomos de Sn, as de cor amarela, os átomos de Se, e as de cor roxa, os átomos de Zn.

6.2 Monocamadas de ZnX(X=O, S, Se, Te)

Entre os materiais bidimensionais que têm sido estudados nos últimos anos, como alternativas ao grafeno, sobressaem-se os mono-calcogenetos de metais de transição com estrutura tipo grafeno. Em particular, as monocamadas de mono-calcogenetos de Zinco, com a fórmula química ZnX (X = O, S, Se, Te), onde os átomos Zn e X ocupam distintamente as duas sub-redes triangulares que formam a estrutura hexagonal do grafeno. Em estudo sistemático desenvolvido por Zheng et al. [160], usando DFT dentro da aproximação de densidade local (LDA), observou-se, da análise da estabilidade dinâmica por meio do espectro de dispersão de fônons, que a monocamada de ZnO possui "boa" estabilidade. Entretanto, desse mesmo estudo, concluiu-se que as monocamadas de ZnS, ZnSe e ZnTe têm "fraca" estabilidade, uma vez que seus espectros de fônons apresentaram frequências negativas.

Na presente seção analisaremos a estabilidade elástica e dinâmica das monocamadas

de ZnX (X = O, S, Se, Te) na abordagem DFT+U. Verificar-se-á que a introdução do parâmetro U de Hubbard garantirá estabilidade elástica, bem como dinâmica, a todas as monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te). Com a garantia de que essas monocamadas são dinamicamente estáveis, calcular-se-á as suas propriedades eletrônicas, representadas pela densidade de estados projetadas (PDOS) e espectros das bandas de energia, e as propriedades termoelétricas: condutividade elétrica, térmica, coeficiente de Seebeck, fator de potência e figura de mérito.

6.2.1 Metodologia

As propriedades eletrônicas e termoelétricas das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) na estrutura tipo grafeno foram obtidos na abordagem DFT + U, proposta por Anisimov et al. [138], conforme implementado no pacote Quantum Espresso [13, 14] em conjunto com o pacote Wannier90 [142–145] e a teoria semi-clássica do transporte de Boltzmann, implementada no módulo BoltzWann [146]. O funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [124] baseado na aproximação GGA foi usado para descrever o funcional energia de troca e correlação por meio de um pseudopotencial com conservação de norma [125]. Os parâmetros U utilizados no método DFT+U foram obtidos a partir do método ACBN0, de Agapito Curtarolo e Buongiorno Nardelli, desenvolvido por Agapito et al. [141], em que a interação de Hubbard U é calculada diretamente das integrais de Coulomb e de troca, tendo a blindagem do potencial de Coulomb aprimorada pela renormalização da matriz densidade. Para prevenir eventuais interações entre monocamadas adjacentes foi adotado uma região de vácuo de 25 Å ao longo do eixo c. A otimização geométrica foi realizada adotando-se o algoritmo quase-Newton Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), com critério de convergência de 10^{-4} eV/Å para a força e de 10^{-6} eV para a energia, mantendo-se fixa a distância ao longo do eixo c. Através de testes de convergência, a energia cinética de corte para as funções de onda foi adotada em $1,088$ keV, enquanto que para a densidade de carga foi assumido o valor de $4,352$ keV. A zona de Brillouin foi dividida em uma malha 12 x 12 x 1 de pontos $\boldsymbol{k}$ de Monkhorst-Pack [128]. A visualização e impressão do modelo estrutural e a seleção da malha de pontos $\boldsymbol{k}$ foram feitos com o pacote XCrySDen [147]. O caminho padrão adotado ao longo da FBZ para o cálculo das estruturas de bandas foi escolhido de acordo com Setyawan et al. [149].

6.2.2 Parâmetros Hubbard

Na tabela 6.1 apresenta-se os valores de U para o Zn e os átomos X (X = O, S, Se, Te), na matriz das monocamadas de ZnX, obtidos pelo método ACBN0. Observa-se que os valores de U para o átomo Zn depende de sua vizinhança, conforme chamam atenção Himmetoglu et. al [140], sendo aproximadamente iguais para as monocamadas de ZnS e ZnSe, e muito diferentes para as monocamadas de ZnO e ZnTe. O mesmo comportamento

é observado para os átomos X (X = O, S, Se, Te). Esses resultados serão utilizados nos cálculos de todas as propriedades desenvolvidos nesta seção.

Tabela 6.1 - Parâmetros Hubbard U (em eV) para o Zn e os átomos de O, S, Se e Te, obtidos do cálculo autoconsistente nas monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te).

Átomo	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe
Zn	13,71	14,36	14,63	17,02
X (O, S, Se, Te)	6,12	3,69	3,15	2,35

6.2.3 Otimização geométrica

As definições dos parâmetros geométricos estão ilustradas na figura 6.2, onde a representa o parâmetro de rede, d_{ZnX} é a distância entre os átomos vizinhos Zn e X (O, S, Se, Te), Δ_z é a distância interplanar entre os planos definidos pelos átomos Zn e X (O, S, Se, Te). Na Tabela 6.2 apresenta-se os parâmetros geométricos das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te), resultantes da aplicação do algoritmo BFGS, em que se compara os resultados do presente trabalho, usando a aproximação GGA, levando em conta a interação U de Hubbard, (GGA+U), com aqueles obtidos em trabalhos anteriores, usando as aproximações LDA e GGA.

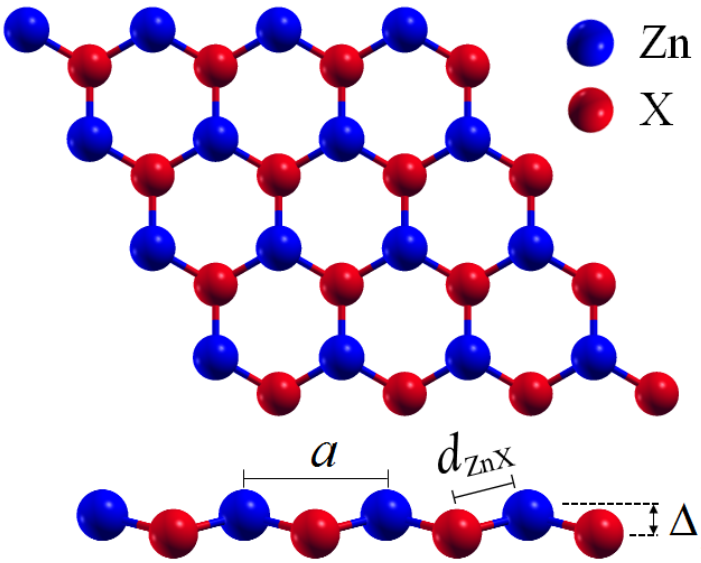


Figura 6.2 - Estrutura cristalina das camadas de ZnX (X = O, S, Se, Te).

Observa-se que, para todas as monocamadas ZnX, os parâmetros de rede a e as distâncias ente átomos vizinhos d_{ZnX}, considerando a interação U de Hubbard, resultaram muito próximos daqueles obtidos por Chaurasiya et al. [161]. Entretanto, deve-se chamar

a atenção para os resultados das distâncias interplanares, dadas pelo parâmetro de flambagem Δ_z. Nesse caso, os cálculos de DFT+U apresentam valores maiores para as camadas de ZnS, ZnSe e ZnTe. As diferenças entre os resultados são mais acentuadas para o ZnSe $(81,5\%)$ e o ZnTe $(52,65\%)$. Verifica-se que todas as estruturas de monocamadas estudadas na referência [160] são planares, com exceção dos selenetos e teluretos dos elementos do grupo 2B da tabela periódica, que apresentam flambagem. Embora ainda não exista uma explicação definitiva para essa flambagem, acredita-se que esteja associada à menor energia de ligação na formação das monocamadas e à diferença de eletronegatividade dos seus componentes atômicos.

Tabela 6.2 - Otimização geométrica das monocamadas de ZnX (X= O, S, Se, Te).

ZnX	DFT			DFT+U*		
	a(Å)	d_{ZnX}	Δ_z(Å)	a(Å)	d_{ZnX}	Δ_z(Å)
ZnO	3,21[1] ; 3,32[2]	1,85[1] ; 1,91[2]	0[1]	3,32	1,91	0
ZnS	3,80[1] ; 3,87[2] ; 3,88[3]	2,19[1] ; 2,23[2]	0[1]	3,92	2,26	0,0027
ZnSe	3,99[1] ; 4,06[2] ; 4,10[3]	2,31[1] ; 2,40[2]	0,18[1]	4,10	2,39	0,3267
ZnTe	4,29[1] ; 4,40[2] ; 4,43[3]	2,50[1] ; 2,59[2]	0,37[1]	4,32	2,56	0,5648

* Este trabalho.
[1] Ref. [160].
[2] Ref. [161].
[3] Ref. [162].

Na figura 6.3 apresenta-se uma análise das ligações químicas entre o átomo Zn e os átomos X (X = O, S, Se, Te) nas monocamadas de ZnX , com $U \neq 0$. Para isso, apresenta-se nas colunas à esquerda (coluna a), ao centro (coluna b) e à direita (coluna c) dessa figura os parâmetros a seguir. Coluna (a): função de localização eletrônica (ELF); coluna (b): distribuição da densidade da pseudocarga eletrônica; coluna (c): densidade de carga da célula unitária subtraída da superposição da carga atômica. A ELF, que varia entre zero e um, é um parâmetro proposto por Becke e Edgecombe [163] para identificar a natureza das ligações químicas nos sólidos, tomando como base a probabilidade de formação de pares de elétrons emparelhados. O limite de ELF=1 representa uma localização perfeita e ELF=1/2 corresponde a uma probabilidade de formação típica de pares tipo elétrons livres. Identificando essa figura por linhas e colunas, as linhas são identificadas pelo tipo de monocamada (ZnO, ZnS, ZnSe e ZnTe) e as colunas pelo tipo de parâmetro calculado (a - função de localização eletrônica (ELF); b - distribuição da densidade da pseudocarga eletrônica; c - densidade de carga da célula unitária subtraída da superposição da carga atômica). Observa-se pelas imagens da coluna (a) que, ao contrário do que ocorre no grafeno, que apresenta ligações covalentes não polares, todas as monocamadas ZnX possuem a tendência da densidade eletrônica ser preponderantemente localizada no

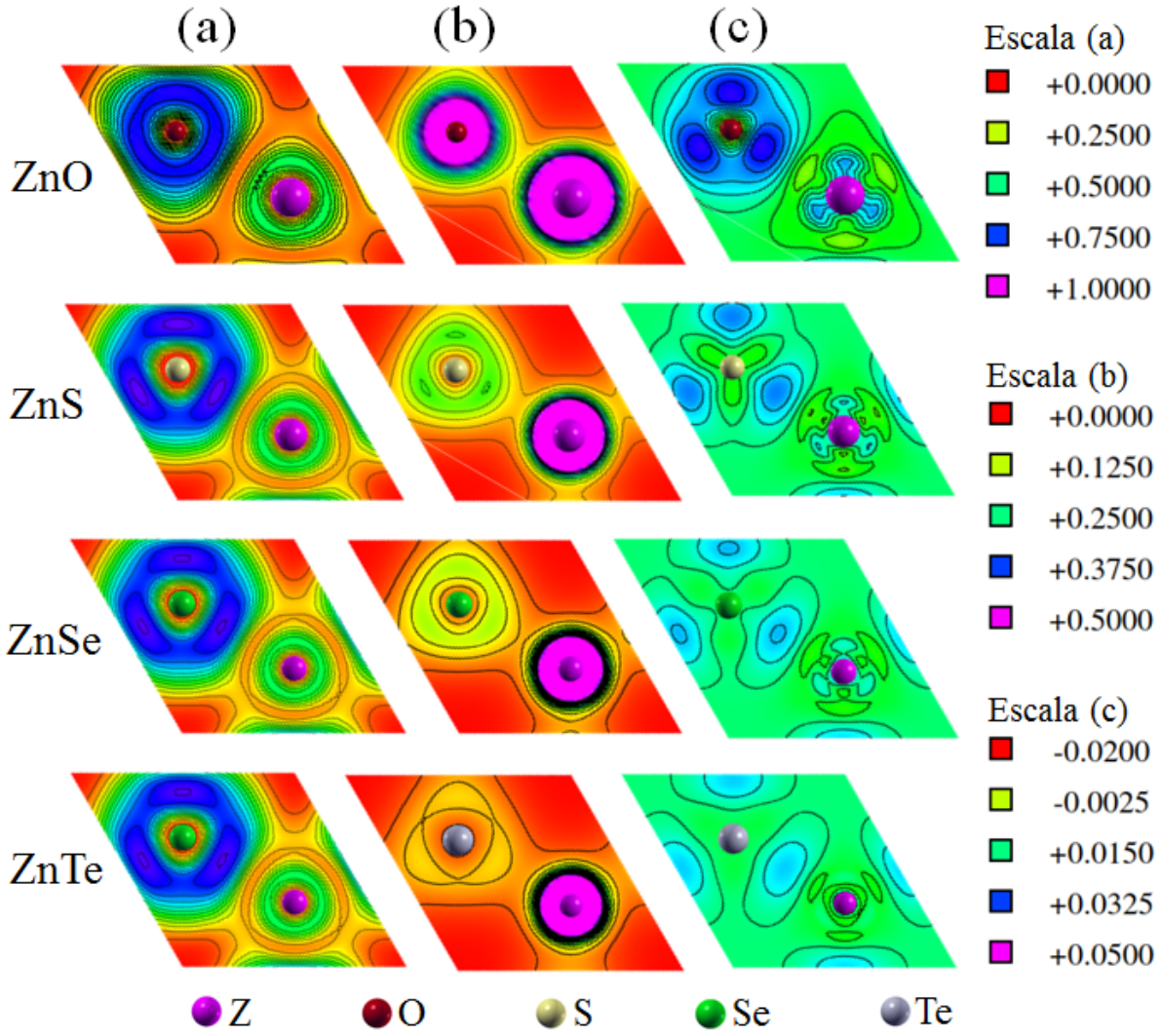


Figura 6.3 - Para as monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te), com $U \neq 0$, apresenta-se nas colunas à esquerda (a), ao centro (b) e à direita (c), os parâmetros a seguir. Coluna (a): função de localização eletrônica (ELF); coluna (b): distribuição da densidade da pseudocarga eletrônica; coluna (c): densidade de carga da célula unitária subtraída da superposição da carga atômica.

átomo com maior eletronegatividade. Dos cinco elementos químicos que participam dessas ligações, a eletronegatividade é dada nessa ordem: O(3,44), S(2,58), Se(2,55), Te(2,10) e Zn(1,65) [164]. Assim, existe mais localização eletrônica nos átomos X do que no átomo Zn. Com isso, os elétrons não estão distribuídos igualmente entre os átomos Zn e X, como ocorre no grafeno, em que existe uma distribuição equânime de elétrons entre os átomos de carbono das sub-redes que constituem esse material. Pela observação da coluna (c) verifica-se que, quanto maior for a diferença entre as eletronegatividades dos átomos Zn e X, maior é o caráter polar (iônico) da ligação química, embora os elétrons estejam sendo compartilhados entre os dois centros de carga, como mostram as imagens coluna (b), representativas das densidades das pseudocargas. A diferença entre as eletronegatividades

dos elementos químicos que constituem as monocamadas decresce na seguinte ordem: ZnO(1,79), ZnS(0,93), ZnSe(0,90) e ZnTe(0,45). Como pode ser visto nas imagens da coluna (c), que fornecem as diferenças de densidade de carga entre as células unitárias e a superposição das cargas atômicas, no ZnO, o íon de Zn é fortemente positivo e o íon O negativo, favorecendo a polarização eletrônica. Essa polarização diminui na sequência ZnS, ZnSe e ZnTe, sendo nesse último praticamente inexistente.

Na análise da possibilidade de serem desenvolvidos novos materiais a partir de cálculos *ab initio*, uma grandeza importante nesse processo é a energia de coesão. Para as monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te), energia de coesão é definida como a diferença entre a energia total da monocamada e a energia dos seus átomos constituintes isoladamente, representada, similarmente à equação (5.2), por

$$E_{\text{coh}} = E_{ZnX} - E_{Zn} - E_X, \tag{6.1}$$

onde E_{coh} é a energia de coesão, E_{ZnX} é a energia da monocamada por célula unitária, E_{Zn} é a energia do átomo Zn isolado e E_X é a energia do átomo X (O, S, Se, Te) isolado, calculadas utilizando-se o mesmo pseudopotencial. Para o cálculo da energia do átomo isolado, tomou-se uma célula unitária com dimensões grandes o suficientes para não haver interações interatômicas. Na tabela 6.3 apresenta-se a energia de coesão das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) calculadas levando-se em conta a interação de Hubbard. Comparando-se os resultados do presente trabalho com os existentes nas referências [160–162], verifica-se, para todas as monocamadas, que a inclusão da interação de Hubbard diminui a energia de coesão em termos absolutos, embora continue negativa, o que é favorável à estabilidade dos sistemas.

Tabela 6.3 - Energia de coesão (em eV) das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te).

ZnX	E_{coh}^{LDA} (eV)	E_{coh}^{GGA} (eV)	$E_{coh}^{\text{GGA}*}$ (eV)	$E_{coh}^{\text{GGA+U}*}$ (eV)
ZnO	-8,38[1]	-9,43[2]	-8,052	-6,200
ZnS	-6,68[1]	-7,65[2] ; -6,12[3]	-6,011	-4,718
ZnSe	-5,95[1]	-6,09[2] ; -5,04[3]	-5,168	-4,013
ZnTe	-5,17[1]	-5,34[2] ; -4,42[3]	-4,426	-4,401

* Este trabalho.
[1] Ref. [160].
[2] Ref. [161].
[3] Ref. [162].

6.2.4 Estabilidades elástica e dinâmica

Na aproximação harmônica para o cálculo da energia total de uma estrutura cristalina, com inexistência de tensões externas, o sistema é estável quando obedece simultaneamente aos seguintes critérios [165]:

1. *Estabilidade elástica* – A energia de deformação elástica $U(\varepsilon)$ em função da deformação ε é sempre positiva ($U(\varepsilon) > 0 \quad \forall \quad \varepsilon > 0$).
2. *Estabilidade dinâmica* – Todos os modos dos fônons devem ter os quadrados das frequências $\omega(\mathbf{q})$ positivos ($\omega(\mathbf{q})^2 > 0$) para quaisquer valores dos vetores de onda $\mathbf{q}$.

A estabilidade elástica é analisada a partir do cálculo das constantes elásticas, que para a rede hexagonal bidimensional são representadas por C_{11}, C_{22}, C_{12}, onde usa-se a notação de Voigt, pela qual os índices tensoriais são dados na forma: $1 - xx$, $2 - yy$ e $6 - xy$. Devido à simetria hexagonal, $C_{11} = C_{22}$ [76]. Com essas considerações, das equações (3.70–3.75), verifica-se que $Y^{2D}_{[10]} = Y^{2D}_{[01]}$ e $\nu_{[10]} = \nu_{[01]}$, de maneira que essas grandezas serão representadas simplesmente por Y^{2D} e ν, respectivamente. Assim, pode-se escrever

$$B^{2D} = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12}) \times h_{\text{vácuo}} \tag{6.2}$$

$$G^{2D} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \times h_{\text{vácuo}} \tag{6.3}$$

$$Y^{2D} = \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{C_{11}} \times h_{\text{vácuo}} \tag{6.4}$$

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11}}, \tag{6.5}$$

onde $h_{\text{vácuo}}$ é a dimensão da célula unitária, representativa da espessura da camada do vácuo.

Na tabela 6.4 apresenta-se os resultados dos cálculos das propriedades elásticas das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te). Os resultados para o ZnO e ZnS são comparados com as referências [166] e [167], respectivamente. Observa-se um aumento dos valores de B^{2D}, G^{2D} e Y^{2D} com a introdução da interação U de Hubbard.

O critério (1) de estabilidade de Born para a estabilidade elástica de uma rede hexagonal bidimensional é equivalente às seguintes relações entre as constantes de estabilidade C_{11} e C_{12} [77, 168] :

$$C_{11} > 0 \quad \text{e} \quad C_{11} > |C_{12}|. \tag{6.6}$$

Dos resultados apresentados na tabela 6.4 conclui-se que todas as monocamadas de ZnX obedecem à relação dada pela equação 6.6. Portanto, todas são elasticamente estáveis.

Tabela 6.4 - Constantes elásticas das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te).

ZnX	C_{11} (N/m)	C_{12} (N/m)	C_{66} (N/m)	B^{2D} (N/m)	Y^{2D} (N/m)	ν	G^{2D} (N/m)
ZnO	92,31*	57,12*	17,60*	74,72*	56,97*	0,619*	17,60*
	86,00[1]	57,30[1]	14,35[1]	71,65[1]	47,80[1]	0,667[1]	14,35[1]
ZnS	61,80*	31,82*	14,99*	46,81*	45,42*	0,515*	14,99*
	58,80[2]	29,90[2]	14,45[2]	44,35[2]	43,60[2]	0,508[2]	14,45[2]
ZnSe	59,08*	26,77*	16,15*	42,92*	46,95*	0,453*	16,15*
ZnTe	39,39*	17,10*	11,14*	28,25*	31,96*	0,453*	11,14*

* Este trabalho.
[1] Ref. [166].
[2] Ref. [167].

Conforme o critério (2) de estabilidade de Born, a análise da estabilidade dinâmica é realizada à luz do espectro de fônons da rede. Segundo Zheng et al. [160], das quatro monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te), apenas a monocamada de ZnO é dinamicamente estável. Para chegarem a essa conclusão os autores calcularam o espectro de fônons usando DFT na aproximação da densidade local (LDA), sem levarem em conta a interação U de Hubbard. Dos seus resultados, verificaram que, com exceção da camada de ZnO, todas as demais camadas de ZnX (X = S, Se, Te) possuem um ramo acústico do espectro de fônons com frequência negativa em uma determinado intervalo do vetor de onda **q**. Chaurasiya et al. [161] chegaram a mesma conclusão de Zheng et al. [160], entretanto, usando aproximação do gradiente generalizado (GGA).

No presente trabalho calculou-se inicialmente o espectro de fônons das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) usando DFT na aproximação do gradiente generalizado (GGA), também sem levar em consideração a interação U de Hubbard ($U = 0$). Os resultados desse cálculo estão apresentados na figura 6.4. Verifica-se que, a exemplo do que foi reportado por Zheng et al. [160] e Chaurasiya et al. [161], apenas o espectro de fônons da camada de ZnO apresenta as frequências positivas para quaisquer valores dos vetores de onda **q**. Observa-se que nas camadas de ZnS e ZnSe, um modo de fônon acústico em todo o intervalo $\overline{KM}$ e parte dos intervalos $\overline{\Gamma K}$ e $\overline{M\Gamma}$ mostra frequência negativa, enquanto o ZnTe apresenta frequência negativa para os vetores de onda muito próximos do ponto M. Com isso, conclui-se que, na aproximação GGA com a interação U de Hubbard nula, as monocamadas de ZnS, ZnSe e ZnTe são dinamicamente instáveis, conforme o critério (2) de Born para estabilidade de redes cristalinas.

A introdução da interação U de Hubbard, na aproximação GGA, usando o método

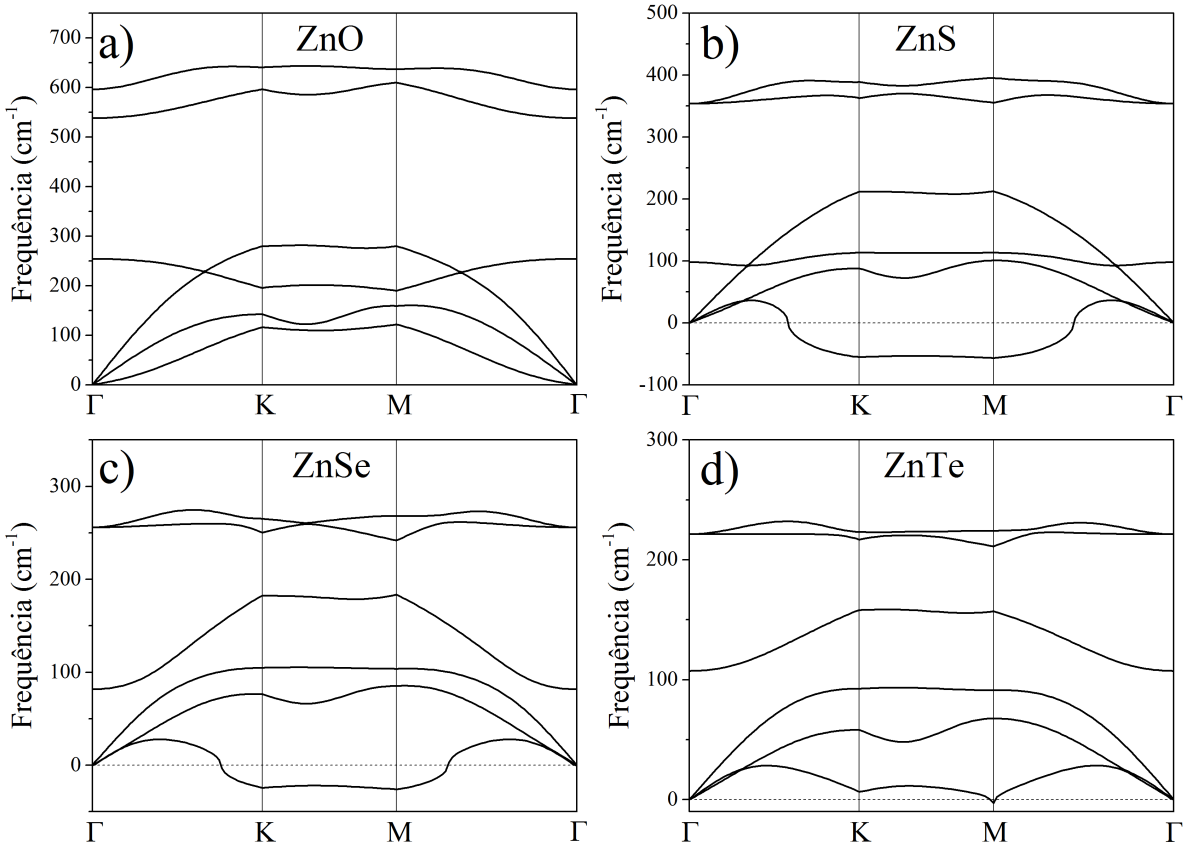


Figura 6.4 - Espectros dos fônons para as camadas de ZnX (X = O, S, Se, Te), com $U = 0$.

DFT+U, muda qualitativamente esse quadro. Os resultados dos cálculo nessa nova condição ($U \neq 0$) estão mostrados na figura 6.5. Observa-se que todos os ramos do espectro de fônons para as monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) apresentam frequências positivas para todos os valores dos vetores de onda **q**. Em conformidade com o critério (2) de Born, usando-se DFT+U, na aproximação GGA, todas as monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) são dinamicamente estáveis. Levando-se em conta o mesmo procedimento utilizado por Zheng et al. [160] para classificar as monocamadas por eles estudadas, apresenta-se na tabela 6.5 uma comparação dos resultados da análise de estabilidade dinâmica do presente trabalho com as referências [160, 161]. Observa-se que com a metodologia utilizada neste trabalho todas as camadas são classificadas como tendo estabilidade BOA, enquanto segundo aquelas referências, apenas a camada de ZnO apresenta esta classificação, sendo todas as demais classificada como FRACA.

Do que foi acima exposto, à luz dos critérios de Born para estabilidade de uma rede cristalina, chega-se à conclusão que todas as monocamadas estudadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) são estáveis tanto do ponto de vista da elasticidade quanto do ponto de vista dinâmico.

Tendo em vista a comprovação de que as monocamadas estudadas de ZnX (X

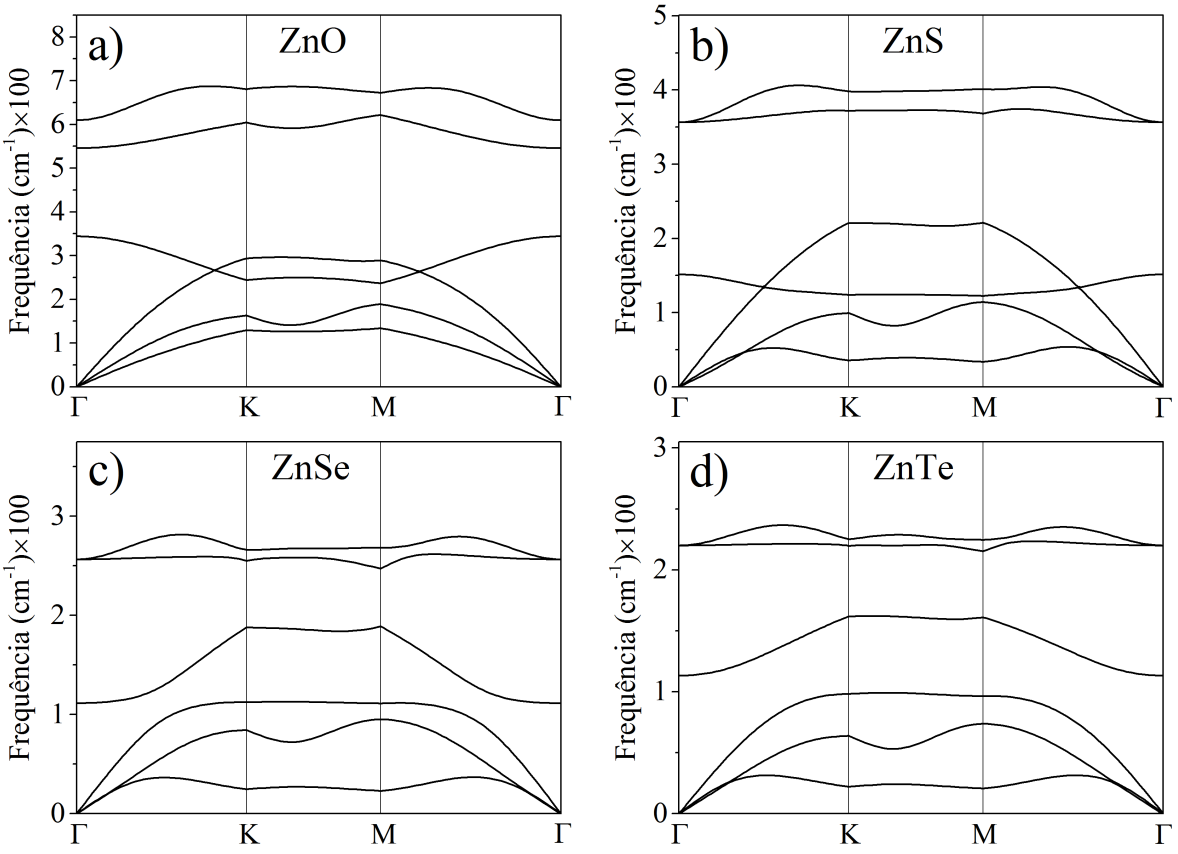


Figura 6.5 - Espectros dos fônons para as monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te), com $U \neq 0$.

Tabela 6.5 - Estabilidade dinâmica de acordo com a análise da relação de dispersão de fônons das camadas de ZnX (X = O, S, Se, Te).

ZnX	LDA[1]	GGA	GGA+U[*]
ZnO	Boa	Boa[2] ; Boa[*]	Boa
ZnS	Fraca	Fraca[2] ; Fraca[*]	Boa
ZnSe	Fraca	Fraca[2] ; Fraca[*]	Boa
ZnTe	Fraca	Fraca[2] ; Fraca[*]	Boa

[*] Este trabalho.
[1] Ref. [160].
[2] Ref. [161].

= O, S, Se, Te) são elástica e dinamicamente estáveis, procedeu-se ao cálculo das suas propriedades eletrônicas, termoelétricas e ópticas.

6.2.5 Propriedades eletrônicas

Na figura 6.6 apresenta-se os espectros da energia e as densidades de estados projetadas (PDOS) por átomo constituinte da monocamada ZnX (X = O, S, Se, Te) e por orbital atômico (s, p, d, f). Os resultados para as camadas de ZnO, ZnS, ZnSe e ZnTe

estão dispostos nas figuras a), b), c) e d), respectivamente. À esquerda de cada figura apresenta-se a PDOS por átomo, ao centro as energias e à direita a PDOS por orbital atômico. A numeração em vermelho das bandas 1, 2 e 3 foi introduzida par ser utilizada na discussão das propriedades ópticas.

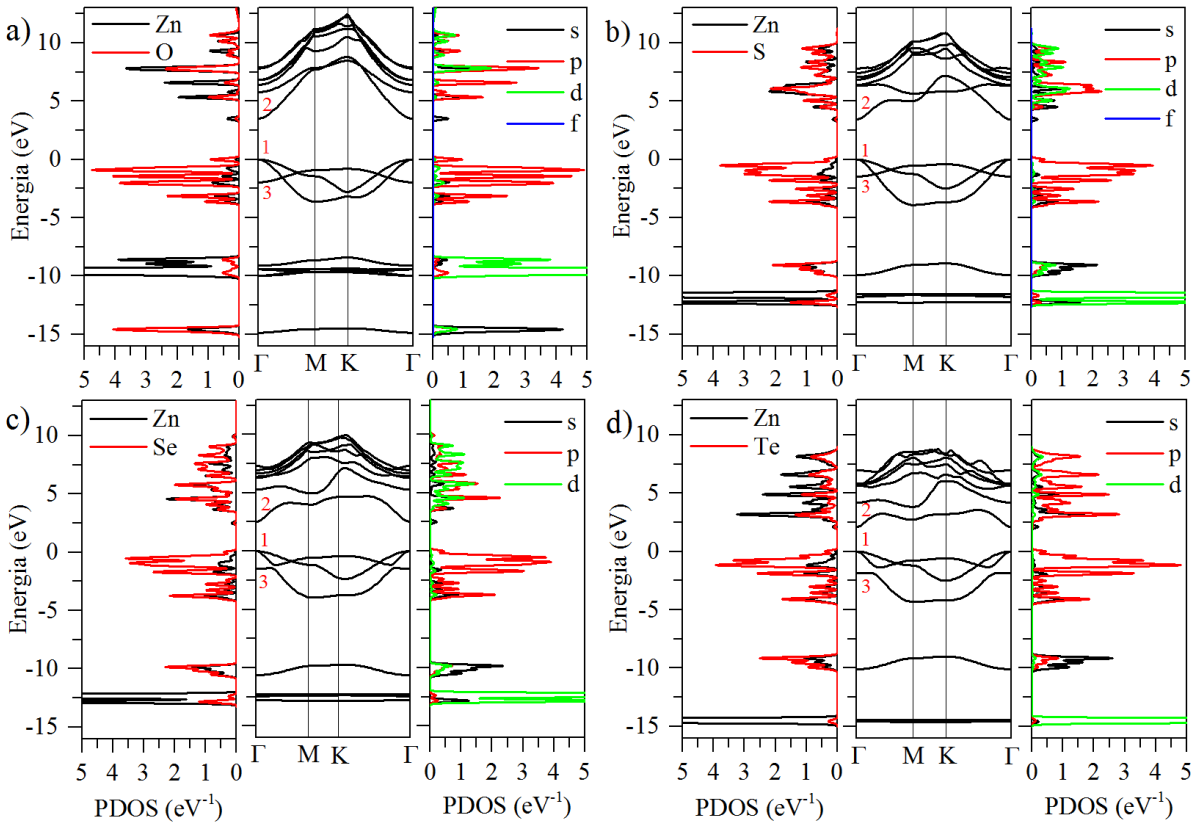


Figura 6.6 - Estrutura de bandas e densidade de estados projetadas (PDOS) para as monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te). A numeração em vermelho das bandas 1, 2 e 3 foi introduzida par ser utilizada na discussão das propriedades ópticas.

Observa-se que todas as camadas de ZnX apresentam um gap na energia no ponto de simetria Γ, como discriminado na tabela 6.6, onde se compara os valores obtidos neste trabalho, com a introdução da interação U de Hubbard, na aproximação GGA, usando o método DFT+U, com aqueles calculados com aproximações LDA e GGA, usando o método DFT padrão, bem como com os resultados experimentais.

Destaque-se o grande aumento nos valores do gap de energia ao se usar GGA+U em relação as duas outras aproximações mencionadas. Em média, esse aumento foi de aproximadamente 100% para a monocamada de ZnO, 38% para a monocamada de ZnS, 39% para a monocamada de ZnSe e 52% para a monocamada de ZnTe.

É notória a boa aproximação dos resultados teóricos deste trabalho com alguns resultados experimentais disponíveis na literatura. Para o caso da monocamada de ZnO, a diferença entre o resultado teórico de DFT+U e o de Hong et al. [173] é de 14%. Deve-se

Tabela 6.6 - Gap de energia (em eV) das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te).

ZnX	LDA (eV)	GGA (eV)	GGA+U* (eV)	Exp. (eV)
ZnO	1,68[1] ; 1,86[2]	1,83[3] ; 1,65[4]	3,50	4,0[8]
ZnS	2,66[1]	2,80[3] ; 2,07[5] ; 2,47[7]	3,45	-
ZnSe	1,92[1]	1,84[3] ; 1,88[6] ; 1,57[7]	2,51	2,58[9]
ZnTe	1,73[1]	1,37[3] ; 1,12[7]	2,13	-

* Este trabalho.
[1] Ref. [160].
[2] Ref. [169].
[3] Ref. [161].
[4] Ref. [170].
[5] Ref. [171].
[6] Ref. [172].
[7] Ref. [162].
[8] Ref. [173].
[9] Ref. [174].

observar que as medidas experimentais foram realizadas na monocamada de ZnO sobre o substrato de grafeno, enquanto os resultados teóricos foram obtidos com a monocamada de ZnO suspensa. Para a monocamada de ZnSe a diferença entre o resultado teórico de DFT+U e o experimental é de apenas 2,8%.

Dos espectros da PDOS verifica-se que em todas as camadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) as bandas de valência são constituídas predominantemente pelos orbitais p dos átomos de O, S, Se e Te. Por outro lado, para as bandas de condução contribuem de forma igualitária os átomos Zn e X (X = O, S, Se, Te), dependendo do tipo de monocamada. Além dos orbitais p e s, contribuem também os orbitais d dos átomos de Zn.

6.2.6 Propriedades termoelétricas

Com exceção da condutividade térmica da rede κ_L, todas as propriedades termoelétricas foram determinadas por meio de cálculos *ab initio*, usando DFT+U, como descrito na seção 3.5. No caso da condutividade térmica da rede, foi utilizado um híbrido da função de Slack [79, 80], equação (3.85), com cálculo DFT+U. Originalmente proposta para sistemas tridimensionais, a função de Slack foi modificada neste trabalho para ser utilizada em uma rede hexagonal bidimensional. Assim, obteve-se o parâmetro de Grüneisen e a velocidade do som, utilizados na função de Slack modificada, a partir das constantes elásticas da rede, obtidas pelo método DFT+U. A fim de verificar a precisão da função de Slack modificada, apresenta-se na figura 6.7 (a) os resultados do cálculo de κ_L da monocamada de ZnO usando-se essa função (linha preta), e o cálculo obtido pela solução das equações de transporte de Boltzmann (BTE) usando DFT [175] (círculos pretos),

considerando apenas as contribuições dos módulos acústicos.

Observa-se dos resultados da figura 6.7 (a) que existe uma boa concordância entre esses dois métodos. Salienta-se também o baixo valor da condutividade térmica da rede da monocamada de ZnO em relação aos valores de outros materiais bidimensionais com a mesma estrutura hexagonal. Por exemplo, de acordo com a figura 6.7 (a), à 300 K, a condutividade térmica κ_L fica em torno de 1,5 $Wm^{-1}K^{-1}$. Por outro lado, para o grafeno é 3000 $Wm^{-1}K^{-1}$ [176–178], para o AlN é 264,1 $Wm^{-1}K^{-1}$ [179] e para o BN é 600 $Wm^{-1}K^{-1}$ [180].

Considerando o cálculo bem sucedido da condutividade térmica da rede para o ZnO, usando-se a função de Slack modificada, utilizou-se essa mesma metodologia para calcular as condutividades κ_L das monocamadas de ZnS, ZnSe e ZnTe, apresentadas na figura 6.7 (b). Observa-se que essas últimas monocamadas apresentam valores de κ_L muito semelhantes e um pouco menores que os valores do ZnO.

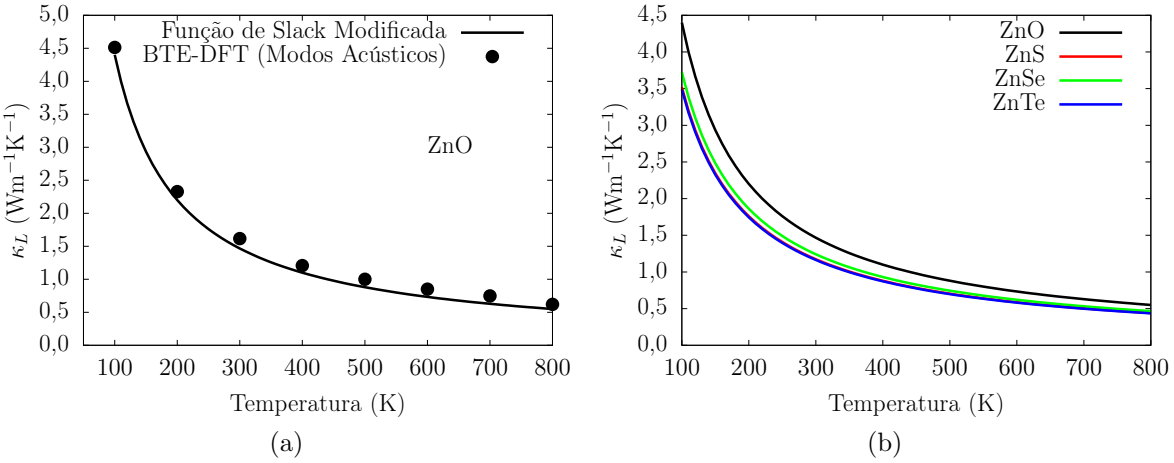


Figura 6.7 - (a) Condutividade térmica da rede κ_L para a monocamada de ZnO. A linha preta representa o cálculo com a função de Slack, modificada neste trabalho para ser aplicada a redes hexagonais bidimensionais. Os círculos pretos representam as contribuições dos ramos acústicos para κ_L, e calculadas pela solução da equação de transporte de Boltzmann [175] (círculos pretos). (b) Condutividade térmica da rede das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te), calculada com a função de Slack modificada.

A seguir, apresenta-se os resultados dos cálculos da condutividade elétrica (σ), da condutividade térmica eletrônica (κ_e), do coeficiente Seebeck (S), do fator de potência ($PF = S^2\sigma$) e da figura de mérito (ZT), usando-se o método *ab initio* DFT+U. Neste cálculo, determinou-se a condutividade elétrica e a condutividade térmica eletrônica na aproximação do tempo de relaxação (τ) constante, de maneira que essas propriedades serão apresentadas divididas por τ. Nesta aproximação, a figura de mérito passa a ser escrita como:

$$ZT = \left(\frac{S^2 \frac{\sigma}{\tau}}{\frac{\kappa_e}{\tau} + \frac{\kappa_L}{\tau}} \right) T. \tag{6.7}$$

O conhecimento do valor de τ é importante para se saber o quão a condutividade térmica da rede κ_L contribui para a figura de mérito ZT. Ong et al. [181] propuseram a seguinte expressão para o cálculo de τ para o ZnO:

$$\tau = \frac{2,53 \times 10^{-5}}{Tn^{1/3}}, \tag{6.8}$$

onde T é a temperatura e n é a concentração eletrônica. Para uma concentração da ordem de 10^{12}cm^{-2}, utilizada no presente cálculo, e temperatura ambiente de 300 K, obtém-se $\tau \approx 84 \times 10^2$ fs. Desse resultado observa-se que a contribuição de κ_L para a condutividade térmica da rede é aproximadamente duas ordens de grandeza menor que a contribuição da condutividade térmica eletrônica. Assim, o cálculo da figura de mérito ZT será aproximado pelo valor máximo possível dessa grandeza, que será designado de ZT_{sup}, que ocorre quando se despreza a contribuição de κ_L.

Na figura 6.8 apresentas-se, considerando a aproximação RBA, a condutividade elétrica (σ), a condutividade térmica eletrônica (κ), o coeficiente Seebeck (S), o fator de potência (PF) e a figura de mérito (ZT), em função da concentração de portadores de carga negativa (n) (coluna à esquerda) à temperatura $T = 300K$, e da temperatura (T) (coluna à direita), à concentração $n = 10^{12}cm^{-2}$. Os gráficos com as referidas propriedades em função da temperatura e potencial químico são encontrados no apêndice I.

Nas figuras 6.8 (a-e) analisa-se as mencionadas propriedades em função da concentração de portadores de carga negativa, tomando-se a temperatura de 300 K. Entre as camadas estudadas, a de ZnTe apresenta a maior condutividade elétrica em função do número de portadores (a), enquanto a camada de ZnO apresenta o menor crescimento. A mesma tendência observa-se para a condutividade térmica eletrônica e o coeficiente Seebeck (b-c). Com os resultados dessas três propriedades calcula-se ao fator de potência e a figura de mérito, mostrados em (d) e (e), respectivamente. Para menores concentrações de portadores de carga, a figura de mérito mantém-se praticamente constante, próximo da unidade, e cai monotonicamente para zero com o aumento da concentração. Nesse caso, as camadas de ZnO e de ZnTe comportam-se como os limites superior e inferior da figura de mérito das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te), respectivamente.

Nas figuras 6.8 (f-j) apresenta-se as mesmas propriedades acima, em função da temperatura, considerando-se uma concentração de portadores de 10^{12}cm^{-2}. Observa-se que a monocamada de ZnTe apresenta a maior condutividade para quaisquer temperaturas (f), seguida das camadas de ZnS, ZnSe e ZnO. A condutividade térmica eletrônica (g) segue a mesma ordem. Para baixas temperaturas, o coeficiente Seebeck é maior para a camada de ZnSe, seguida na ordem decrescente pelas camadas de ZnTe, ZnS e ZnO. Com esses resultados, obtém-se o fator de potência (i) e a figura de mérito (j). Esta cresce com o aumento da temperatura, para a dada concentração de portadores, com a camada

de ZnO apresentado o limite superior para ZT, tendo como limite inferior a camada de ZnTe.

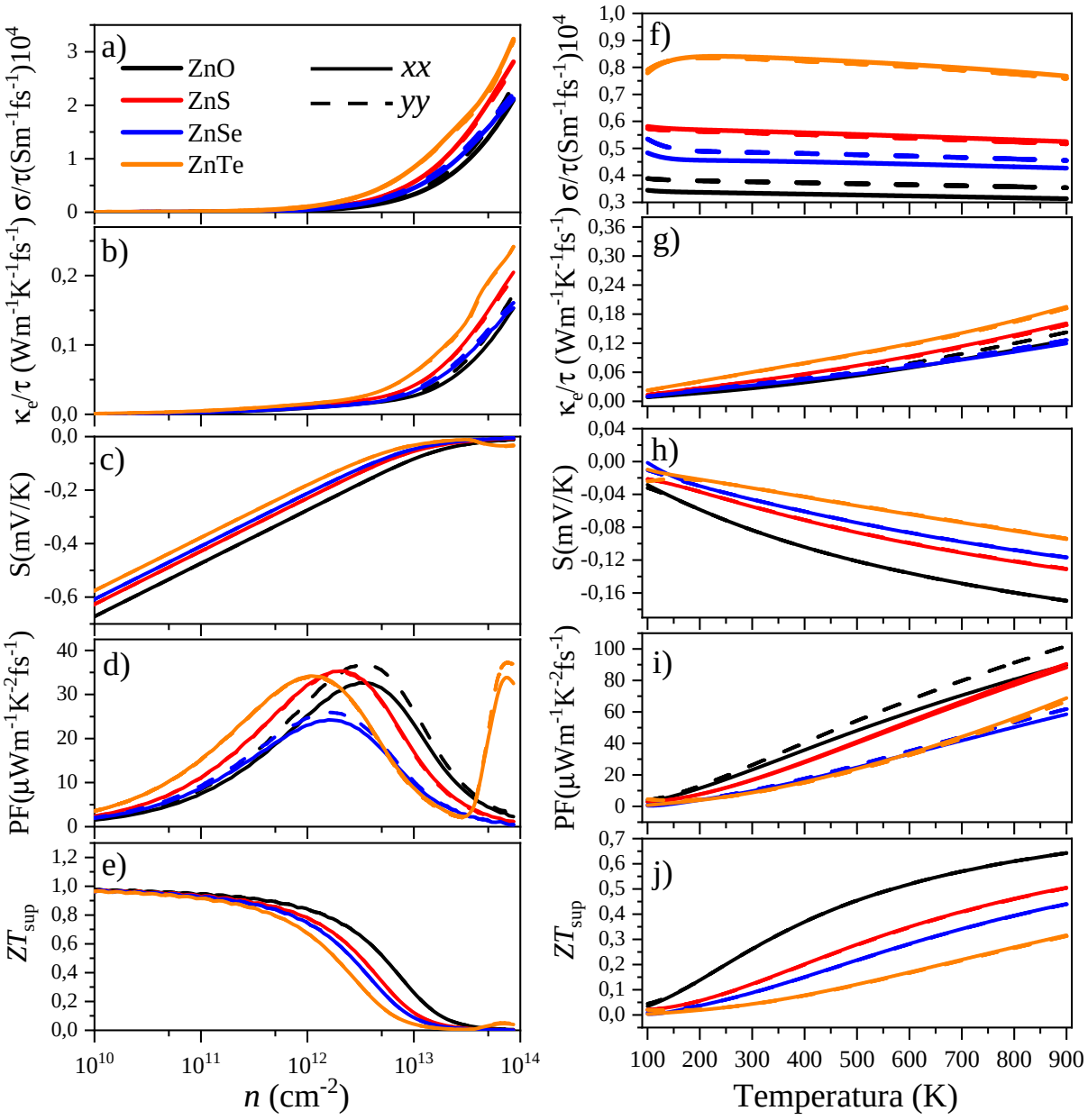


Figura 6.8 - Coluna da esquerda: Propriedades termoelétricas das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) em função da concentração e tipo de portadores de carga, a temperatura fixa de 300 K. Coluna da direita: Propriedades termoelétricas das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) em função da temperatura, a uma concentração fixa de portadores de $10^{12}cm^{-2}$.

6.2.7 Propriedades ópticas

Apresenta-se agora as propriedades ópticas das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) calculadas considerando-se a interação U de Hubbard, no contexto do método DFT+U. Observou-se na análise das propriedades eletrônicas, que a introdução do

parâmetro U aumenta os valores dos gaps, que são subestimados quando se usa apenas as aproximações LDA ou GGA, e aproxima melhor o espectro de energia, com os seus respectivos gaps, dos valores experimentais. Como as propriedades ópticas dependem diretamente do espectro de energia dos materiais, em particular dos valores dos seus gaps, a consideração da interação U de Hubbard torna o seu cálculo mais confiável. Assim, usando o método DFT+U, calculou-se as constantes dielétricas, a absorção óptica, o índice de refração e a refletividade das monocamadas aqui estudadas. Ressalte-se que em todas as monocamadas estudadas, o gap é direto e ocorre no ponto Γ.

Inicia-se com a apresentação dos resultados do cálculo das constantes dielétricas $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, em que $\varepsilon_1 = \Re(\varepsilon)$ e $\varepsilon_2 = \Im(\varepsilon)$, uma vez que delas dependem as demais citadas propriedades. Na figura 6.9 mostra-se as componentes real e imaginária das constantes dielétricas em função da energia para as monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te), com a polarização (direção do campo elétrico em uma onda eletromagnética) nas direções paralelas aos eixos x e y ($\mathbf{E} \parallel x, y$) e perpendicular ao plano da monocamada ($\mathbf{E} \perp x, y$).

Observa-se que, em todas as monocamadas, a parte imaginária da constante dielétrica (primeira coluna de imagens da figura 6.9), com a polarização paralela aos eixos x e y, tem o seu limiar na energia correspondente ao respectivo gap de cada monocamada ZnX. Ou seja, o gap óptico é igual ao gap existente no espectro de bandas de energia do material. Os picos do espectro de $\varepsilon_1(\omega)$ estão associados com as possíveis transições interbandas que podem ocorrer conforme os espectros energéticos mostrados na figura 6.6.

Na segunda coluna de imagens da figura 6.9 apresenta-se a parte real da constante dielétrica, com a polarização paralela aos eixos x e y da monocamada. Verifica-se que no limite de alta frequência $\Re\varepsilon(\omega)$ converge para o valor unitário em todas as monocamadas.

As partes imaginárias e reais das constantes dielétricas com a polarização perpendicular ao plano das camadas ($\mathbf{E} \perp x, y$) estão mostradas na terceira e na quarta colunas da figura 6.9, respectivamente. É interessante ressaltar que o limiar da frequência de transição interbandas com a direção da polarização perpendicular ao plano da monocamada é deslocada para alta frequência, comparada ao limiar quando a direção da polarização é paralela a esse plano. Isso significa que o processo de transição nas duas direções ocorrem com a participação de diferentes orbitais nos estados inicial e final da transição eletrônica.

A partir dos resultados representados pela figura 6.9 pode-se determinar a constante dielétrica estática de cada monocamada, que é dada pelo limite de $\Re\varepsilon(\omega)$ quando $\omega \to 0$. Na tabela 6.7 apresenta-se esses resultados para cada monocamada em ambas as direções de polarização, paralela aos eixos x e y e perpendicular ao plano da monocamada. Comparando-se com os valores dos gaps dados na tabela 6.6, observa-se que a constante dielétrica estática cresce com a diminuição do gap de energia das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te).

Tabela 6.7 - Constante dielétrica estática em ambas as direções da polarização (direção do campo elétrico **E**) das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te).

Direção	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe
E ∥ x,y	1,29	1,41	1,55	2,50
E ⊥ xy	1,14	1,12	1,14	1,39

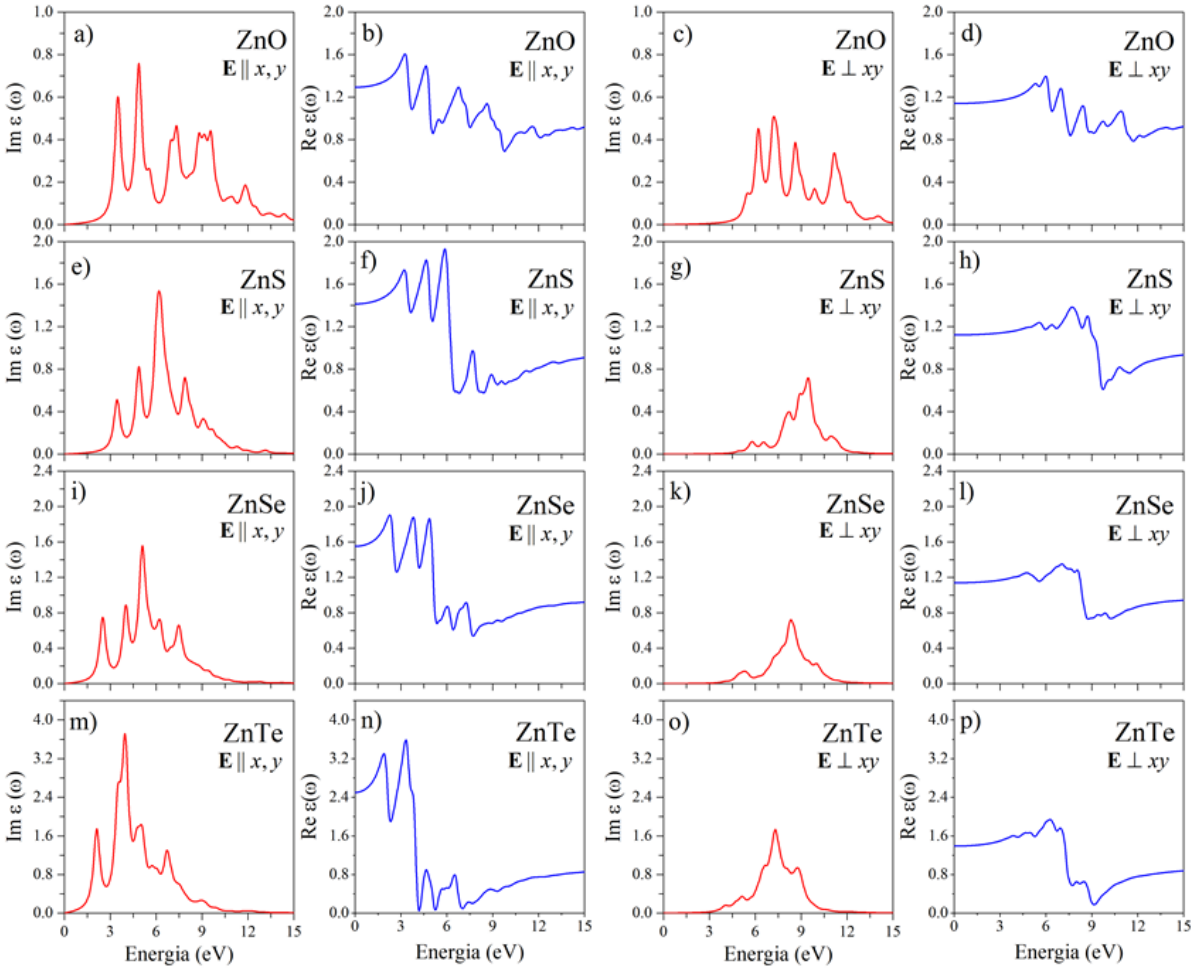


Figura 6.9 - Primeira[segunda] coluna: Parte imaginária[real] da constante dielétrica das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) em função da energia com o campo elétrico **E** paralelo aos eixos x, y. Terceira[quarta] coluna: Parte imaginária[real] da constante dielétrica das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) em função da energia com o campo elétrico **E** paralelo ao eixo z.

A absorção óptica α_{jj} (coeficiente de absorção) e o índice de refração (n) estão diretamente associados à constante dielétrica do material. O índice de refração é escrito como

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2 \right)^{1/2} + \varepsilon_1(\omega) \right)^{1/2} \tag{6.9}$$

e a absorção óptica é escrita na forma

$$\alpha_{jj}(\omega) = \frac{2\kappa_{jj}(\omega)\omega}{c}, \tag{6.10}$$

onde ω é a frequência angular, c é a velocidade da luz no vácuo e κ é o coeficiente de extinção, que é escrito em termos da parte real (ε_1) e da parte imaginária (ε_2) da constante dielétrica como

$$\kappa(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2\right)^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)\right)^{1/2} \tag{6.11}$$

Apresenta-se na figura 6.10 a absorção óptica e o índice de refração das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) em função da energia, para as polarizações na direção dos eixos x e y e na direção perpendicular aos planos da monocamadas (direção z).

Para haver absorção óptica é necessário que exista um estado inicial ocupado com um elétron e um estado final desocupado, cuja energia seja igual à soma da energia do estado inicial e a energia do fóton da radiação eletromagnética. Entretanto, essa condição é necessária, mas não é suficiente. É necessário também que a transição eletrônica entre os estados inicial e final seja permitida pelas regras de seleção dos dipolos elétricos. Por essa razão, ver-se-á a seguir que os espectros de absorção das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) calculados com a polarização na direção perpendicular às monocamadas (paralela ao eixo z) são diferentes dos espectros calculados com a polarização paralela aos eixos x e y, além de serem energeticamente deslocados na direção do ultravioleta.

Dos resultados da projeção das funções de onda de muitos corpos sobre as funções de ondas atômicas, obtidos com a execução do software "projwfc.x", incorporado ao software "Quantum Espresso", verifica-se que em todas as monocamadas a banda de valência (1) é constituída preponderantemente pelos orbitais p do átomo X (X = O, S, Se, Te), com uma participação de 89% no ZnO, 90% no ZnS, 89% no ZnSe e 87% no ZnTe. A banda de valência (3) também é formada majoritariamente por orbitais p, com uma contribuição de 81% no ZnO, 77% no ZnS, 72% no ZnSe e 65% no ZnTe. Por sua vez, a banda de condução (2) é formada dominantemente pelos orbitais s do Zn e do átomo X, com a seguinte proporção: ZnO (74% de Zn e 22% de O), ZnS(66% de Zn e 28% de S), ZnSe (65% de Zn e 23% de Se) e ZnTe(62% de Zn e 23% de Te). Essa composição dos estados iniciais e finais faz com que uma grande parte dos fotoelétrons seja transferida dos orbitais p do átomo X (X = O, S, Se, Te) para os orbitais s dos átomos Zn e X.

Analisa-se inicialmente a absorção óptica considerando-se a polarização na direção paralela aos eixos x e y, representada pela primeira coluna de imagens da figura 6.10. Observa-se que os limiares de energia de absorção das monocamadas de ZnO e ZnS,

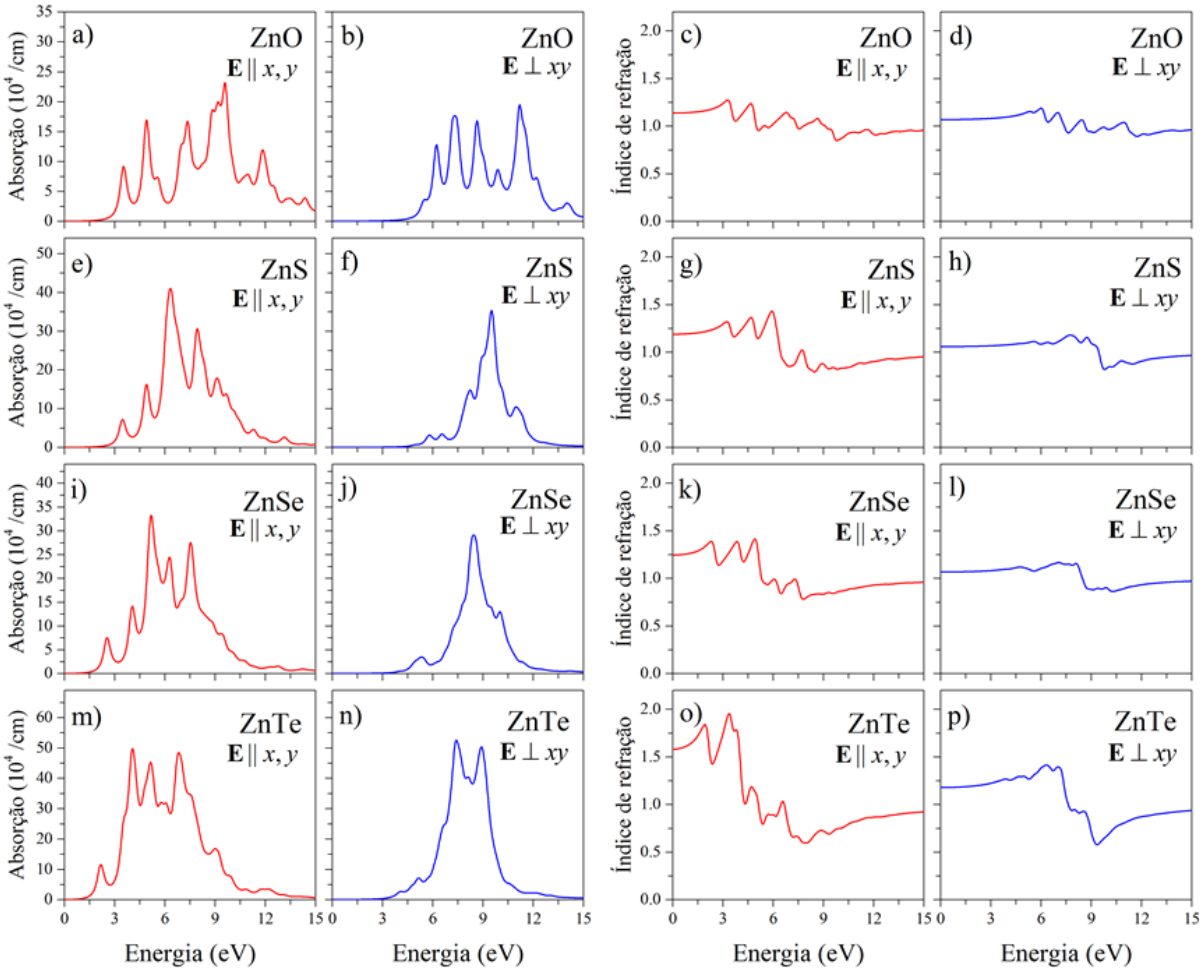


Figura 6.10 - Coluna da esquerda: Absorção óptica das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) em função da energia, com a polarização (direção do campo elétrico **E**) paralela aos eixos x e y. Coluna da direita: Absorção óptica das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) em função da energia, com a perpendicular ao plano xy .

quando a polarização é paralela aos eixos x e y, ficam acima de 3,4 eV. Portanto, esses materiais não absorvem luz visível, cuja energia $\hbar\omega$ fica dentro da faixa de 1,72 eV $< \hbar\omega <$ 3,1 eV. Por outro lado, os limiares de energia de absorção do ZnSe e ZnTe, com a polarização paralela aos eixos x e y , ficam dento do intervalo de energia entre 2 e 2,6 eV, em conformidade com os gaps de energia apresentados na tabela 6.6, de onde se conclui que esses materiais absorvem luz visível.

Com os resultados da refletividade apresentados na figura 6.11 pode-se inferir sobre a opacidade e a cor desses materiais. Observou-se, dos resultados da absorção óptica, que o ZnO e o ZnS são transparentes à luz visível, uma vez que os gaps ópticos são 3,5 eV e 3,45 eV, respectivamente (tabela 6.6). Nessa faixa do espectro luminoso, verifica-se das figuras 6.11 (a) e (b) que a refletividade desses materiais é menor que 0,7%. Portanto, pode-se concluir que ambos os materiais são transparentes à luz visível.

O ZnSe possui gap de energia de 2,51 eV, com o limiar de energia da absorção na faixa da cor azul. Nessa faixa de energia, segundo a figura 6.11 (c), sua refletividade é de 3%. Considerado-se a cor complementar do azul no espectro luminoso, conclui-se que o ZnSe tem a cor laranja. O ZnTe possui o menor gap de energia entre os ZnX (X = O, S, Se, Te) estudados, de 2,13 eV, que corresponde ao limiar de absorção na faixa da cor laranja. Como ele apresenta uma refletividade de 2,5% nessa faixa de energia (figura 6.11 (d)), da complementação das cores do espectro luminoso obtém-se que o ZnTe possui a cor azul.

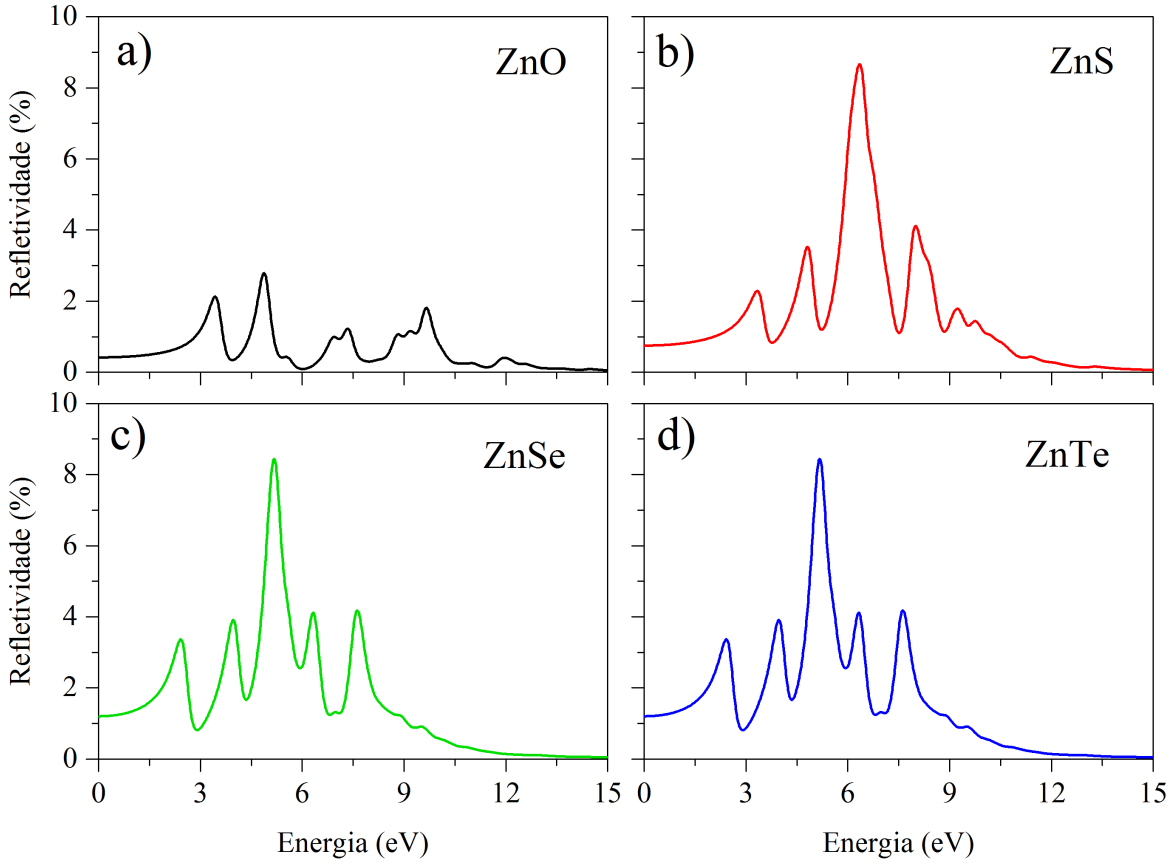


Figura 6.11 - Refletividade das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te) em função da energia, com incidência da luz normal ao plano da monocamada.

Os espectros de absorção óptica com a polarização na direção perpendicular às monocamadas (paralela ao eixo z), estão mostrados na segunda coluna de imagens da figura 6.10. Ressalte-se que nesse caso os espectros apresentam o limiar de energia de absorção óptica deslocado para o ultravioleta. Esse deslocamento para maior energia está associado à regra de seleção dos dipolos elétricos, descrita na tabela 6.8 [182].

Quando a direção da polarização é paralela aos eixos x ou y, só existe transição eletrônica entre estados em que os seus números quânticos magnéticos variem de $\Delta m = \pm 1$. No ponto Γ a banda de condução (2) em todas as monocamadas de ZnX (X = O, S,

Tabela 6.8 - Regra de seleção do dipolo elétrico para absorção de radiação por um elétron.

Número quântico	Regra de seleção	Direção da polarização
Paridade	Mudanças	
ℓ	$\Delta\ell = \pm 1$	
m	$\Delta m = +1$	circular σ^+
	$\Delta m = -1$	circular σ^-
	$\Delta m = 0$	linear $\parallel z$
	$\Delta m = \pm 1$	linear $\parallel (x, y)$
s	$\Delta s = 0$	
m_s	$\Delta m_s = 0$	

Se, Te) é constituída preponderantemente por orbitais do tipo s, para os quais o número quântico magnético é nulo, $m = 0$. Portanto, segundo a regra de seleção da tabela 6.8, para haver transição para esse estado, com a polarização paralela aos eixos x ou y, é necessário que os orbitais da banda de valência sejam do tipo p com o numero quântico magnético $m = 1$ ou $m = -1$. Observando-se os resultados das projeções das funções de ondas sobre os orbitais atômicos, obtidos executando-se o software "projcwfc.x", encontra-se que a banda de valência (1) é formada preponderantemente por orbitais tipo p com número quântico magnético $m = +1$. Portanto, as regras de seleção do dipolo elétrico permite a transição de elétrons da banda de valência (1) para a banda de condução (2), o que resulta nos gaps ópticos iguais aos gaps das estruturas de bandas de energia das monocamadas de ZnX (X = O, S, Se, Te).

Para a direção de polarização perpendicular ao plano das monocamadas (paralela à direção z), segundo a tabela 6.8, a transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução só existe quando os estados inicial e final possuam o mesmo número quântico magnético m ($\Delta m = 0$). Nesse caso, a transição eletrônica entre a banda de valência (1) e a banda de condução (2) é proibida. Entretanto, é possível que a radiação promova um elétron mais profundo, da banda de valência (3) para a banda de condução (2), desde que essa transição obedeça à regra de seleção do dipolo elétrico. De fato, da observação dos resultados das projeções das funções de onda sobre os orbitais atômicos, obtém-se que a banda de valência (3) no ponto Γ é constituída majoritariamente por orbitais do tipo p do átomo X (X = O, S, Se, Te), com o número quântico magnético $m = 0$. Assim, conforme as regras de seleção do dipolo elétrico, é possível a transição eletrônica da banda de valência (3) para a banda de condução (2), uma vez que ambas as bandas possuem o mesmo momento magnético $m = 0$, atendendo à condição $\Delta m = 0$. Portanto, a radiação com polarização perpendicular ao plano das camadas produz absorção óptica pelas monocamadas de ZnX (X = O, S, Se ,Te), promovendo elétrons da banda de valência (3) para a banda de condução (2), com o limiar de absorção de energia dado pela diferença

entre a energia da banda de condução (2) e a energia da banda de valência (3) no ponto Γ. O deslocamento da energia do limiar de absorção para o ultravioleta, que aparece nos espectros de absorção da figura 6.10 com a polarização perpendicular ao plano das monocamadas, é dado pela diferença de energia entre a banda de valência (1) e a banda de valência (3) no ponto (Γ). Dessas considerações obtém-se que os espectros de absorção, com a polarização perpendicular ao plano das monocamadas, estão deslocado para o ultravioleta de: 1,96 eV (ZnO), 1,46 eV (ZnS), 1,51 eV (ZnSe) e 1,88 eV (ZnTe).

Capítulo 7

Conclusão

A presente tese foi composta por três projetos. No primeiro, investigou-se através de um Hamiltoniano modelo, as propriedades eletrônicas de uma bicamada composta por grafeno depositado sobre um substrato de estrutura hexagonal, levando em conta a interação de Hubbard nas suas sub-redes. Inicialmente, estudou-se o substrato isolado de onde verificou-se que a não homogeneidade da interação de Hubbard em suas sub-redes provoca uma quebra de simetria elétron-buraco em sua relação de dispersão, mas não é capaz de induzir uma abertura de gap. Posteriormente, acoplou-se o grafeno ao substrato, formando a estrutura de bicamada, de onde observou-se que a quebra de simetria elétron-buraco na relação de dispersão do substrato, provocada pelas diferentes interações de Hubbard em suas sub-redes, abre dois gaps na relação de dispersão do grafeno. O tamanho do gap depende da intensidade da interação de Hubbard, enquanto que a posição depende da relação entre o hopping eletrônico intracamada e intercamada. Os resultados também mostraram que existe um valor crítico para o hopping eletrônico intercamada a partir do qual uma abertura de gap é induzida mesmo se a interação de Hubbard for homogênea nas sub-redes do substrato. Também foi observado que se um dos hoppings eletrônicos intercamada for nulo, a quebra de simetria não é suficiente para induzir uma abertura de gap. Foi verificado que os resultados do Hamiltoniano modelo estão qualitativamente em bom acordo com os resultados da DFT, apesar de as duas abordagens possuírem filosofias diferentes. Durante este estudo, também foi provado um teorema relacionado às funções retardadas de Green no domínio da frequência, o qual simplifica o processo de determinação da função espectral e números de ocupação, quantidades necessárias para a obtenção da relação de dispersão. As funções retardadas de Green no domínio da frequência, que satisfazem a este teorema, conduzem a uma função espectral do tipo delta de Dirac.

No segundo, foi utilizada a abordagem *ab initio*, via Teoria do Funcional de Densidade - DFT, levando em conta a interação de Hubbard, método conhecido como DFT+U. Foram estudadas as propriedades eletrônicas e termoelétricas das monocamadas de SnSe com estrutura pura, modificada por vacância e dopada substitucionalmente por átomos de Ag, nas proporções de 25% e 12,5%. Os resultados mostraram que todas as estruturas dopadas com Ag possuem características de material metálico, enquanto que as estruturas com vacâncias de Sn[Se] na proporção de 25% têm comportamento metálico

e as com proporção de 12,5% apresentaram característica de material semicondutor, com gaps 63,6%[45,5%] menores do que para monocamada de SnSe pura. Observou-se que as vacâncias e a dopagem substitucional por Ag, nas proporções estudadas, reduzem o máximo desempenho termoelétrico quando comparado a estrutura pura. Para as estruturas semicondutoras, as vacâncias de Sn demonstraram ser mais prejudiciais ao desempenho termoelétrico do que as vacâncias de Se.

No terceiro, utilizando DFT+U, estudou-se a estabilidade elástica e dinâmica, assim como as propriedades eletrônicas, termoelétricas e óticas das monocamadas ZnX(X=O, S, Se, Te). Os resultados mostraram que todas as estruturas são dinamicamente estáveis apenas quando considera-se a interação de Hubbard através do método DFT+U, diferente do que ocorre no método DFT padrão tanto com aproximação LDA ou GGA, em que apenas a monocamada de ZnO é estável. Isso mostra que a correção na energia total do sistema devido a inclusão repulsão coulombiana local nos orbitais é relevante, principalmente para o Zn, que possui orbitais d fortemente correlacionados. Todas as monocamadas de ZnX(X=O, S, Se, Te) possuem gap direto no ponto de simetria Γ, tem baixa condutividade térmica da rede, seu desempenho termoelétrico é de aproximadamente 1, semelhante ao da M-SnSe. As monocamadas de ZnO e ZnS são transparentes à luz visível, enquanto que a monocamada de ZnSe tem cor laranja e a de ZnTe cor azul. Existe um deslocamento, regido por regras de seleção, da energia do limiar de absorção para o ultravioleta, que aparece quando a polarização é perpendicular ao plano das monocamadas, onde os espectros de absorção estão deslocado para o ultravioleta de: 1,96 eV (ZnO), 1,46 eV (ZnS), 1,51 eV (ZnSe) e 1,88 eV (ZnTe).

Referências Bibliográficas

[1] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

[2] SUN, Y.; WANG, R.; LIU, K. Substrate induced changes in atomically thin 2-dimensional semiconductors: Fundamentals, engineering, and applications. *Applied Physics Reviews*, AIP Publishing LLC, v. 4, n. 1, p. 011301, 2017.

[3] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

[4] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

[5] GOLDSMID, H. J. et al. *Introduction to thermoelectricity*. [S.l.]: Springer, 2010. v. 121.

[6] HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 276, n. 1365, p. 238–257, 1963.

[7] HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. ii. the degenerate band case. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 277, n. 1369, p. 237–259, 1964.

[8] HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands iii. an improved solution. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 281, n. 1386, p. 401–419, 1964.

[9] HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands-iv. the atomic representation. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 285, n. 1403, p. 542–560, 1965.

[10] HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands v. a perturbation expansion about the atomic limit. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 296, n. 1444, p. 82–99, 1967.

[11] HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands vi. the connexion with many-body perturbation theory. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 296, n. 1444, p. 100–112, 1967.

[12] BLECAUTE, Estado do Amapá, 2020. https://encurtador.com.br/pABKM. Acessado em: 18-11-2020.

[13] GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.

[14] GIANNOZZI, P. et al. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 29, n. 46, p. 465901, 2017.

[15] SEEBECK, T. Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperaturdifferenz. abh. akad. wiss. 1822.

[16] GAYNER, C.; KAR, K. K. Recent advances in thermoelectric materials. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 83, p. 330–382, 2016.

[17] RUSS, B. et al. Organic thermoelectric materials for energy harvesting and temperature control. *Nature Reviews Materials*, Nature Publishing Group, v. 1, n. 10, p. 1–14, 2016.

[18] ZHANG, Q. et al. Organic thermoelectric materials: emerging green energy materials converting heat to electricity directly and efficiently. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 26, n. 40, p. 6829–6851, 2014.

[19] SHARMA, V. et al. Thermal transport properties of boron nitride based materials: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 120, p. 109622, 2020.

[20] DAINTITH, J.; GJERTSEN, D. *A Dictionary of Scientists*. Oxford University Press, USA, 1999. (Oxford Paperback Reference). ISBN 9780192800862. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=iLHaAAAAMAAJ>.

[21] VELMRE, E. Thomas johann seebeck (1770-1831). *Estonian Journal of Engineering*, v. 13, n. 4, 2007.

[22] HAWKINS; STAFF. *Hawkins Electrical Guide Number One: Questions Answers and Illustrations, a Practical Treatise*. [S.l.]: Theo Audel and CO., 1917.

[23] ROWE, D. M. *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. [S.l.]: CRC press, 2018.

[24] BULUSU, A.; WALKER, D. Review of electronic transport models for thermoelectric materials. *Superlattices and Microstructures*, Elsevier, v. 44, n. 1, p. 1–36, 2008.

[25] ZHENG, J.-c. Recent advances on thermoelectric materials. *Frontiers of Physics in China*, Springer, v. 3, n. 3, p. 269–279, 2008.

[26] KITTEL, C. *Introdução a física do estado sólido, 5ª Ed.* [S.l.]: Guanabara Dois, 1978.

[27] TRITT, T. M. *Thermal conductivity: theory, properties, and applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2005.

[28] DOUGLASS, R. Heat transport by spin waves in yttrium iron garnet. *Physical Review*, APS, v. 129, n. 3, p. 1132, 1963.

[29] BAUER, G. E.; SAITOH, E.; WEES, B. J. V. Spin caloritronics. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 5, p. 391–399, 2012.

[30] AN, T. et al. Unidirectional spin-wave heat conveyer. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 6, p. 549–553, 2013.

[31] FROTA, H.; GHOSH, A. Spin caloritronics in graphene. *Solid state communications*, Elsevier, v. 191, p. 30–34, 2014.

[32] SNYDER, G. J.; TOBERER, E. S. Complex thermoelectric materials. In: *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*. [S.l.]: World Scientific, 2011. p. 101–110.

[33] DING, G.; GAO, G.; YAO, K. High-efficient thermoelectric materials: The case of orthorhombic iv-vi compounds. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–7, 2015.

[34] AN, T.-H. et al. Composition-dependent charge transport and temperature-dependent density of state effective mass interpreted by temperature-normalized pisarenko plot in bi2- x sb x te3 compounds. *APL Materials*, AIP Publishing LLC, v. 4, n. 10, p. 104812, 2016.

[35] GOOGLE Patents. https://patents.google.com/. Acessado em: 21-08-2020.

[36] HOSSAIN, M. S. et al. Recent advances in printable thermoelectric devices: materials, printing techniques, and applications. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 14, p. 8421–8434, 2020.

[37] ZHAO, L.-D. et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in snse crystals. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 508, n. 7496, p. 373–377, 2014.

[38] WEI, P.-C. et al. The intrinsic thermal conductivity of snse. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 539, n. 7627, p. E1–E2, 2016.

[39] ZHAO, L.-D. et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal snse. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 351, n. 6269, p. 141–144, 2016.

[40] CHEN, Y.-X. et al. Understanding of the extremely low thermal conductivity in high-performance polycrystalline snse through potassium doping. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 26, n. 37, p. 6836–6845, 2016.

[41] LIU, S. et al. Nanostructured snse: Synthesis, doping, and thermoelectric properties. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing LLC, v. 123, n. 11, p. 115109, 2018.

[42] GUSMAO, M. et al. Thermoelectric properties of snse (pnma) under hydrostatic pressure. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 152, p. 243–247, 2018.

[43] ZHANG, L.-C. et al. Tinselenidene: a two-dimensional auxetic material with ultralow lattice thermal conductivity and ultrahigh hole mobility. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 6, p. 19830, 2016.

[44] WANG, F. Q. et al. Thermoelectric properties of single-layered snse sheet. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 38, p. 15962–15970, 2015.

[45] LI, L. et al. Single-layer single-crystalline snse nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 135, n. 4, p. 1213–1216, 2013.

[46] HU, Z.-Y. et al. High thermoelectric performances of monolayer snse allotropes. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 41, p. 16093–16100, 2017.

[47] DING, G. et al. A comparative study of thermoelectric properties between bulk and monolayer snse. *Results in Physics*, Elsevier, v. 15, p. 102631, 2019.

[48] ENGEL, E.; DREIZLER, R. M. Density functional theory. an advanced course. 2011.

[49] THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. [S.l.], 1927. v. 23, n. 5, p. 542–548.

[50] FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928.

[51] RUNGE, E.; GROSS, E. K. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, APS, v. 52, n. 12, p. 997, 1984.

[52] GROSS, E.; KOHN, W. Local density-functional theory of frequency-dependent linear response. *Physical review letters*, APS, v. 55, n. 26, p. 2850, 1985.

[53] LEEUWEN, R. van. Mapping from densities to potentials in time-dependent density-functional theory. *Physical review letters*, APS, v. 82, n. 19, p. 3863, 1999.

[54] RAJAGOPAL, A.; CALLAWAY, J. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, APS, v. 7, n. 5, p. 1912, 1973.

[55] RAJAGOPAL, A. Inhomogeneous relativistic electron gas. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 11, n. 24, p. L943, 1978.

[56] MACDONALD, A. H.; VOSKO, S. A relativistic density functional formalism. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 12, n. 15, p. 2977, 1979.

[57] ALMBLADH, C.-O.; BARTH, U. von. Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues. *Physical Review B*, APS, v. 31, n. 6, p. 3231, 1985.

[58] MEARNS, D. Inequivalence of the physical and kohn-sham fermi surfaces. *Physical Review B*, APS, v. 38, n. 9, p. 5906, 1988.

[59] SHAM, L. J.; SCHLÜTER, M. Density-functional theory of the energy gap. *Physical Review Letters*, APS, v. 51, n. 20, p. 1888, 1983.

[60] PERDEW, J. P.; LEVY, M. Physical content of the exact kohn-sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities. *Physical Review Letters*, APS, v. 51, n. 20, p. 1884, 1983.

[61] LIECHTENSTEIN, A.; ANISIMOV, V. I.; ZAANEN, J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in mott-hubbard insulators. *Physical Review B*, APS, v. 52, n. 8, p. R5467, 1995.

[62] LIEB, E. H. Density functionals for coulomb systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 24, n. 3, p. 243–277, 1983.

[63] LEVY, M.; PERDEW, J. P. Density functionals for exchange and correlation energies: Exact conditions and comparison of approximations. *International journal of quantum chemistry*, Wiley Online Library, v. 49, n. 4, p. 539–548, 1994.

[64] CRUZ, F. G.; LAM, K.-C.; BURKE, K. Exchange- correlation energy density from virial theorem. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 102, n. 25, p. 4911–4917, 1998.

[65] PARR, R. G. Density functional theory of atoms and molecules. In: *Horizons of quantum chemistry*. [S.l.]: Springer, 1980. p. 5–15.

[66] CAR, R.; PARRINELLO, M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical review letters*, APS, v. 55, n. 22, p. 2471, 1985.

[67] KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density functional theory of electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 100, n. 31, p. 12974–12980, 1996.

[68] BOROŃSKI, E.; NIEMINEN, R. Electron-positron density-functional theory. *Physical Review B*, APS, v. 34, n. 6, p. 3820, 1986.

[69] JANAK, J. Proof that $\frac{\partial e}{\partial n_i} = \varepsilon$ in density-functional theory. *Physical Review B*, APS, v. 18, n. 12, p. 7165, 1978.

[70] PERDEW, J. P. et al. Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy. *Physical Review Letters*, APS, v. 49, n. 23, p. 1691, 1982.

[71] STRATMANN, R. E.; SCUSERIA, G. E.; FRISCH, M. J. An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 109, n. 19, p. 8218–8224, 1998.

[72] GROSS, E.; DREIZLER, R. *Density Functional Theory, NATO ASI Series, Vol. B337*. [S.l.]: Plenum, New York, 1995.

[73] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.

[74] SOFTWARES DFT. https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_quantum_chemistry_and_solid-state_physics_software. Acessado em: 21-08-2020.

[75] GOLESORKHTABAR, R. et al. Elastic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 184, p. 1861–1873, 2013.

[76] ANDREW, R. C. et al. Mechanical properties of grephene and boronitrene. *Physical review B*, APS, v. 85, n. 12, p. 125428–125436, 2012.

[77] MOUHAT, F.; COUDERT, F.-X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Phys. Rev. B*, APS, v. 90, p. 224104–224107, 2014.

[78] ZIMAN, J. M. *Principles of the Theory of Solids*. [S.l.]: Cambridge university press, 1972.

[79] SLACK, G. A. Nonmetalic crystals with high thermal conductivity. *J. Phys. Chem. Solids*, Pergamon Press, v. 34, p. 321–335, 1973.

[80] MORELLI, D. T.; SLACK, G. A. High lattice thermal conductivity solids. *High Thermal Conductivity Materials*, Springer, p. 37–68, 2006.

[81] ANDERSON, O. L. The grüneisen ratio for the last 30 years. *Geophys. J. Int.*, Oxford Academic, v. 143, p. 279–294, 2000.

[82] MORELLI, D. T.; JOVOVIC, V.; HEREMANS, J. P. Intrinsically minimal thermal conductivity in cubic i-v-vi2 semiconductors. *Physical Review Letters*, APS, v. 101, p. 035901, 2008.

[83] GU, X. et al. Colloquium: Phononic thermal properties of two-dimensional materials. *Review of Modern Physics*, APS, v. 90, n. 5, p. 041002–041032, 2018.

[84] PATTERSON, J. D.; BAILEY, B. C. *Solid-State Physics - Introduction to the Theory*. [S.l.]: Springer, 2010.

[85] BLUNDELL, S. J.; BLUNDELL, K. M. *Concepts in Thermal Physics*. [S.l.]: Oxford University Press, 2010.

[86] MALGRANGE, C.; RICOLLEAU, C.; SCHLENKER, M. *Symmetry and Physical Properties of Crystals*. [S.l.]: Springer, 2014.

[87] WALLACE, D. C. *Thermodynamics of Crystals*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 1972.

[88] AGNE, M. T. *PhD. Thesis: Thermodynamic insights and microscopic models for characterizing vibrations in solids*. [S.l.]: Northwestern University, Evanston, Illinois, USA, 2020.

[89] MAHAN, G. D. *Many-particle physics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.

[90] NOZIERES, P. *Theory of interacting Fermi systems*. [S.l.]: Westview Press, 1997.

[91] DICKHOFF, W. H.; NECK, D. V. *Many-Body Theory Exposed!: Propagator Description of Quantum Mechanics in Many-Body Systems Second Edition*. [S.l.]: World Scientific Publishing Company, 2008.

[92] BRUUS, H.; FLENSBERG, K. *Many-body quantum theory in condensed matter physics: an introduction*. [S.l.]: Oxford university press, 2004.

[93] NAUMOVETS, A. *Two-Dimensional Crystals*. [S.l.]: Elsevier, 2012.

[94] CARR, L. D.; LUSK, M. T. Defect engineering: Graphene gets designer defects. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 5, p. 316, 2010.

[95] SONG, B. et al. Atomic-scale electron-beam sculpting of near-defect-free graphene nanostructures. *Nano letters*, ACS Publications, v. 11, n. 6, p. 2247–2250, 2011.

[96] ZHU, J. et al. Defect-engineered graphene for high-energy-and high-power-density supercapacitor devices. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 28, n. 33, p. 7185–7192, 2016.

[97] DEVI, M.; KUMAR, A. Defect engineered graphene materials for supercapacitors. *Materials Research Foundations*, v. 64, p. 209–256, 2020.

[98] ZHANG, W. et al. Defect interaction and deformation in graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, 2020.

[99] BHARADWAJ, G.; SHARMA, K.; TIWARI, A. K. Performance analysis of hybrid pcm by doping graphene. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, 2020.

[100] HE, C. et al. Nitrogen-self-doped graphene as a high capacity anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 46, p. 14586–14591, 2013.

[101] CHAUDHURI, P. et al. Electronic structure and quantum transport properties of boron and nitrogen substituted graphene monolayers. *Current Applied Physics*, Elsevier, v. 17, n. 7, p. 957–961, 2017.

[102] ZHU, H. et al. Heteroatom doping of two-dimensional materials: From graphene to chalcogenides. *Nano Today*, Elsevier, p. 100829, 2020.

[103] DAI, X.; SHEN, T.; LIU, H. Dft study on electronic and optical properties of graphene modified by phosphorus. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 6, n. 8, p. 085635, 2019.

[104] SANTOS, J. L. D.; PERES, N.; NETO, A. C. Graphene bilayer with a twist: Electronic structure. *Physical review letters*, APS, v. 99, n. 25, p. 256802, 2007.

[105] MISHCHENKO, A. et al. Twist-controlled resonant tunnelling in graphene/boron nitride/graphene heterostructures. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 10, p. 808–813, 2014.

[106] WECKBECKER, D. et al. Low-energy theory for the graphene twist bilayer. *Physical Review B*, APS, v. 93, n. 3, p. 035452, 2016.

[107] YANKOWITZ, M. et al. Tuning superconductivity in twisted bilayer graphene. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 363, n. 6431, p. 1059–1064, 2019.

[108] XU, Z.; BUEHLER, M. J. Interface structure and mechanics between graphene and metal substrates: a first-principles study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 22, n. 48, p. 485301, 2010.

[109] HWANG, C. et al. Fermi velocity engineering in graphene by substrate modification. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 2, p. 590, 2012.

[110] GANNETT, W. et al. Boron nitride substrates for high mobility chemical vapor deposited graphene. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 98, n. 24, p. 242105, 2011.

[111] MIRABITO, T. et al. Physical vapor deposition of zinc phthalocyanine nanostructures on oxidized silicon and graphene substrates. *Journal of Crystal Growth*, Elsevier, p. 125484, 2020.

[112] SHINDE, P. P.; KUMAR, V. Direct band gap opening in graphene by bn doping: Ab initio calculations. *Physical Review B*, APS, v. 84, n. 12, p. 125401, 2011.

[113] NATH, P. et al. Ab-initio calculation of electronic and optical properties of nitrogen and boron doped graphene nanosheet. *Carbon*, Elsevier, v. 73, p. 275–282, 2014.

[114] KUILA, T. et al. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 57, n. 7, p. 1061–1105, 2012.

[115] XU, L.-C. et al. Two dimensional dirac carbon allotropes from graphene. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 2, p. 1113–1118, 2014.

[116] LIU, Y. et al. Structural and electronic properties of t graphene: a two-dimensional carbon allotrope with tetrarings. *Physical review letters*, APS, v. 108, n. 22, p. 225505, 2012.

[117] CHOI, S.-M.; JHI, S.-H.; SON, Y.-W. Effects of strain on electronic properties of graphene. *Physical Review B*, APS, v. 81, n. 8, p. 081407, 2010.

[118] MALKO, D. et al. Competition for graphene: graphynes with direction-dependent dirac cones. *Physical review letters*, APS, v. 108, n. 8, p. 086804, 2012.

[119] CAHANGIROV, S. et al. Two-and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Physical review letters*, APS, v. 102, n. 23, p. 236804, 2009.

[120] CLAVEAU, Y.; ARNAUD, B.; MATTEO, S. D. Mean-field solution of the hubbard model: the magnetic phase diagram. *European Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 35, n. 3, p. 035023, 2014.

[121] NETO, A. C. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.

[122] ROMAN, S. *Advanced linear algebra*. 3. ed. [S.l.]: Springer, 2008.

[123] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Física do estado sólido*. [S.l.]: Cengage Learning, 2011.

[124] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

[125] HAMANN, D.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, APS, v. 43, n. 20, p. 1494, 1979.

[126] GRIMME, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006.

[127] BARONE, V. et al. Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 30, n. 6, p. 934–939, 2009.

[128] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.

[129] LU, J. et al. Electronic and magnetic tunability of snse monolayer via doping of transition-metal atoms. *Journal of Electronic Materials*, Springer, v. 49, n. 1, p. 290–296, 2020.

[130] CUI, Z. et al. Exploration work function and optical properties of monolayer snse allotropes. *Superlattices and Microstructures*, Elsevier, v. 114, p. 251–258, 2018.

[131] WANG, Q. et al. Electronic and magnetic properties of snse monolayers doped by ga, in, as, and sb: a first-principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 11, p. 8158–8164, 2016.

[132] TANG, C. et al. Stability and magnetic properties of snse monolayer doped by transition metal atom (mn, fe, and co): a first-principles study. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 51, n. 24, p. 245004, 2018.

[133] ZHOU, T. et al. Chemical doping of the snse monolayer: a first-principle calculation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 27, p. 14629–14637, 2019.

[134] PERDEW, J. P. Density functional theory and the band gap problem. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 28, n. S19, p. 497–523, 1985.

[135] SHAM, L.; SCHLÜTER, M. Density-functional theory of the band gap. *Physical Review B*, APS, v. 32, n. 6, p. 3883, 1985.

[136] HANKE, W.; SHAM, L. Density-functional theory in insulators: Analytical model for σ xc, v xc, and the gap correction. *Physical Review B*, APS, v. 38, n. 18, p. 13361, 1988.

[137] SEIDL, A. et al. Generalized kohn-sham schemes and the band-gap problem. *Physical Review B*, APS, v. 53, n. 7, p. 3764, 1996.

[138] ANISIMOV, V. I. et al. Density-functional theory and nio photoemission spectra. *Physical Review B*, APS, v. 48, n. 23, p. 16929, 1993.

[139] DFT+U theory-GPAW - Campos-wiki pages. https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/tutorials/hubbardu/hubbardu.html. Acessado em: 18-09-2020.

[140] HIMMETOGLU, B. et al. Hubbard-corrected dft energy functionals: The lda+ u description of correlated systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 114, n. 1, p. 14–49, 2014.

[141] AGAPITO, L. A.; CURTAROLO, S.; NARDELLI, M. B. Reformulation of dft+ u as a pseudohybrid hubbard density functional for accelerated materials discovery. *Physical Review X*, APS, v. 5, n. 1, p. 011006, 2015.

[142] MOSTOFI, A. A. et al. An updated version of wannier90: A tool for obtaining maximally-localised wannier functions. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 185, n. 8, p. 2309–2310, 2014.

[143] MARZARI, N.; VANDERBILT, D. Maximally localized generalized wannier functions for composite energy bands. *Physical review B*, APS, v. 56, n. 20, p. 12847, 1997.

[144] SOUZA, I.; MARZARI, N.; VANDERBILT, D. Maximally localized wannier functions for entangled energy bands. *Physical Review B*, APS, v. 65, n. 3, p. 035109, 2001.

[145] PIZZI, G. et al. Wannier90 as a community code: new features and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 32, n. 16, p. 165902, 2020.

[146] PIZZI, G. et al. Boltzwann: A code for the evaluation of thermoelectric and electronic transport properties with a maximally-localized wannier functions basis. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 185, n. 1, p. 422–429, 2014.

[147] KOKALJ, A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 28, n. 2, p. 155–168, 2003.

[148] GNUPLOT, a portable command-line driven graphing utility for Linux, OS/2, MS Windows, OSX, VMS, and many other platforms. http://www.gnuplot.info. Acessado em: 01-02-2018.

[149] SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational materials science*, Elsevier, v. 49, n. 2, p. 299–312, 2010.

[150] SUN, Y.; SHUAI, Z.; WANG, D. Reducing lattice thermal conductivity of the thermoelectric snse monolayer: Role of phonon–electron coupling. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 123, n. 18, p. 12001–12006, 2019.

[151] GOMES, L. C.; CARVALHO, A. Phosphorene analogues: Isoelectronic two-dimensional group-iv monochalcogenides with orthorhombic structure. *Physical Review B*, APS, v. 92, n. 8, p. 085406, 2015.

[152] HUANG, L.; WU, F.; LI, J. Structural anisotropy results in strain-tunable electronic and optical properties in monolayer gex and snx (x= s, se, te). *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing LLC, v. 144, n. 11, p. 114708, 2016.

[153] GUO, S.-D.; WANG, Y.-H. Thermoelectric properties of orthorhombic group iv–vi monolayers from the first-principles calculations. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing LLC, v. 121, n. 3, p. 034302, 2017.

[154] ARASH, M. et al. *wannier90: User Guide*. [S.l.].

[155] LEE, M.-S.; MAHANTI, S. D. Validity of the rigid band approximation in the study of the thermopower of narrow band gap semiconductors. *Physical Review B*, APS, v. 85, n. 16, p. 165149, 2012.

[156] SUN, Y. et al. Fabrication of flexible and freestanding zinc chalcogenide single layers. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 1, p. 1–7, 2012.

[157] LI, L. et al. Simulation evidence of hexagonal-to-tetragonal znse structure transition: A monolayer material with a wide-range tunable direct bandgap. *Advanced Science*, Wiley Online Library, v. 2, n. 12, p. 1500290, 2015.

[158] ZHOU, J. et al. Modulating the electronic and optical properties of tetragonal znse monolayers by chalcogen dopants. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 17, n. 13, p. 1993–1998, 2016.

[159] ZHOU, J.; WU, X. First-principles study on doping of tetragonal znse monolayers. *Materials Today Chemistry*, Elsevier, v. 4, p. 40–44, 2017.

[160] ZHENG, H. et al. Monolayer ii-vi semiconductors: A first-principles prediction. *Physical Review B*, APS, v. 92, n. 11, p. 115307–115314, 2015.

[161] CHAURASIYA, R.; DIXIT, A.; PANDEY, R. Strain-driven thermodynamic stability and electronic transitions in znx (x =o, s, se, and te) monolayers. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 125, p. 082540–082553, 2019.

[162] SAFARI, M. et al. Metal mono-chalcogenides znx and cdx (x=s, se and te) monolayers: Chemical bond and optical interband transitions by first principles calculations. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 381, n. 6, p. 663–670, 2017.

[163] BECKE, A. D.; EDGECOMBE, K. E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 92, n. 9, p. 5397–5403, 1990.

[164] LILE, E. J. J.; JONES, M. M. A complete table of electronegativities. *Journal of Chemical Education*, ACS, v. 37, n. 5, p. 231–233, 1960.

[165] BORN, M. On the stability of crystal lattices. i. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.*, Cambridge University Press, v. 36, p. 160–172, 1940.

[166] PENG, Q. et al. A first principles investigation of the mechanical properties of g-zno: The graphene-like hexagonal zinc oxide monolayer. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 68, p. 320–324, 2013.

[167] PENG, Q. et al. Mechanical properties and stabilities of g-zns monolayers. *RSC Advances*, The Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 15, p. 11240–11247, 2015.

[168] MAźDZIARZ, M. Comment on 'the computational 2d materials database: high-throughput modeling and discovery of atomically thin crystals'. *2D Materials*, IOP, v. 6, p. 048001–048003, 2019.

[169] ZHANG, Y.-H. et al. Tunable electronic and magnetic properties of graphene-like zno monolayer upon doping and co adsorption: a first-principles study. *Journal of Materials Chemistry A*, The Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 21, p. 13129–13135, 2014.

[170] RAO, G. S. et al. Adsorption mechanism of graphene-like zno monolayer towards co_2 molecules: enhanced co_2 capture. *Nanotechnology*, IOP, v. 27, n. 1, p. 015502–015508, 2016.

[171] KRAINARA, N. et al. Structural and electronic bistability in zns single sheets and single-walled nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 83, n. 23, p. 233305–233308, 2011.

[172] BACAKSIZA, C.; SENGERA, R.; SAHIN, H. Ultra-thin znse: Anisotropic and flexible crystal structure. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 409, n. 1, p. 426–430, 2017.

[173] HONG, H.-K. et al. Atomic scale study on growth and heteroepitaxy of zno monolayer on graphene. *Nano Letters*, ACS, v. 17, n. 1, p. 120–127, 2017.

[174] AL-KUHAILI, M. F. et al. Band gap engineering of zinc selenide thin films through alloying with cadmium telluride. *Applied Materials and Interfaces*, ACS, v. 5, n. 11, p. 5366–5372, 2013.

[175] WAN, H.-M. et al. Low thermal conductivity of monolayer zno and its anomalous temperature dependence. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 19, p. 12882–12889, 2017.

[176] XU, Y.; LI, Z. Y.; DUAN, W. H. Thermal and thermoelectric properties of graphene. *Nano-Micro Small*, Wilei, v. 10, p. 2182–2199, 2014.

[177] BALANDIN, A. A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature Materials*, Nature, v. 10, p. 569–581, 2011.

[178] FTHENAKIS, Z. G.; TOMáNEK, D. Computational study of the thermal conductivity in defective carbon nanostructures. *Phys. Rev. B*, APS, v. 86, p. 125418–125422, 2012.

[179] ZHAO, L. L. et al. Probing the thermodynamic stability and phonon transport in two-dimensional hexagonal aluminum nitride monolayer. *J. Phys. Chem. C*, ACS, v. 120, p. 27675–27681, 2016.

[180] LINDSAY, L.; BROIDO, D. A. Enhanced thermal conductivity and isotope effect in single-layer hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B*, APS, v. 84, p. 155421–155426.

[181] ONG, K.; SINGH D.J. ANDWU, P. Analysis of the thermoelectric properties of n-type zno. *Phys. Rev. B*, APS, v. 83, p. 115110–115114, 2011.

[182] FOX, M. *Optical Properties of Solids*. 2. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2010.

[183] WEINSTOCK, R. *Calculus of variations: with applications to physics and engineering*. [S.l.]: Courier Corporation, 1974.

Apêndice A

Interpretação dos teoremas HK

A.1 Caso não degenerado

Para interpretar os teorema HK para o caso não degenerado será utilizada a abordagem desenvolvida em [48], que de forma resumida será apresentada a seguir. Consideremos o conjunto formado por todos os Hamiltonianos da forma (3.2) com estados fundamentais não degenerados $|\Psi_0\rangle$, obtidos via equação (3.3). Tal conjunto pode ser representado pelo conjunto de todos os potenciais locais $v(\boldsymbol{r})$, uma vez que (3.4) e (3.8) são operadores universais e independem do sistema quântico sob análise. Deste modo, pode-se interpretar a solução de (3.3) como um mapa entre o conjunto V de potenciais externos que diferem por mais de uma constante [‡] e um conjunto G de estados fundamentais resultantes. Se denotarmos o mapa de V para G por A, escrevemos $A : V \to G$. Por outro lado, uma vez disponível $|\Psi_0\rangle$, podemos introduzir a densidade eletrônica do estado fundamental, $n_0(\boldsymbol{r}) = \langle\Psi_0|\,\hat{n}(\boldsymbol{r})\,|\Psi_0\rangle$, o que nos permite definir um segundo mapa, denotado por B, entre G e o conjunto N de todas as densidades eletrônicas de estado fundamental obtidas através de algum elemento de G, isto é $B : G \to N$. Os conjuntos V, G e N são representados esquematicamente pela figura A.1, onde,

$$V = \{v_i(\boldsymbol{r}) \mid \text{com } v_i(\boldsymbol{r}) \text{ multiplicativo, existindo correspondente } |\Psi_{0,v_i}\rangle \text{ não degenerado, devendo } v_i(\boldsymbol{r}) \neq v_i'(\boldsymbol{r}) + const\}, \tag{A.1}$$

$$G = \{|\Psi_{0,v_i}\rangle \mid \text{com estado fundamental } |\Psi_{0,v_i}\rangle \text{ correspondente a um elemento de } V, \text{ devendo } |\Psi'_{0,v_i}\rangle \neq e^{i\phi}\,|\Psi_{0,v_i}\rangle\,, \text{ sendo } \phi \text{ alguma fase global}\}, \tag{A.2}$$

$$N = \{n_{0,v_i}(\boldsymbol{r}) \mid n_{0,v_i}(\boldsymbol{r}) = \langle\Psi_{0,v_i}|\,\hat{n}(\boldsymbol{r})\,|\Psi_{0,v_i}\rangle\,,\ |\Psi_{0,v_i}\rangle \in G\}. \tag{A.3}$$

[‡]Potenciais que são obtidos ao adicionarmos uma constante qualquer a $v(\boldsymbol{r})$ são considerados cópias triviais que conduzem de forma natural ao mesmo estado fundamental, isto é $v(\boldsymbol{r})$ e $v(\boldsymbol{r}) + constante$ são considerados ser fisicamente equivalentes.

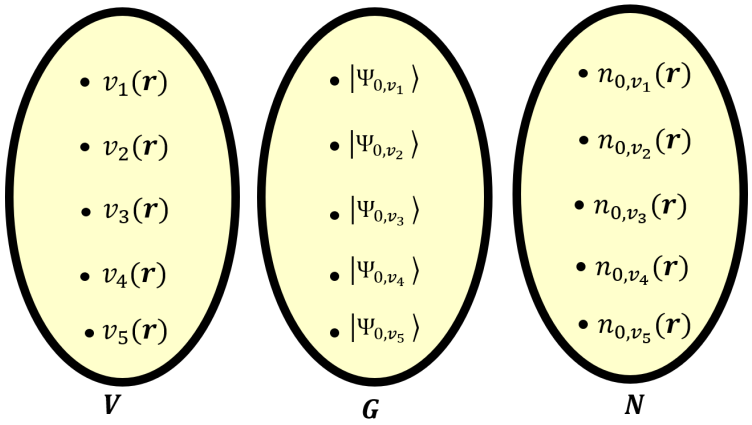


Figura A.1 - Conjuntos V, G e N de potenciais externos $v_i(\boldsymbol{r})$, estados fundamentais associados $|\Psi_{0,v_i}\rangle$ e densidades eletrônicas de estado fundamental $n_{0,v_i}(\boldsymbol{r})$, respectivamente. Adaptado de [48]

Para cada potencial externo $v_i(\boldsymbol{r}) \in V$ existe apenas um correspondente estado fundamental $|\Psi_{0,v_i}\rangle \in G$ (consequência direta de estarmos tratando estados fundamentais não degenerados), isto é, não existe $v_i(\boldsymbol{r})$ que é mapeado em dois ou mais elementos de G. Por outro lado, não existe $|\Psi_{0,v_i}\rangle$ que é simultaneamente estado fundamental de dois potenciais diferentes $v_i(\boldsymbol{r})$ e $v_i'(\boldsymbol{r})$ que diferem por mais de uma constante (o que pode ser provado por absurdo). Existe uma correspondência biunívoca entre $v_i(\boldsymbol{r})$ e $|\Psi_{0,v_i}\rangle$. Esses resultados demonstram a injetividade do mapa $A : V \to G$, fato que foi observado por HK. Do mesmo modo, o mapa $B : G \to N$ também é injetivo, ou seja, não existe $|\Psi_{0,v_i}\rangle$ que seja mapeado em dois ou mais elementos de N, ao passo que não existe dois diferentes estados fundamentais $|\Psi_{0,v_i}\rangle$ e $|\Psi'_{0,v_i}\rangle \in G$ que conduzem a mesma densidade eletrônica do estado fundamental $n_{0,v_i}(\boldsymbol{r})$ (o que também pode ser provado por absurdo). Existe uma correspondência biunívoca entre $|\Psi_{0,v_i}\rangle$ e $n_{0,v_i}(\boldsymbol{r})$. Assim, considerando os mapas A e B, $v_i(\boldsymbol{r})$, os elementos $|\Psi_{0,v_i}\rangle$ e $n_{0,v_i}(\boldsymbol{r})$ se determinam de modo único, conforme representado na figura A.2, onde,

$$v_i(\boldsymbol{r}) \Longleftrightarrow |\Psi_{0,v_i}\rangle \Longleftrightarrow n_0(\boldsymbol{r}) = \langle\Psi_0|\,\hat{n}(\boldsymbol{r})\,|\Psi_0\rangle\,. \tag{A.4}$$

Para o presente caso, o estado fundamental $|\Psi[n]\rangle$ é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental. Ao inserirmos um elemento $n_0 \in N$ neste funcional, é reproduzido o estado fundamental $|\Psi_0\rangle = |\Psi[n_0]\rangle$ associado a este particular n_0. Este mesmo funcional se aplica a átomos, moléculas e sólidos, sendo, portanto, universal [48].

A existência do funcional $|\Psi[n]\rangle$ conduz a afirmação de que qualquer observável do estado fundamental é, por consequência, um funcional da densidade eletrônica, ou seja,

$$O[n] = \langle\Psi[n]|\,\hat{O}\,|\Psi[n]\rangle\,. \tag{A.5}$$

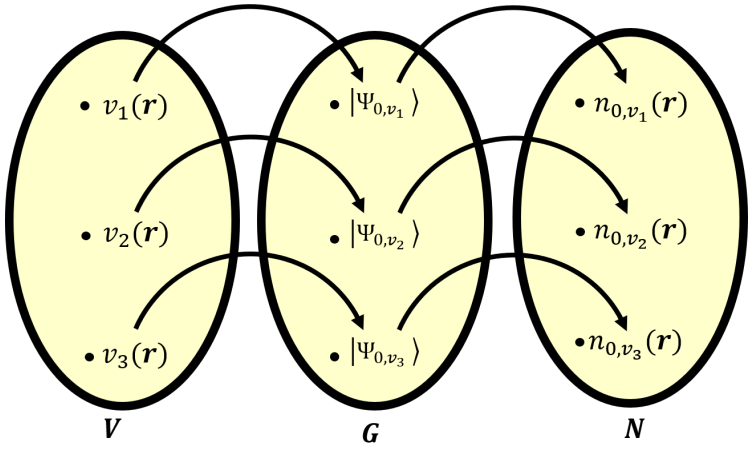


Figura A.2 - Correspondência entre potenciais externos $v_i(\boldsymbol{r})$, estados fundamentais associados $|\Psi_{0,v_i}\rangle$ e densidades eletrônicas de estado fundamental $n_{0,v_i}(\boldsymbol{r})$. Adaptado de [48]

O Teorema variacional HK afirma que existe um princípio mínimo para $E_{v(\boldsymbol{r})}[n(\boldsymbol{r})]$, isto é, se $n_0(\boldsymbol{r})$ é a densidade eletrônica de estado fundamental correspondente a $v(\boldsymbol{r})$, tem-se que para todas as densidades $n_0'(\boldsymbol{r}) \neq n_0(\boldsymbol{r})$,

$$E_{v(\boldsymbol{r})}[n_0(\boldsymbol{r})] < E_{v(\boldsymbol{r})}[n_0'(\boldsymbol{r})] \Longleftrightarrow E_0 = \min_{n \in N} E[n], \tag{A.6}$$

onde apenas densidades eletrônicas do estado fundamental $n \in N$, ou seja, obtidas pela solução da equação de Schrödinger (3.3), são legítimas [48].

A.2 Caso degenerado

O caso degenerado não está incluído no trabalho original de HK [3], tendo sido elaborado posteriormente. A extensão destes teoremas para o caso de sistemas com estado fundamental degenerado será discutida, novamente, através da abordagem de [48]. Agora, é admitido que dois ou mais estados fundamentais podem se originar do mesmo potencial externo $v_i(\boldsymbol{r})$. Esta característica torna necessária a redefinição dos conjuntos (A.1), (A.2) e (A.3). O conjunto de potenciais externos V passa a ser definido como,

$$V = \{v_i(\boldsymbol{r}) \mid \text{com } v_i(\boldsymbol{r}) \text{ multiplicativo, devendo } v_i(\boldsymbol{r}) \neq v_i'(\boldsymbol{r}) + const\}, \tag{A.7}$$

ao passo que o conjunto G de estados fundamentais resultantes assume a forma,

$$G = \bigcup_{v_i} G_{v_i}, \quad \text{onde } G_{v_i} = \{|\Psi_{0,v_i}\rangle \mid |\Psi_{0,v_i}\rangle = \sum_{j=1}^{q} c_j |\Psi_{0,v_{ij}}\rangle, \ |\Psi_{0,v_{ij}}\rangle = \text{ estados fundamentais degenerados para } v_i(\boldsymbol{r})\}, \tag{A.8}$$

enquanto que o conjunto N de densidades eletrônicas de estados fundamentais fica determinado por,

$$N = \bigcup_{v_i} N_{v_i}, \quad \text{onde } N_{v_i} = \{n_{0,v_i}(\boldsymbol{r}) \mid n_{0,v_i}(\boldsymbol{r}) = \langle \Psi_{0,v_i} | \, \hat{n}(\boldsymbol{r}) \, | \Psi_{0,v_i} \rangle \,, \ |\Psi_{0,v_i}\rangle \in G_{v_i}\}. \tag{A.9}$$

Para o caso degenerado, pode-se provar (por absurdo) que existe uma correspondência biunívoca entre o potencial $v_i(\boldsymbol{r})$, a classe G_{v_i} de todos os possíveis estados fundamentais resultantes de $v_i(\boldsymbol{r})$ e a classe N_{v_i} de densidades eletrônicas obtidas destes estados fundamentais, conforme apresentado na figura A.3, isto é,

$$v_i(\boldsymbol{r}) \Longleftrightarrow G_{v_i} \Longleftrightarrow N_{v_i}. \tag{A.10}$$

Os subconjuntos G_{v_i} e N_{v_i} associados a diferentes $v_i(\boldsymbol{r})$ são disjuntos, com $|\Psi_{0,v_i}\rangle \neq |\Psi'_{0,v_i}\rangle$ e $n_{0,v_i}(\boldsymbol{r}) = \langle \Psi_{0,v_i} | \, \hat{n}(\boldsymbol{r}) \, | \Psi_{0,v_i} \rangle \neq n'_{0,v_i}(\boldsymbol{r}) = \langle \Psi'_{0,v_i} | \, \hat{n}(\boldsymbol{r}) \, | \Psi'_{0,v_i} \rangle$ para todos os pares $|\Psi_{0,v_i}\rangle \in G_{v_i}$ e $|\Psi'_{0,v_i}\rangle \in G_{v'_i}$ com $v_i(\boldsymbol{r}) \neq v'_i(\boldsymbol{r}) + const$ [48].

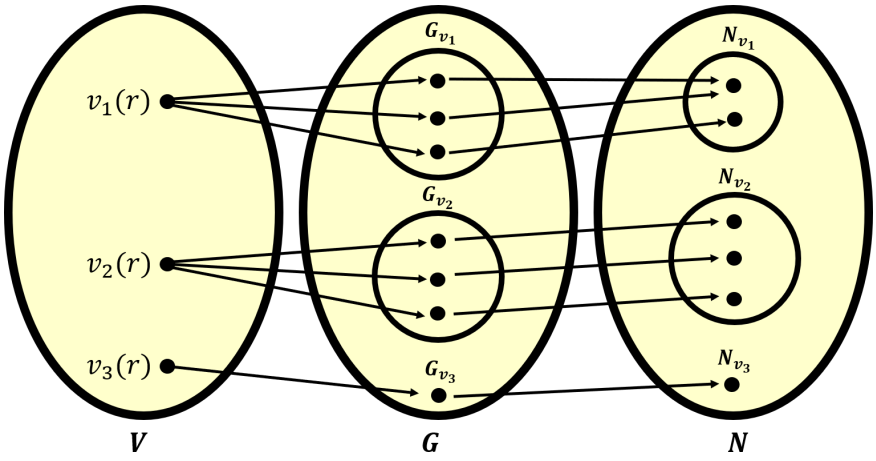


Figura A.3 - Correspondência entre os potenciais $v_i(\boldsymbol{r})$, subconjuntos de estados fundamentais G_{v_i} associados e subconjuntos de densidades eletrônicas de estados fundamentais N_{v_i} no caso degenerado. Fonte [48]

Como pode ser visto, é necessário apenas um elemento de N_{v_i} para identificar os correspondentes G_{v_i} e $v_i(\boldsymbol{r})$, entretanto dois elementos diferentes de G_{v_i} podem conduzir à mesma densidade eletrônica. Para estados fundamentais degenerados não ocorre a existência de um funcional $|\Psi[n]\rangle$ único. Entretanto, a não existência de tal funcional único não caracteriza de certa maneira um problema, pois apenas a existência de $E[n]$ é de interesse. Por definição, todos os estados fundamentais degenerados $|\Psi_{0,v_{ij}}\rangle$ conduzem a mesma energia de estado fundamental e mesmo que dois estados degenerados $|\Psi'_{0,v_i}\rangle = \sum_{j=1}^{q} c'_j \, |\Psi_{0,v_{ij}}\rangle$ e $|\Psi''_{0,v_i}\rangle = \sum_{j=1}^{q} c''_j \, |\Psi_{0,v_{ij}}\rangle$, sendo $|\Psi'_{0,v_i}\rangle \neq |\Psi''_{0,v_i}\rangle$ conduzam ao mesmo n.

Essa densidade, no entanto, determina a energia do estado fundamental de modo único,

$$E_0 = \langle \Psi'_{0,v_i} | \, \hat{H} \, | \Psi'_{0,v_i} \rangle = \langle \Psi''_{0,v_i} | \, \hat{H} \, | \Psi''_{0,v_i} \rangle \, . \tag{A.11}$$

Similarmente, duas diferentes densidades n_1 e n_2 do mesmo subconjunto N_{v_i} reproduzem a mesma energia do estado fundamental. Como conclusão, E_0 é um funcional único de n. Escolhendo-se um representante arbitrário $|\Psi[n]\rangle$ dentre todos os estados que levam à mesma densidade n, pode-se definir um funcional energia $E[n]$ para estados degenerados,

$$E[n] = \langle \Psi[n] | \, \hat{H} \, | \Psi[n] \rangle \, , \tag{A.12}$$

e assim como no no caso não degenerado, pode-se verificar a existência de um princípio mínimo,

$$E_0 = E[n_i] \quad \forall \quad n_i \in N_{v_i}; \quad E_0 < E[n] \quad \forall \quad n \notin N_{v_i}. \tag{A.13}$$

Passos intermediários na dedução das equações de KS

B.1 Determinação da equação (3.44) para a variação do funcional $T_s[n]$

O funcional energia cinética expresso em termos dos orbitais de partícula única ϕ_i é definido de acordo com (3.30) como,

$$T_s[n] = \langle \Phi[n]|\hat{T}|\Phi[n]\rangle = \sum_{i=1}^{N} \Theta_i \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d^3\boldsymbol{r}\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma) \left[\frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m_e}\right] \phi_i(\boldsymbol{r}\sigma). \tag{B.1}$$

Considerando a correspondência,

$$n_0(\boldsymbol{r}) + \delta n(\boldsymbol{r}) \rightarrow \phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) + \delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma), \tag{B.2}$$

e que temos uma densidade muito próxima a densidade eletrônica do estado fundamental,

$$n(\boldsymbol{r}) = n_0(\boldsymbol{r}) + \delta n(\boldsymbol{r}) \tag{B.3}$$

escrevemos para (B.1),

$$\begin{aligned}
T_s[n_0(\boldsymbol{r}) + \delta n(\boldsymbol{r})] &= \sum_{i,\sigma} \Theta_i \int d^3\boldsymbol{r}\{\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma) + \delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\} \left[\frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m_e}\right] \{\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) + \delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)\} \\
&= \sum_{i,\sigma} \Theta_i \int d^3\boldsymbol{r}\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma) \left[\frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m_e}\right] \phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) \\
&+ \sum_{i,\sigma} \Theta_i \int d^3\boldsymbol{r}\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma) \left[\frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m_e}\right] \delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) \\
&+ \sum_{i,\sigma} \Theta_i \int d^3\boldsymbol{r}\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma) \left[\frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m_e}\right] \phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) \\
&+ \sum_{i,\sigma} \Theta_i \int d^3\boldsymbol{r}\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma) \left[\frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m_e}\right] \delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma).
\end{aligned} \tag{B.4}$$

Observando que o primeiro termo do lado direito da equação (B.4) é o funcional energia cinética para a densidade eletrônica do estado fundamental, isto é, $T_s[n_0]$, temos,

$$T_s[n_0(\boldsymbol{r})+\delta n(\boldsymbol{r})]-T_s[n_0]=\frac{(-i\hbar)^2}{2m_e}\sum_{i,\sigma}\Theta_i\int d^3\boldsymbol{r}\{\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\nabla^2\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)+\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\nabla^2\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)\}$$
$$+\frac{(-i\hbar)^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\Theta_i\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow}\int d^3\boldsymbol{r}\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\nabla^2\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma). \tag{B.5}$$

Denotando genericamente o último termo de (B.5) como um termo de ordem superior $O(\delta\phi^2)$ e na observância de que $\delta T_s[n]=T_s[n_0(\boldsymbol{r})+\delta n(\boldsymbol{r})]-T_s[n_0]$, chega-se por fim a equação (3.44),

$$\delta T_s[n]=\frac{(-i\hbar)^2}{2m_e}\sum_{i,\sigma}\Theta_i\int d^3\boldsymbol{r}\{\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\nabla^2\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)+\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\nabla^2\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)\}+O(\delta\phi^2). \tag{B.6}$$

B.2 Determinação da equação (3.45) para a variação do funcional $T_s[n]$

Afim de determinar a equação (3.45), é necessário desenvolver o termo,

$$\int d^3\boldsymbol{r}\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\nabla^2\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma), \tag{B.7}$$

e para isso, devemos considerar o teorema de Green para o caso tridimensional. Para isso, consideremos uma região R delimitada por uma superfície B que consiste de um número finito de seções suaves (Pode acontecer que B consista de duas ou mais porções não conectadas, como no caso de uma "região oca"). Deixemos $U(x,y,z)$, $V(x,y,z)$ e $W(x,y,z)$ serem funções contínuas em R e suponhamos que B pode ser subdividido em um número finito de porções, em cada uma das quais as primeiras derivadas de $U(x,y,z)$, $V(x,y,z)$ e $W(x,y,z)$ são contínuas, então [183],

$$\iiint_R\left[\frac{\partial U}{\partial x}+\frac{\partial V}{\partial y}+\frac{\partial W}{\partial z}\right]dxdydz=\iint_B[U\cos(\eta,x)+V\cos(\eta,y)+W\cos(\eta,z)]dS, \tag{B.8}$$

onde $\cos(\eta,x)$, $\cos(\eta,y)$ e $\cos(\eta,z)$ são os cossenos dos ângulos entre as direções positivas x,y e z e a reta normal saindo de B até o ponto em que as derivadas normais $\partial U/\partial\eta$, $\partial V/\partial\eta$ e $\partial W/\partial\eta$ são calculadas. Escrevendo $U=\varepsilon F$, $V=\varepsilon G$ e $W=\varepsilon H$, obtém-se o

análogo tridimensional da integração por partes,

$$\iiint_R \left(F\frac{\partial\varepsilon}{\partial x}+G\frac{\partial\varepsilon}{\partial y}+H\frac{\partial\varepsilon}{\partial z}\right)dxdydz=-\iiint_R \varepsilon\left(\frac{\partial F}{\partial x}+\frac{\partial G}{\partial y}+\frac{\partial H}{\partial z}\right)dxdydz + \iint_B \varepsilon[F\cos(\eta,x)+G\cos(\eta,y)+H\cos(\eta,z)]dS. \tag{B.9}$$

Fazendo,

$$\varepsilon=\phi^*,\quad F=\frac{\partial(\delta\phi)}{\partial x},\quad G=\frac{\partial(\delta\phi)}{\partial y},\quad H=\frac{\partial(\delta\phi)}{\partial z}, \tag{B.10}$$

tendo em mente que $\phi=\phi(\boldsymbol{r})$, onde $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}(x,y,z)$, reescrevemos (B.9) na forma,

$$\iiint_R \left[\frac{\partial(\delta\phi)}{\partial x}\frac{\partial\phi^*}{\partial x}+\frac{\partial(\delta\phi)}{\partial y}\frac{\partial\phi^*}{\partial y}+\frac{\partial(\delta\phi)}{\partial z}\frac{\partial\phi^*}{\partial z}\right]dxdydz=-\iiint_R \phi^*\nabla^2(\delta\phi)dxdydz + \iint_B \phi^*\left[\cos(\eta,x)\frac{\partial(\delta\phi)}{\partial x}+\cos(\eta,y)\frac{\partial(\delta\phi)}{\partial y}+\cos(\eta,z)\frac{\partial(\delta\phi)}{\partial z}\right]dS. \tag{B.11}$$

Considerando que,

$$\frac{\partial}{\partial\eta}=\cos(\eta,x)\frac{\partial}{\partial x}+\cos(\eta,y)\frac{\partial}{\partial y}+\cos(\eta,z)\frac{\partial}{\partial z}, \tag{B.12}$$

escremos (B.11) como,

$$\iiint_R \left[\frac{\partial(\delta\phi)}{\partial x}\frac{\partial\phi^*}{\partial x}+\frac{\partial(\delta\phi)}{\partial y}\frac{\partial\phi^*}{\partial y}+\frac{\partial(\delta\phi)}{\partial z}\frac{\partial\phi^*}{\partial z}\right]dxdydz=-\iiint_R \phi^*\nabla^2(\delta\phi)dxdydz + \iint_B \phi^*\frac{\partial(\delta\phi)}{\partial\eta}dS. \tag{B.13}$$

Um procedimento análogo para,

$$\varepsilon=\delta\phi,\quad F=\frac{\partial\phi^*}{\partial x},\quad G=\frac{\partial\phi^*}{\partial y},\quad H=\frac{\partial\phi^*}{\partial z}, \tag{B.14}$$

nos retorna como resultado,

$$\iiint_R \left[\frac{\partial(\delta\phi)}{\partial x}\frac{\partial\phi^*}{\partial x}+\frac{\partial(\delta\phi)}{\partial y}\frac{\partial\phi^*}{\partial y}+\frac{\partial(\delta\phi)}{\partial z}\frac{\partial\phi^*}{\partial z}\right]dxdydz=-\iiint_R \delta\phi\nabla^2\phi^*dxdydz + \iint_B \delta\phi\frac{\partial\phi^*}{\partial\eta}dS. \tag{B.15}$$

A combinação entre (B.13) e (B.15) nos fornece,

$$\iiint_R [\phi^*\nabla^2(\delta\phi)-\delta\phi\nabla^2\phi^*]dxdydz=\iint_B \left[\phi^*\frac{\partial(\delta\phi)}{\partial\eta}-\delta\phi\frac{\partial\phi^*}{\partial\eta}\right]dS. \tag{B.16}$$

Assumindo que todas as contribuições de superfície desaparecem ou cancelam-se, isto é, que,

$$\iint_B \left[\phi^* \frac{\partial(\delta\phi)}{\partial\eta} - \delta\phi \frac{\partial\phi^*}{\partial\eta}\right] dS = 0, \tag{B.17}$$

escrevemos,

$$\iiint_R \left[\phi^* \nabla^2(\delta\phi) - \delta\phi \nabla^2\phi^*\right] dxdydz = 0 \tag{B.18}$$

de onde concluímos que,

$$\phi^* \nabla^2(\delta\phi) = \delta\phi \nabla^2\phi^*. \tag{B.19}$$

Portanto, considerando que todas as contribuições de superfície desaparecem ou anulam-se, podemos escrever,

$$\int_V d^3\boldsymbol{r}\phi^* \nabla^2(\delta\phi) = \int_V d^3\boldsymbol{r}\delta\phi \nabla^2\phi^*, \tag{B.20}$$

o que permite escrever a variação do funcional $T_s[n]$ expressa por (B.6) como,

$$\delta T_s[n] = \frac{(-i\hbar)^2}{2m_e} \sum_{i,\sigma} \Theta_i \int d^3\boldsymbol{r}\{\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\nabla^2\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) + \delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)\nabla^2\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\} + O(\delta\phi^2), \tag{B.21}$$

B.3 Determinação das equações (3.47) e (3.49) para $\delta n(\boldsymbol{r})$ e $\delta T_s[n]$ respectivamente

Considerando a correspondência (B.2), expressamos a densidade eletrônica $n(\boldsymbol{r})$ como,

$$\begin{aligned} n(\boldsymbol{r}) &= \sum_{i,\sigma} \Theta_i |\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) + \delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)|^2 = \sum_{i,\sigma} \Theta_i \{\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma) + \delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\}\{\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) + \delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)\} \\ n(\boldsymbol{r}) &= \sum_{i,\sigma} \Theta_i \phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) + \sum_{i,\sigma} \Theta_i \phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) + \sum_{i,\sigma} \Theta_i \delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) \\ &+ \sum_{i,\sigma} \Theta_i \delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) \end{aligned} \tag{B.22}$$

Observando que o primeiro termo do lado direito da equação (B.22) é a densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\boldsymbol{r})$ e considerando (B.3), sendo o último termo de (B.22)

denotado genericamente por $O(\delta\phi^2)$, encontramos,

$$\delta n(\boldsymbol{r}) = \sum_{i,\sigma} \Theta_i \{\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) + \phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)\} + O(\delta\phi^2). \tag{B.23}$$

Desde que $\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) + \delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)$ e $\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)$ estejam normalizados, temos,

$$\begin{aligned} 0 &= \int d^3\boldsymbol{r}|\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) + \delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)|^2 - \int d^3\boldsymbol{r}|\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)|^2 \\ 0 &= \int d^3\boldsymbol{r}\{\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) + \phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)\} + \int d^3\boldsymbol{r}\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma). \end{aligned} \tag{B.24}$$

Podemos escrever a equação (3.46) como,

$$\begin{aligned} \delta T_s[n] = \sum_{i,\sigma} \Theta_i\varepsilon_i \int d^3\boldsymbol{r}\{\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) + \phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)\} \\ - \sum_{i,\sigma} \Theta_i \int d^3\boldsymbol{r} v_s(\boldsymbol{r})\{\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) + \phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)\} + O(\delta\phi^2). \end{aligned} \tag{B.25}$$

Utilizando as equações (B.23) e (B.24), de forma que serão explicitados seus respectivos termos de ordem superior $O(\delta\phi^2)$, inclusive de (B.25), escrevemos,

$$\begin{aligned} \delta T_s[n] = -\sum_{i,\sigma} \Theta_i\varepsilon_i \int d^3\boldsymbol{r}\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) - \int d^3\boldsymbol{r} v_s(\boldsymbol{r}) \left[\delta n(\boldsymbol{r}) - \sum_{i,\sigma} \Theta_i \delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)\right] \\ + \frac{(-i\hbar)^2}{2m_e} \sum_{i,\sigma} \Theta_i \int d^3\boldsymbol{r}\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\nabla^2\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) \end{aligned} \tag{B.26}$$

$$\begin{aligned} \delta T_s[n] = -\int d^3\boldsymbol{r} v_s(\boldsymbol{r})\delta n(\boldsymbol{r}) - \sum_{i,\sigma} \Theta_i \int d^3\boldsymbol{r}[\varepsilon_i - v_s(\boldsymbol{r})]\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma) \\ + \frac{(-i\hbar)^2}{2m_e} \sum_{i,\sigma} \Theta_i \int d^3\boldsymbol{r}\delta\phi_i^*(\boldsymbol{r}\sigma)\nabla^2\delta\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma). \end{aligned} \tag{B.27}$$

Reunindo todos os termos de ordem superior em $\phi_i(\boldsymbol{r}\sigma)$ e considerando a correspondência $\delta\phi \longrightarrow \delta n$, escrevemos, por fim

$$\delta T_s[n] = -\int d^3\boldsymbol{r} v_s(\boldsymbol{r})\delta n(\boldsymbol{r}) + O(\delta n^2) \tag{B.28}$$

B.4 Variação do funcional $E_H[n]$

O funcional associado ao termo de Hartree é dado por,

$$E_H[n] = \frac{1}{2}\int d^3\boldsymbol{r}\int d^3\boldsymbol{r'}n(\boldsymbol{r})w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})n(\boldsymbol{r'}). \tag{B.29}$$

Considerando (B.3), escrevemos,

$$E_H[n_0(\boldsymbol{r})+\delta n(\boldsymbol{r})] = \frac{1}{2}\int d^3\boldsymbol{r}\int d^3\boldsymbol{r'}[n_0(\boldsymbol{r})+\delta n(\boldsymbol{r})]w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})[n_0(\boldsymbol{r'})+\delta n(\boldsymbol{r'})]. \tag{B.30}$$

Analisando o integrando de (B.30), tem-se,

$$\begin{aligned}[n_0(\boldsymbol{r})+\delta n(\boldsymbol{r})]w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})[n_0(\boldsymbol{r'})+\delta n(\boldsymbol{r'})] = n_0(\boldsymbol{r})w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})n_0(\boldsymbol{r'}) + n_0(\boldsymbol{r})w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})\delta n(\boldsymbol{r'})\\ +\delta n(\boldsymbol{r})w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})n_0(\boldsymbol{r'}) + \delta n(\boldsymbol{r})w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})\delta n(\boldsymbol{r'}).\end{aligned} \tag{B.31}$$

Uma permutação entre $\boldsymbol{r}$ e $\boldsymbol{r'}$ no termo $n_0(\boldsymbol{r})w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})\delta n(\boldsymbol{r'})$ é realizável, uma vez que a interação coulombiana $w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})$ é simétrica $[w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) = w(\boldsymbol{r'},\boldsymbol{r})]$. Desta maneira, podemos escrever $n_0(\boldsymbol{r})w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})\delta n(\boldsymbol{r'}) = \delta n(\boldsymbol{r})w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})n_0(\boldsymbol{r'})$, assim,

$$\begin{aligned}E_H[n_0(\boldsymbol{r})+\delta n(\boldsymbol{r})] = \frac{1}{2}\int d^3\boldsymbol{r}\int d^3\boldsymbol{r'}n_0(\boldsymbol{r})w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})n_0(\boldsymbol{r'}) + \int d^3\boldsymbol{r}\int d^3\boldsymbol{r'}\delta n(\boldsymbol{r})w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})n_0(\boldsymbol{r'})\\ +\frac{1}{2}\int d^3\boldsymbol{r}\int d^3\boldsymbol{r'}\delta n(\boldsymbol{r})w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})\delta n(\boldsymbol{r'}).\end{aligned} \tag{B.32}$$

Observando que o primeiro termo do lado direito da equação (B.32) é o funcional de Hartree para a densidade eletrônica do estado fundamental $E_H[n_0]$ e denotando o último termo genericamente por $O(\delta n^2)$, chegamos por fim a,

$$\delta E_H[n] = E_H[n_0(\boldsymbol{r})+\delta n(\boldsymbol{r})] - E_H[n_0(\boldsymbol{r})] = \int d^3\boldsymbol{r}\int d^3\boldsymbol{r'}\delta n(\boldsymbol{r})w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})n_0(\boldsymbol{r'}) + O(\delta n^2). \tag{B.33}$$

Prova e outras aplicações do Teorema 1

C.1 O Teorema

Seja $G^R(\hat{p}\nu,\omega) \in \mathbb{C}$ a função retardada de Green diagonal no estado ν, associada ao operador $\hat{p}$, escrita no domínio da frequência como:

$$G^R(\hat{p}\nu,\omega) = \frac{\Lambda_1(\hat{p}\nu,\omega) + i\eta\Lambda_2(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega) + i\eta\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)}, \tag{C.1}$$

com $\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega) \neq 0$, de modo que

$$\Lambda_2(\hat{p}\nu,\omega) = \frac{d}{d\omega}\Lambda_1(\hat{p}\nu,\omega) \tag{C.2}$$

$$\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega) = \frac{d}{d\omega}\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega), \tag{C.3}$$

onde i é a unidade imaginária, η é um número infinitesimal e $\Lambda_j(\hat{p}\nu,\omega) \in \Re$ são funções diferenciáveis, com $j = \{1,2,3,4\}$.

Sejam $\omega_l = \{\omega_1, ..., \omega_N\}$ as raízes de $\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega) = 0$.

Se $\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega_l) \neq 0$, então a parte imaginária, a função espectral e o número de ocupação associados a $G^R(\hat{p}\nu,\omega)$ ficam determinados respectivamente por:

$$ImG^R(\hat{p}\nu,\omega) = -\pi\frac{\Lambda_1(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)}\sum_l \delta(\omega-\omega_l), \tag{C.4}$$

$$A(\hat{p}\nu,\omega) = 2\pi\frac{\Lambda_1(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)}\sum_l \delta(\omega-\omega_l), \tag{C.5}$$

$$\langle\hat{n}_{p\nu}\rangle = \sum_l n_F(\omega_l-\mu)\frac{\Lambda_1(\hat{p}\nu,\omega_l)}{\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega_l)}, \tag{C.6}$$

onde $n_F(\omega_l-\mu)$ é a função de Fermi-Dirac e μ o potencial químico do sistema.

C.2 A prova

Demonstração. Desenvolvendo a equação (C.1), escrevemos:

$$G^R(\hat{p}\nu,\omega) = \left[\frac{\Lambda_1(\hat{p}\nu,\omega)+i\eta\Lambda_2(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega)+i\eta\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)}\right].\left[\frac{\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega)-i\eta\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega)-i\eta\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)}\right] \tag{C.7}$$

$$G^R(\hat{p}\nu,\omega) = ReG^R(\hat{p}\nu,\omega) + iImG^R(\hat{p}\nu,\omega), \tag{C.8}$$

sendo:

$$ReG^R(\hat{p}\nu,\omega) = \frac{[\Lambda_1(\hat{p}\nu,\omega)\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega)+\eta^2\Lambda_2(\hat{p}\nu,\omega)\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)]}{\Lambda_3^2(\hat{p}\nu,\omega)+\eta^2\Lambda_4^2(\hat{p}\nu,\omega)} \tag{C.9}$$

$$ImG^R(\hat{p}\nu,\omega) = \frac{\eta[\Lambda_2(\hat{p}\nu,\omega)\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega)-\Lambda_1(\hat{p}\nu,\omega)\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)]}{\Lambda_3^2(\hat{p}\nu,\omega)+\eta^2\Lambda_4^2(\hat{p}\nu,\omega)}. \tag{C.10}$$

Reescrevemos $ImG^R(\hat{p}\nu,\omega)$ como:

$$ImG^R(\hat{p}\nu,\omega) = \left[\frac{\Lambda_2(\hat{p}\nu,\omega)\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4^2(\hat{p}\nu,\omega)} - \frac{\Lambda_1(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)}\right]\frac{\eta}{\dfrac{\Lambda_3^2(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4^2(\hat{p}\nu,\omega)}+\eta^2}. \tag{C.11}$$

No limite em que $\eta \to 0$, desde que,

$$\delta\left(\frac{\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)}\right) = \frac{1}{\pi}\lim_{\eta\to 0}\frac{\eta}{\dfrac{\Lambda_3^2(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4^2(\hat{p}\nu,\omega)}+\eta^2}, \tag{C.12}$$

tem-se:

$$ImG^R(\hat{p}\nu,\omega) = \pi\left[\frac{\Lambda_2(\hat{p}\nu,\omega)\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4^2(\hat{p}\nu,\omega)} - \frac{\Lambda_1(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)}\right]\delta\left(\frac{\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)}\right). \tag{C.13}$$

A delta de Dirac de uma função $f(\hat{p}\nu,\omega)$ pode ser escrita em termos das raízes desta função através da propriedade:

$$\delta\left(f(\hat{p}\nu,\omega)\right) = \sum_l \frac{\delta(\omega-\omega_l)}{|f'(\hat{p}\nu,\omega_l)|}, \tag{C.14}$$

sendo ω_l as raízes de $f(\hat{p}\nu,\omega)=0$ e $f'(\hat{p}\nu,\omega_l)\neq 0$. Para o presente caso, devemos ter:

$$\delta\left(f(\hat{p}\nu,\omega) = \frac{\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)}\right) = \sum_l \frac{\delta(\omega-\omega_l)}{|f'(\hat{p}\nu,\omega_l)|}, \tag{C.15}$$

onde ao desenvolvermos $f'(\hat{p}\nu,\omega)$, escrevemos:

$$f'(\hat{p}\nu,\omega)=\frac{df}{d\omega}=\frac{df}{d\Lambda_3}.\frac{d\Lambda_3}{d\omega}+\frac{df}{d\Lambda_4}.\frac{d\Lambda_4}{d\omega}=\frac{1}{\Lambda_4}\frac{d}{d\omega}\Lambda_3-\frac{\Lambda_3}{\Lambda_4^2}\frac{d}{d\omega}\Lambda_4 \tag{C.16}$$

A equação (C.3) permite-nos escrever (C.16) como:

$$f'(\hat{p}\nu,\omega)=\frac{df}{d\omega}=1-\frac{\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4^2(\hat{p}\nu,\omega)}\frac{d}{d\omega}\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega). \tag{C.17}$$

Substituindo as raízes de $f(\hat{p}\nu,\omega)=0$ em (C.17), que são as mesmas raízes de $\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega)=0$ se $\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega_l)\neq 0$, encontramos:

$$f'(\hat{p}\nu,\omega_l)=\left(\frac{df}{d\omega}\right)_{\omega=\omega_l}=1. \tag{C.18}$$

Desta maneira, a equação (C.15) assume a forma:

$$\delta\left(\frac{\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)}\right)=\sum_l\delta(\omega-\omega_l), \tag{C.19}$$

o que nos leva a escrever a equação (C.13) como:

$$ImG^R(\hat{p}\nu,\omega)=\pi\left[\frac{\Lambda_2(\hat{p}\nu,\omega)\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4^2(\hat{p}\nu,\omega)}-\frac{\Lambda_1(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)}\right]\sum_l\delta(\omega-\omega_l). \tag{C.20}$$

Uma vez que $\delta(\omega-\omega_l)$ restringe, em (C.20), os valores de ω ao conjunto de raízes $\omega_l=\{\omega_1,...,\omega_N\}$, significando que uma excitação eletrônica com energia ω ocorre apenas se $\omega=\omega_l$, a função $\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega)$, condicionada a esta restrição, se anula, de modo que escrevemos, por fim, que:

$$ImG^R(\hat{p}\nu,\omega)=-\pi\frac{\Lambda_1(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)}\sum_l\delta(\omega-\omega_l). \tag{C.21}$$

A função espectral, definida como:

$$A(\hat{p}\nu,\omega)=-2ImG^R(\hat{p}\nu,\omega), \tag{C.22}$$

fica determinada por:

$$A(\hat{p}\nu,\omega)=2\pi\frac{\Lambda_1(\hat{p}\nu,\omega)}{\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)}\sum_l\delta(\omega-\omega_l), \tag{C.23}$$

enquanto que o número de ocupação, cuja definição é:

$$\langle \hat{n}_{p\nu} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} n_F(\omega - \mu) A(\hat{p}\nu, \omega) \tag{C.24}$$

assume a forma,

$$\langle \hat{n}_{p\nu} \rangle = \sum_l n_F(\omega_l - \mu) \frac{\Lambda_1(\hat{p}\nu, \omega_l)}{\Lambda_4(\hat{p}\nu, \omega_l)} \tag{C.25}$$

□

C.3 Aplicação a um sistema de elétrons não interagentes

Um sistema de elétrons não interagente, cujo Hamiltoniano no formalismo de segunda quantização é escrito na forma:

$$\hat{H} = \sum_\nu \varepsilon_\nu \hat{c}_\nu^\dagger \hat{c}_\nu, \tag{C.26}$$

tem sua função retardada de Green no domínio da frequência expressa por:

$$G^R(\hat{c}\nu, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_\nu + i\eta}. \tag{C.27}$$

Uma analogia com a equação (C.1) nos permite extrair:

$$\Lambda_1(\hat{c}\nu, \omega) = 1, \quad \Lambda_2(\hat{c}\nu, \omega) = 0, \quad \Lambda_3(\hat{c}\nu, \omega) = \omega - \varepsilon_\nu \quad \text{e} \quad \Lambda_4(\hat{c}\nu, \omega) = 1, \tag{C.28}$$

de onde verificamos que,

$$\Lambda_2(\hat{c}\nu, \omega) = \frac{d}{d\omega}\Lambda_1(\hat{c}\nu, \omega) \quad \text{e} \quad \Lambda_4(\hat{c}\nu, \omega) = \frac{d}{d\omega}\Lambda_3(\hat{c}\nu, \omega). \tag{C.29}$$

Vamos determinar a raíz de $\Lambda_3(\hat{c}\nu, \omega) = 0$, que por sua vez é,

$$\omega = \varepsilon_\nu. \tag{C.30}$$

Verificamos então que,

$$\Lambda_4(\hat{c}\nu, \omega = \varepsilon_\nu) \neq 0. \tag{C.31}$$

A função espectral do sistema, de acordo com a equação (C.5), é:

$$A(\hat{c}\nu, \omega) = 2\pi\delta(\omega - \varepsilon_\nu), \tag{C.32}$$

O número de ocupação, conforme a equação (C.6), é:

$$\langle \hat{n}_{c\nu} \rangle = n_F(\varepsilon_\nu - \mu) \tag{C.33}$$

Os resultados (C.32) e (C.33) estão em acordo com os resultados da literatura. Podemos também observar que não ocorrem singularidades, uma vez que $\Lambda_{4,c\nu}(\omega)$ é constante e diferente de zero.

C.4 Aplicação a renormalização da função de Green de uma partícula

Vamos considerar a função retardada de Green de uma partícula que, de maneira geral, pode ser escrita na forma [92]:

$$G^R(\nu,\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_\nu - \Sigma^R(\nu,\omega)} \tag{C.34}$$

Separando a autoenergia $\Sigma^R(\nu,\omega)$ em suas partes real e imaginária, temos:

$$\Sigma^R(\nu,\omega) = Re\Sigma^R(\nu,\omega) + iIm\Sigma^R(\nu,\omega) \tag{C.35}$$

Para uma parte imaginária muito pequena, poderíamos saber aproximar:

$$Im\Sigma^R(\nu,\omega) \approx -\eta, \tag{C.36}$$

implicando em:

$$G^R(\nu,\omega) \approx \frac{1}{\omega - \varepsilon_\nu - Re\Sigma^R(\nu,\omega) + i\eta} \tag{C.37}$$

Uma analogia entre (C.37) e (C.1) nos permite extrair que:

$$\Lambda_1(\nu,\omega) = 1, \quad \Lambda_2(\nu,\omega) = 0 \quad \text{e} \quad \Lambda_3(\nu,\omega) = \omega - \varepsilon_\nu - Re\Sigma^R(\nu,\omega), \tag{C.38}$$

e devido a aproximação (C.36),

$$\Lambda_4(\nu,\omega) \approx 1 \tag{C.39}$$

Vamos assumir que (C.37) satisfaz o Teorema 1. Uma vez que a relação (C.2) ja é satisfeita, devemos então considerar que:

$$\Lambda_4(\nu,\omega) = \frac{d}{d\omega}\Lambda_3(\nu,\omega) = \frac{d}{d\omega}\left[\omega - \varepsilon_\nu - Re\Sigma^R(\nu,\omega)\right] = 1 - \frac{d}{d\omega}Re\Sigma^R(\nu,\omega). \tag{C.40}$$

O número de raízes de

$$\Lambda_3(\nu,\omega) = \omega - \varepsilon_\nu - Re\Sigma^R(\nu,\omega) = 0, \tag{C.41}$$

depende do grau de $Re\Sigma^R(\nu,\omega)$. Denotando estas raízes por $\omega_l = \{\omega_1, ..., \omega_N\}$ e uma vez que estamos assumindo a validade do Teorema 1, devemos considerar,

$$\Lambda_4(\nu,\omega_l) = 1 - \frac{d}{d\omega} Re\Sigma^R(\nu,\omega)\Big|_{\omega=\omega_l} \neq 0. \tag{C.42}$$

Definindo:

$$\Lambda_4(\nu,\omega) = \frac{1}{Z(\nu,\omega)}, \tag{C.43}$$

onde $Z(\nu,\omega)$ é denominado fator de renormalização, escrevemos a função espectral, de acordo com (C.5), como:

$$A(\nu,\omega) \approx 2\pi Z(\nu,\omega) \sum_l \delta(\omega - \omega_l) \tag{C.44}$$

O resultado (C.44) está em perfeito acordo com o resultado encontrado na literatura quando fazemos por razões técnicas $\frac{d}{d\omega} \to \frac{\partial}{\partial\omega}$.

Apêndice D

Conexão entre a matriz equivalente $M_{\boldsymbol{k}\sigma}$ e as funções $\Lambda_j(\hat{p}\nu,\omega)$

D.1 Substrato

Relembremos, neste momento, que nosso sistema é composto por uma monocamada de rede hexagonal e, pelo fato de não ser uma rede de Bravais, a descrevemos como a intercalação de duas sub-redes triangulares, A e B. Por este motivo, definimos duas funções retardadas de Green, $G^R(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma, t-t')$ e $G^R(\hat{b}\boldsymbol{k}\sigma, t-t')$, que foram determinadas no domínio da frequência nas formas $G^R(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$ e $G^R(\hat{b}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$, afim de descrever a propagação de um elétron em ambas as sub-redes. Como podemos observar de (4.55) e (4.62).

$$\Lambda_3(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \Lambda_3(\hat{b}\boldsymbol{k}\sigma,\omega), \tag{D.1}$$

Isto é, independente de qual sub-rede levarmos em consideração, as funções $\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega)$ são idênticas, motivo pelo qual as funções $\Lambda_4(\hat{p}\nu,\omega)$ também o são. Portanto, elas não carregam as informações de uma sub-rede específica, mas sim do sistema como um todo. Este fato nos permite escrever, para o sistema em questão, que:

$$\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) \equiv \Lambda_3(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \Lambda_3(\hat{b}\boldsymbol{k}\sigma,\omega). \tag{D.2}$$

Voltemos nossa atenção para o fato de que $\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = 0$ possui a mesma forma e solução da equação secular expressa em (4.26), quando fazemos $\tilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{k}\sigma} \to \omega$. Isso significa que as raízes ω_l são as próprias autoenergias do sistema, como se observa da equação (4.57). Tal fato nos leva a inferir que:

$$\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = det[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}], \tag{D.3}$$

e por consequência,

$$\Lambda_4(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{d}{d\omega} det[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}]. \tag{D.4}$$

Enquanto $\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$ e $\Lambda_4(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$ contêm informações do sistema como um todo, as funções $\Lambda_1(\hat{p}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$ e $\Lambda_2(\hat{p}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$ contêm, de forma individual, apenas parte da informações, as quais estão relacionadas às sub-redes A e B. Podemos verificar a partir de (4.55) e (4.62) que as funções $\Lambda_1(\hat{p}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$ são os cofatores dos elementos da diagonal principal[†] da matriz $[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}]$, isto é,

$$\Lambda_1(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \Delta_{11}, \qquad \Lambda_1(\hat{b}\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \Delta_{22} \tag{D.5}$$

o que implica em,

$$\Lambda_2(\hat{a}\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{d}{d\omega}\Delta_{11}, \qquad \Lambda_2(\hat{b}\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{d}{d\omega}\Delta_{22} \tag{D.6}$$

onde $\Delta_{ij} = (-1)^{i+j} det(\Omega_{ij})$, sendo Ω_{ij} a matriz que resulta quando excluimos a linha i e a coluna j da matriz $[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}]$.

Um outro aspecto relevante surge quando olhamos para a rede cristalina como um todo. Valendo-se do princípio da superposição, a função de Green retardada, que descreve a propagação de um elétron na rede hexagonal, deve ser:

$$G^R(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \sum_{p=a,b} G^R(\hat{p}\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{\Lambda_1(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) + i\eta\Lambda_2(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)}{\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) + i\eta\Lambda_4(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)} \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma} \tag{D.7}$$

sendo $\omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}$ as raízes de $\Lambda_4(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = 0$ e,

$$\Lambda_1(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \sum_{p=a,b} \Lambda_1(\hat{p}\boldsymbol{k}\sigma,\omega) \quad \text{e} \quad \Lambda_2(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \sum_{p=a,b} \Lambda_2(\hat{p}\boldsymbol{k}\sigma,\omega). \tag{D.8}$$

Das equações (4.55) e (4.62), na observância de (D.3), (D.4) e (D.5), verifica-se que[†]

$$\Lambda_1(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \sum_{i=1,2} \Delta_{ii} = \frac{d}{d\omega} det[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}], \tag{D.9}$$

e por consequência,

$$\Lambda_2(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \sum_{i=1,2} \frac{d}{d\omega}\Delta_{ii} = \frac{d^2}{d\omega^2} det[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}]. \tag{D.10}$$

[†]A primeira vista esta conclusão pode parecer precipitada, mas estes resultados serão confirmados novamente quando abordamos o modelo do grafeno sobre o substrato.

[†]No apêndice E demonstra-se por indução que a soma dos cofatores dos elementos da diagonal principal de uma matriz $\Omega = \lambda I - M$ é igual a derivada de seu determinante com respeito a variável λ, onde M é uma matriz de ordem N e I a matriz identidade.

As equações (D.3), (D.4), (D.9) e (D.10) permitem reescrever a equação (D.7) como,

$$G^R(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{\dfrac{d}{d\omega}det[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}] + i\eta\dfrac{d^2}{d\omega^2}det[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}]}{det[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}] + i\eta\dfrac{d}{d\omega}det[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}]} \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma} \tag{D.11}$$

Definindo,

$$\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = det[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}] + i\eta\frac{d}{d\omega}det[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}], \tag{D.12}$$

a equação (D.11) toma a forma final,

$$G^R(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \sum_{p=a,b} G^R(\hat{p}\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{1}{\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)}\frac{d}{d\omega}\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}, \tag{D.13}$$

com as relações,

$$\Lambda_1(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{d}{d\omega}Re\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega); \quad \Lambda_2(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{1}{\eta}\frac{d}{d\omega}Im\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) \tag{D.14}$$

$$\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = Re\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega); \quad \Lambda_4(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{1}{\eta}Im\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega). \tag{D.15}$$

Assim, podemos escrever a função espectral e o número de ocupação da rede hexagonal, com base em (3.117), (3.118), (D.14) e (D.15), respectivamente, na forma:

$$\begin{aligned} A(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= \sum_{p=a,b} A(\hat{p}\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{2\pi\eta}{Im\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)}\left[\frac{d}{d\omega}Re\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\right]\sum_{l=\pm}\delta(\omega-\omega_l) \\ &= 2\pi\sum_{l=\pm}\delta(\omega-\omega_l) \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}, \end{aligned} \tag{D.16}$$

$$\begin{aligned} \langle\hat{n}_{\boldsymbol{k}\sigma}\rangle &= \sum_{p=a,b}\langle\hat{n}_{p\boldsymbol{k}\sigma}\rangle = \sum_{l=\pm} n_F(\omega_l-\mu)\left\{\frac{\eta}{Im\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)}\left[\frac{d}{d\omega}Re\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\right]\right\}_{\omega=\omega_l} \\ &= \sum_{l=\pm} n_F(\omega_l-\mu) \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}. \end{aligned} \tag{D.17}$$

D.2 Bicamada

Considerando os resultados apresentados na seção D.1, iremos verificar se permanecem válidas as relações entre as funções $\Lambda_j(\hat{p}\nu,\omega)$ e a matriz equivalente do Hamiltoniano que descreve o sistema. Agora, nosso sistema é composto pelo grafeno depositado sobre o substrato estudado na seção anterior. Foram definidas quatro funções retardadas de Green, que descrevem a propagação de um elétron nas sub-redes $A_1[B_1]$ e $A_2[B_2]$ do substrato e grafeno, respectivamente. Como podemos observar em (4.132), (4.133), (4.134) e (4.135),

$$\Lambda_3(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=\Lambda_3(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=\Lambda_3(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=\Lambda_3(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega), \tag{D.18}$$

o que evidencia, novamente, que as funções $\Lambda_3(\hat{p}\nu,\omega)$ não carregam informações de uma sub-rede ou camada específica, mas sim, as informações do sistema como um todo. Denotaremos então,

$$\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\equiv\Lambda_3(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=\Lambda_3(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=\Lambda_3(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=\Lambda_3(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega). \tag{D.19}$$

Atentemos novamente para o fato de que $\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=0$ possui mesma forma e solução da equação secular (4.91) quando fazemos $\varepsilon_{\boldsymbol{k}\sigma}\to\omega$. Isto significa, novamente, que as raízes ω_l são as próprias autoenergias do sistema. Este fato nos permite escrever com segurança que,

$$\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=det[\omega I-M_{\boldsymbol{k}\sigma}], \tag{D.20}$$

e por consequência,

$$\Lambda_4(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=\frac{d}{d\omega}det[\omega I-M_{\boldsymbol{k}\sigma}]. \tag{D.21}$$

Enquanto $\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$ e $\Lambda_4(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$ contém informações do sistema como um todo, as funções $\Lambda_1(\hat{p}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$ e $\Lambda_2(\hat{p}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$ contém, de forma individual, apenas parte da informações, as quais estão relacionadas às sub-redes $A_1[B_1]$ e $A_2[B_2]$. Podemos verificar a partir de (4.132), (4.133), (4.134) e (4.135) que as funções $\Lambda_1(\hat{p}\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$ são os cofatores dos elementos da diagonal principal da matriz $[\omega I-M_{\boldsymbol{k}\sigma}]$, isto é,

$$\Lambda_1(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=\Delta_{11},\qquad\Lambda_1(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=\Delta_{22} \tag{D.22}$$

$$\Lambda_1(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=\Delta_{33},\qquad\Lambda_1(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=\Delta_{44} \tag{D.23}$$

o que implica em,

$$\Lambda_2(\hat{a}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{d}{d\omega}\Delta_{11}, \qquad \Lambda_2(\hat{b}_1\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{d}{d\omega}\Delta_{22} \tag{D.24}$$

$$\Lambda_2(\hat{a}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{d}{d\omega}\Delta_{33}, \qquad \Lambda_2(\hat{b}_2\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{d}{d\omega}\Delta_{44} \tag{D.25}$$

onde $\Delta_{ij} = (-1)^{i+j}det(\Omega_{ij})$, sendo Ω_{ij} a matriz que resulta quando excluimos a linha i e a coluna j da matriz $[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}]$.

Olhando para a rede cristalina como um todo, se valendo do princípio da superposição, escrevemos a função retardada de Green para o sistema como:

$$G^R(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \sum_{p=a,b}\sum_{m=1,2} G^R(\hat{p}_m\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{\Lambda_1(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) + i\eta\Lambda_2(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)}{\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) + i\eta\Lambda_4(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)} \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma} \tag{D.26}$$

sendo,

$$\Lambda_1(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \sum_{p=a,b}\sum_{m=1,2}\Lambda_1(\hat{p}_m\boldsymbol{k}\sigma,\omega) \quad \text{e} \quad \Lambda_2(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \sum_{p=a,b}\sum_{m=1,2}\Lambda_2(\hat{p}_m\boldsymbol{k}\sigma,\omega). \tag{D.27}$$

Das equações (4.132), (4.133), (4.134) e (4.135), levando em consideração (D.22), (D.23) e o Teorema 2 provado no apêndice E, escrevemos,

$$\Lambda_1(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \sum_{i=1,2,3,4}\Delta_{ii} = \frac{d}{d\omega}det[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}] \tag{D.28}$$

e por consequência,

$$\Lambda_2(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \sum_{i=1,2,3,4}\frac{d}{d\omega}\Delta_{ii} = \frac{d^2}{d\omega^2}det[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}]. \tag{D.29}$$

As equações (D.20), (D.21), (D.28) e (D.29) permitem reescrever a equação (D.26) na forma,

$$G^R(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{\frac{d}{d\omega}det[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}] + i\eta\frac{d^2}{d\omega^2}det[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}]}{det[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}] + i\eta\frac{d}{d\omega}det[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}]} \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma} \tag{D.30}$$

Definindo,

$$\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = det[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}] + i\eta\frac{d}{d\omega}det[\omega I - M_{\boldsymbol{k}\sigma}] \tag{D.31}$$

Podemos escrever (D.30) na forma final,

$$G^R(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \sum_{p=a,b}\sum_{m=1,2} G^R(\hat{p}_m\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{1}{\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)}\frac{d}{d\omega}\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma} \tag{D.32}$$

com as relações,

$$\Lambda_1(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{d}{d\omega}Re\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega); \quad \Lambda_2(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{1}{\eta}\frac{d}{d\omega}Im\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) \tag{D.33}$$

$$\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = Re\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega); \quad \Lambda_4(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{1}{\eta}Im\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) \tag{D.34}$$

Podemos escrever a função espectral e o número de ocupação do sistema, com base em (3.117), (3.118), (D.33) e (D.34), respectivamente, na forma:

$$\begin{aligned} A(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) &= \sum_{p=a,b}\sum_{m=1,2} A(\hat{p}_m\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = \frac{2\pi\eta}{Im\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)}\left[\frac{d}{d\omega}Re\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\right]\sum_l \delta(\omega-\omega_l) \\ &= 2\pi\sum_l \delta(\omega-\omega_l); \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}, \end{aligned} \tag{D.35}$$

$$\begin{aligned} \langle\hat{n}_{\boldsymbol{k}\sigma}\rangle &= \sum_{p=a,b}\sum_{m=1,2}\langle\hat{n}_{mp\boldsymbol{k}\sigma}\rangle = \sum_l n_F(\omega_l-\mu)\left\{\frac{\eta}{Im\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)}\left[\frac{d}{d\omega}Re\Gamma(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\right]\right\}_{\omega=\omega_l} \\ &= \sum_l n_F(\omega_l-\mu); \quad \forall \quad \omega_l \neq \omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}. \end{aligned} \tag{D.36}$$

Conclui-se, assim, que todas as relações obtidas na subseção D.1 permanecem válidas para o sistema em questão. Isto demonstra ser um forte indício de que estas relações são gerais para sistemas que possuem funções retardadas de Green que obedecem ao Teorema 1.

D.3 Possibilidade de um novo método

Os resultados apresentados nas duas seções precedentes a esta abrem a possibilidade de se estabelecer um novo método relacionado ao uso de funções de Green e equação de movimento no estudo de sistemas quânticos de muitas partículas. Para isso, é necessário estudar o Hamiltoniano arbitrário diagonal no autoestado ν escrito na forma,

$$\hat{H} = -\sum_{m,n,\nu} h^{ab}_{mn\nu}\hat{a}^\dagger_{m\nu}\hat{b}_{n\nu} - \sum_{m,n,\nu} h^{ab^*}_{mn\nu}\hat{b}^\dagger_{m\nu}\hat{a}_{n\nu} + \sum_{m,n,\nu} h^{aa}_{mn\nu}\hat{a}^\dagger_{m\nu}\hat{a}_{n\nu} + \sum_{m,n,\nu} h^{bb}_{mn\nu}\hat{b}^\dagger_{m\nu}\hat{b}_{n\nu}, \tag{D.37}$$

onde $m, n = 1, 2$, sendo $h^{aa}_{mn\nu}$, $h^{bb}_{mn\nu}$ e $h^{ab}_{mn\nu}$ funções genéricas que podem conter informações sobre o fator de estrutura, parâmetro hopping, energia potencial elétrica, etc. Este estudo terá o objetivo de verificar se as funções retardadas obedecem ao Teorema 1. Em caso afirmativo, poderemos otimizar o processo de determinação da função espectral para sistemas que possuem o Hamiltoniano como caso particular de D.37, como o Hamiltoniano de Hubbard na aproximação do campo médio, ou o Hamiltoniano tight-biding, por exemplo, sem necessariamente desenvolver todos os extensos cálculos inerentes ao método, bastando considerarmos a forma matricial,

$$\hat{H} = \sum_{\nu} (\hat{a}^{\dagger}_{1\nu}, \hat{b}^{\dagger}_{1\nu}, \hat{a}^{\dagger}_{2\nu}, \hat{b}^{\dagger}_{2\nu}) \begin{pmatrix} h^{aa}_{11\nu} & -h^{ab}_{11\nu} & h^{aa}_{12\nu} & -h^{ab}_{12\nu} \\ -h^{ab^*}_{11\nu} & h^{bb}_{11\nu} & -h^{ab^*}_{12\nu} & h^{bb}_{12\nu} \\ h^{aa}_{21\nu} & -h^{ab}_{21\nu} & h^{aa}_{22\nu} & -h^{ab}_{22\nu} \\ -h^{ab^*}_{21\nu} & h^{bb}_{21\nu} & -h^{ab^*}_{22\nu} & h^{bb}_{22\nu} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_{1\nu} \\ \hat{b}_{1\nu} \\ \hat{a}_{2\nu} \\ \hat{b}_{2\nu} \end{pmatrix}. \tag{D.38}$$

da qual extraímos a matriz equivalente,

$$H_{\nu} = \begin{pmatrix} h^{aa}_{11\nu} & -h^{ab}_{11\nu} & h^{aa}_{12\nu} & -h^{ab}_{12\nu} \\ -h^{ab^*}_{11\nu} & h^{bb}_{11\nu} & -h^{ab^*}_{12\nu} & h^{bb}_{12\nu} \\ h^{aa}_{21\nu} & -h^{ab}_{21\nu} & h^{aa}_{22\nu} & -h^{ab}_{22\nu} \\ -h^{ab^*}_{21\nu} & h^{bb}_{21\nu} & -h^{ab^*}_{22\nu} & h^{bb}_{22\nu} \end{pmatrix} \tag{D.39}$$

As funções $\Lambda_j(\hat{p}\nu, \omega)$ estarão associadas a matriz $\omega I - H_{\nu}$, onde,

$$\Lambda_1(\hat{a}_1\nu, \omega) = \Delta_{11}; \quad \Lambda_1(\hat{b}_1\nu, \omega) = \Delta_{22}; \quad \Lambda_1(\hat{a}_2\nu, \omega) = \Delta_{33}; \quad \Lambda_1(\hat{b}_2\nu, \omega) = \Delta_{44}, \tag{D.40}$$

onde Δ_{NN} são os cofatores dos elementos da diagonal principal de $\omega I - H_{\nu}$ e,

$$\Lambda_3(\nu, \omega) = det[\omega I - H_{\nu}]. \tag{D.41}$$

Estas informações, juntamente com as autoenergias do sistema, através das relações do Teorema 1, serão suficientes para determinar a função espectral, Densidade de Estados e números de ocupação, sem se debruçar no extenso cálculo das equações de movimento.

Teorema 2

E.1 O Teorema

Seja M uma matriz quadrada de ordem N, I a matriz identidade e λ uma variável arbitrária. A soma dos cofatores dos elementos da diagonal principal da matriz,

$$\Omega = \lambda I - M, \tag{E.1}$$

é igual a derivada de seu determinante com respeito a variável λ, isto é,

$$\sum_N \Delta_{NN} = \frac{d}{d\lambda} det(\lambda I - M), \tag{E.2}$$

sendo $\Delta_{ij} = (-1)^{i+j} det(\Omega_{ij})$, onde Ω_{ij} é a matriz que resulta da exclusão da linha i e coluna j de Ω.

E.2 A prova

E.2.1 Matriz M_{2x2}

Como primeiro passo, vamos considerar uma matriz M quadrada de ordem 2,

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix}. \tag{E.3}$$

Vamos definir uma matriz Ω, tal que,

$$\Omega \equiv \lambda I - M, \tag{E.4}$$

onde I é a matriz identidade, que neste caso é de ordem 2, e λ é uma variável arbitrária que apenas coincide com os autovalores de M quando $det(\Omega) = 0$.

Temos o objetivo de verificar a relação entre o determinante de Ω e os cofatores dos elementos de sua diagonal principal. Para isso, observemos que a definição (E.4) nos

permite escrever,

$$\Omega = \begin{pmatrix} \lambda - M_{11} & -M_{12} \\ -M_{21} & \lambda - M_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega_{11}(\lambda) & \Omega_{12} \\ \Omega_{21} & \Omega_{22}(\lambda) \end{pmatrix}, \tag{E.5}$$

cujo determinante é dado por,

$$det(\Omega) = \Omega_{11}(\lambda)\Omega_{22}(\lambda) - \Omega_{12}\Omega_{21}. \tag{E.6}$$

Os cofatores dos elementos de Ω são definidos como

$$\Delta_{ij} = (-1)^{i+j} det(\Omega_{ij}), \tag{E.7}$$

onde Ω_{ij} é a matriz que resulta da exclusão da linha i e coluna j de Ω. Para os elementos da diagonal principal obtemos,

$$\Delta_{11} = \Omega_{22}(\lambda), \qquad \Delta_{22} = \Omega_{11}(\lambda) \tag{E.8}$$

A derivada de (E.6) com respeito a λ fornece,

$$\frac{d}{d\lambda} det(\Omega) = \Omega_{11}(\lambda) + \Omega_{22}(\lambda), \tag{E.9}$$

de onde observamos que,

$$\sum_{N=1,2} \Delta_{NN} = \frac{d}{d\lambda} det(\Omega). \tag{E.10}$$

E.2.2 Matriz M_{3x3}

Vamos considerar agora uma matriz M quadrada de ordem 3,

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{pmatrix}. \tag{E.11}$$

Considerando a definição (E.4), escrevemos,

$$\Omega = \begin{pmatrix} \lambda - M_{11} & -M_{12} & -M_{13} \\ -M_{21} & \lambda - M_{22} & -M_{23} \\ -M_{31} & -M_{32} & \lambda - M_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega_{11}(\lambda) & \Omega_{12} & \Omega_{13} \\ \Omega_{21} & \Omega_{22}(\lambda) & \Omega_{23} \\ \Omega_{31} & \Omega_{32} & \Omega_{33}(\lambda) \end{pmatrix}. \tag{E.12}$$

O determinante é dado por,

$$\begin{aligned} det(\Omega) = \Omega_{11}(\lambda)\Omega_{22}(\lambda)\Omega_{33}(\lambda) + \Omega_{12}\Omega_{23}\Omega_{31} + \Omega_{13}\Omega_{21}\Omega_{32} \\ -\Omega_{31}\Omega_{22}(\lambda)\Omega_{13} - \Omega_{32}\Omega_{23}\Omega_{11}(\lambda) - \Omega_{33}(\lambda)\Omega_{21}\Omega_{12} \end{aligned}. \tag{E.13}$$

Os cofatores dos elementos da diagonal principal são,

$$\Delta_{11} = \Omega_{22}(\lambda)\Omega_{33}(\lambda) - \Omega_{32}\Omega_{23}, \tag{E.14}$$

$$\Delta_{22} = \Omega_{11}(\lambda)\Omega_{33}(\lambda) - \Omega_{31}\Omega_{13}, \tag{E.15}$$

$$\Delta_{33} = \Omega_{11}(\lambda)\Omega_{22}(\lambda) - \Omega_{21}\Omega_{12}. \tag{E.16}$$

A derivada de (E.13) com respeito a λ fornece,

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\lambda}det(\Omega) = \Omega_{22}(\lambda)\Omega_{33}(\lambda) + \Omega_{11}(\lambda)\Omega_{33}(\lambda) + \Omega_{11}(\lambda)\Omega_{22}(\lambda) \\ -\Omega_{31}\Omega_{13} - \Omega_{32}\Omega_{23} - \Omega_{21}\Omega_{12} \end{aligned}, \tag{E.17}$$

de onde concluímos que,

$$\sum_{N=1,2,3} \Delta_{NN} = \frac{d}{d\lambda}det(\Omega). \tag{E.18}$$

E.2.3 Matriz M_{4x4}

Vamos considerar agora uma matriz M quadrada de ordem 4,

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{pmatrix}. \tag{E.19}$$

Considerando a definição (E.4), escrevemos,

$$\Omega = \begin{pmatrix} \lambda - M_{11} & -M_{12} & -M_{13} & -M_{14} \\ -M_{21} & \lambda - M_{22} & -M_{23} & -M_{24} \\ -M_{31} & -M_{32} & \lambda - M_{33} & -M_{34} \\ -M_{41} & -M_{42} & -M_{43} & \lambda - M_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega_{11}(\lambda) & \Omega_{12} & \Omega_{13} & \Omega_{14} \\ \Omega_{21} & \Omega_{22}(\lambda) & \Omega_{23} & \Omega_{24} \\ \Omega_{31} & \Omega_{32} & \Omega_{33}(\lambda) & \Omega_{34} \\ \Omega_{41} & \Omega_{42} & \Omega_{43} & \Omega_{44}(\lambda) \end{pmatrix}. \tag{E.20}$$

O método de Laplace nos permite calcular o determinante de (E.20) ao escolhermos uma de suas linhas ou colunas. Uma vez feita a escolha, fazemos o produto entre cada elemento da linha ou coluna escolhida e seu respectivo cofator. O determinante de (E.20) será a soma de todos estes produtos. Como a escolha da linha ou coluna é arbitrária, usaremos a primeira coluna para o cálculo. Deste modo, o determinante de Ω pode ser expresso por,

$$det(\Omega) = \Omega_{11}(\lambda)\Delta_{11} + \Omega_{21}\Delta_{21} + \Omega_{31}\Delta_{31} + \Omega_{41}\Delta_{41} \tag{E.21}$$

onde,

$$\Delta_{11} = \begin{vmatrix} \Omega_{22}(\lambda) & \Omega_{23} & \Omega_{24} \\ \Omega_{32} & \Omega_{33}(\lambda) & \Omega_{34} \\ \Omega_{42} & \Omega_{43} & \Omega_{44}(\lambda) \end{vmatrix} = \Omega_{22}(\lambda)\Omega_{33}(\lambda)\Omega_{44}(\lambda) + \Omega_{23}\Omega_{34}\Omega_{42} + \Omega_{24}\Omega_{32}\Omega_{43} \\ -\Omega_{42}\Omega_{33}(\lambda)\Omega_{24} - \Omega_{43}\Omega_{34}\Omega_{22}(\lambda) - \Omega_{44}(\lambda)\Omega_{32}\Omega_{23}, \tag{E.22}$$

$$\Delta_{21} = -\begin{vmatrix} \Omega_{12} & \Omega_{13} & \Omega_{14} \\ \Omega_{32} & \Omega_{33}(\lambda) & \Omega_{34} \\ \Omega_{42} & \Omega_{43} & \Omega_{44}(\lambda) \end{vmatrix} = -\Omega_{12}\Omega_{33}(\lambda)\Omega_{44}(\lambda) - \Omega_{13}\Omega_{34}\Omega_{42} - \Omega_{14}\Omega_{32}\Omega_{43} \\ +\Omega_{42}\Omega_{33}(\lambda)\Omega_{14} + \Omega_{43}\Omega_{34}\Omega_{12} + \Omega_{44}(\lambda)\Omega_{32}\Omega_{13}, \tag{E.23}$$

$$\Delta_{31} = \begin{vmatrix} \Omega_{12} & \Omega_{13} & \Omega_{14} \\ \Omega_{22}(\lambda) & \Omega_{23} & \Omega_{24} \\ \Omega_{42} & \Omega_{43} & \Omega_{44}(\lambda) \end{vmatrix} = \Omega_{12}\Omega_{23}\Omega_{44}(\lambda) + \Omega_{13}\Omega_{24}\Omega_{42} + \Omega_{14}\Omega_{22}(\lambda)\Omega_{43} \\ -\Omega_{42}\Omega_{23}\Omega_{14} - \Omega_{43}\Omega_{24}\Omega_{12} - \Omega_{44}(\lambda)\Omega_{22}(\lambda)\Omega_{13}, \tag{E.24}$$

$$\Delta_{41} = -\begin{vmatrix} \Omega_{12} & \Omega_{13} & \Omega_{14} \\ \Omega_{22}(\lambda) & \Omega_{23} & \Omega_{24} \\ \Omega_{32} & \Omega_{33}(\lambda) & \Omega_{34} \end{vmatrix} = -\Omega_{12}\Omega_{23}\Omega_{34} - \Omega_{13}\Omega_{24}\Omega_{32} - \Omega_{14}\Omega_{22}(\lambda)\Omega_{33}(\lambda) \\ +\Omega_{32}\Omega_{23}\Omega_{14} + \Omega_{33}(\lambda)\Omega_{24}\Omega_{12} + \Omega_{34}\Omega_{22}(\lambda)\Omega_{13}. \tag{E.25}$$

Considerando que o cofator do elemento Ω_{11} já é determinado por (E.22), os cofatores dos demais elementos da diagonal principal são dados por,

$$\Delta_{22} = \begin{vmatrix} \Omega_{11}(\lambda) & \Omega_{13} & \Omega_{14} \\ \Omega_{31} & \Omega_{33}(\lambda) & \Omega_{34} \\ \Omega_{41} & \Omega_{43} & \Omega_{44}(\lambda) \end{vmatrix} = \Omega_{11}(\lambda)\Omega_{33}(\lambda)\Omega_{44}(\lambda) + \Omega_{13}\Omega_{34}\Omega_{41} + \Omega_{14}\Omega_{31}\Omega_{43} \\ -\Omega_{41}\Omega_{33}(\lambda)\Omega_{14} - \Omega_{43}\Omega_{34}\Omega_{11}(\lambda) - \Omega_{44}(\lambda)\Omega_{31}\Omega_{13}, \tag{E.26}$$

$$\Delta_{33} = \begin{vmatrix} \Omega_{11}(\lambda) & \Omega_{12} & \Omega_{14} \\ \Omega_{21} & \Omega_{22}(\lambda) & \Omega_{24} \\ \Omega_{41} & \Omega_{42} & \Omega_{44}(\lambda) \end{vmatrix} = \Omega_{11}(\lambda)\Omega_{22}(\lambda)\Omega_{44}(\lambda) + \Omega_{12}\Omega_{24}\Omega_{41} + \Omega_{14}\Omega_{21}\Omega_{42} \\ -\Omega_{41}\Omega_{22}(\lambda)\Omega_{14} - \Omega_{42}\Omega_{24}\Omega_{11}(\lambda) - \Omega_{44}(\lambda)\Omega_{21}\Omega_{12}, \quad \text{(E.27)}$$

$$\Delta_{44} = \begin{vmatrix} \Omega_{11}(\lambda) & \Omega_{12} & \Omega_{13} \\ \Omega_{21} & \Omega_{22}(\lambda) & \Omega_{23} \\ \Omega_{31} & \Omega_{32} & \Omega_{33}(\lambda) \end{vmatrix} = \Omega_{11}(\lambda)\Omega_{22}(\lambda)\Omega_{33}(\lambda) + \Omega_{12}\Omega_{23}\Omega_{31} + \Omega_{13}\Omega_{21}\Omega_{32} \\ -\Omega_{31}\Omega_{22}(\lambda)\Omega_{13} - \Omega_{32}\Omega_{23}\Omega_{11}(\lambda) - \Omega_{33}(\lambda)\Omega_{21}\Omega_{12}, \quad \text{(E.28)}$$

A derivada de (E.21) com respeito a λ, fornece,

$$\frac{d}{d\lambda}det(\Omega) = \Delta_{11} + \Omega_{11}(\lambda)\frac{d}{d\lambda}\Delta_{11} + \Omega_{21}\frac{d}{d\lambda}\Delta_{21} + \Omega_{31}\frac{d}{d\lambda}\Delta_{31} + \Omega_{41}\frac{d}{d\lambda}\Delta_{41}. \quad \text{(E.29)}$$

Considerando (E.22), (E.23), (E.24) e (E.25), expressamos individualmente as derivadas dos cofatores por,

$$\frac{d}{d\lambda}\Delta_{11} = \Omega_{33}(\lambda)\Omega_{44}(\lambda)+\Omega_{22}(\lambda)\Omega_{44}(\lambda)+\Omega_{22}(\lambda)\Omega_{33}(\lambda)-\Omega_{42}\Omega_{24}-\Omega_{43}\Omega_{34}-\Omega_{32}\Omega_{23}, \quad \text{(E.30)}$$

$$\frac{d}{d\lambda}\Delta_{21} = -\Omega_{12}\Omega_{44}(\lambda) - \Omega_{12}\Omega_{33}(\lambda) + \Omega_{42}\Omega_{14} + \Omega_{32}\Omega_{13}, \quad \text{(E.31)}$$

$$\frac{d}{d\lambda}\Delta_{31} = \Omega_{12}\Omega_{23} + \Omega_{14}\Omega_{43} - \Omega_{22}(\lambda)\Omega_{13} - \Omega_{44}(\lambda)\Omega_{13}, \quad \text{(E.32)}$$

$$\frac{d}{d\lambda}\Delta_{41} = -\Omega_{14}\Omega_{33}(\lambda) - \Omega_{14}\Omega_{22}(\lambda) + \Omega_{24}\Omega_{12} + \Omega_{34}\Omega_{13}. \quad \text{(E.33)}$$

Ao subistituirmos (E.30), (E.31), (E.32) e (E.33) em (E.29), mostra-se que,

$$\sum_{N=1,2,3,4} \Delta_{NN} = \frac{d}{d\lambda}det(\Omega). \quad \text{(E.34)}$$

E.2.4 Matriz M_{NxN}

Consideremos por fim uma matriz M quadrada de ordem N,

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & \cdots & M_{1N} \\ M_{21} & M_{22} & \cdots & M_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ M_{N1} & M_{N2} & \cdots & M_{NN} \end{pmatrix}. \quad \text{(E.35)}$$

Considerando a definição (E.4), escrevemos,

$$\Omega = \begin{pmatrix} \lambda - M_{11} & -M_{12} & \cdots & -M_{1N} \\ -M_{21} & \lambda - M_{22} & \cdots & -M_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -M_{N1} & -M_{N2} & \cdots & \lambda - M_{NN} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega_{11}(\lambda) & \Omega_{12} & \cdots & \Omega_{1N} \\ \Omega_{21} & \Omega_{22}(\lambda) & \cdots & \Omega_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Omega_{N1} & \Omega_{N2} & \cdots & \Omega_{NN}(\lambda) \end{pmatrix}. \quad \text{(E.36)}$$

A partir dos resultados encontrados nas seções precedentes para matrizes quadradas de ordem 2, 3 e 4, concluímos por indução que para uma matriz geral M de ordem N vale a relação,

$$\sum_N \Delta_{NN} = \frac{d}{d\lambda} det(\lambda I - M), \quad \text{(E.37)}$$

isto é, a soma dos cofatores dos elementos da diagonal principal da matriz $\Omega = \lambda I - M$ é igual a derivada de seu determinante com respeito a variável λ.

Apêndice F

Determinação das posições dos Gaps

F.1 Relação entre o fator de estrutura e os termos t_1, t_2, $t_{\perp a}$ e $t_{\perp b}$

Analisando os resultados obtidos para a estrutura de bandas, verifica-se que um dos autovalores de energia se anula para os vetores de onda nos quais temos a ocorrência dos gaps. Com base nesta observação, vamos considerar a equação secular da matriz equivalente do Hamiltoniano do sistema de bicamada, expressa pela equação (4.91), a qual reescrevemos abaixo,

$$(\varepsilon_a\varepsilon_b - T_1^2)(\varepsilon^2 - T_2^2) - \varepsilon(\varepsilon_a t_{\perp b}^2 + \varepsilon_b t_{\perp a}^2) + t_{\perp a}^2 t_{\perp b}^2 - 2T_1T_2t_{\perp a}t_{\perp b} = 0, \tag{F.1}$$

onde se definiu, por conveniência, $T_1 = t_1|\Phi_{\boldsymbol{k}}|$, $T_2 = t_2|\Phi_{\boldsymbol{k}}|$, $\varepsilon_a = \varepsilon_{\boldsymbol{k}\sigma} - U_a\langle\hat{n}_{1a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle$ e $\varepsilon_b = \varepsilon_{\boldsymbol{k}\sigma} - U_b\langle\hat{n}_{1b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle$. Para o caso em que $U_b = 0$ e definindo,

$$T_2 = \eta T_1; \quad t_{\perp b} = \eta_\perp t_{\perp a}, \tag{F.2}$$

reescrevemos (F.1) na forma,

$$(\varepsilon\varepsilon_a - T_1^2)(\varepsilon^2 - \eta^2T_1^2) - \varepsilon(\eta_\perp^2\varepsilon_a + \varepsilon)t_{\perp a}^2 + \eta_\perp^2 t_{\perp a}^4 - 2\eta\eta_\perp T_1^2 t_{\perp a}^2 = 0. \tag{F.3}$$

Analisando a equação (F.3), chegamos a conclusão de que a única maneira de um dos autovalores de energia ser nulo é termos a condição,

$$\eta^2T_1^4 + \eta_\perp^2 t_{\perp a}^4 - 2\eta\eta_\perp T_1^2 t_{\perp a}^2 = 0. \tag{F.4}$$

Denotando $T_1^2 = x$, escrevemos,

$$\eta^2x^2 - 2\eta\eta_\perp t_{\perp a}^2 x + \eta_\perp^2 t_{\perp a}^4 = 0, \tag{F.5}$$

cuja solução é expressa por,

$$T_1 = t_{\perp a}\sqrt{\frac{\eta_\perp}{\eta}} = t_{\perp b}\sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}}, \tag{F.6}$$

logo,

$$|\Phi_{\boldsymbol{k}}| = \frac{t_{\perp b}}{t_1}\sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}}. \tag{F.7}$$

Matematicamente, a solução (F.7) é válida para todo $\boldsymbol{k}$, mas fisicamente, é válida apenas para os vetores de onda para os quais temos a ocorrência do gap.

F.2 Posição do gap ao longo dos trechos $\overline{\Gamma K}$, $\overline{KM}$ e $\overline{M\Gamma}$

Para determinar a posição do gap, devemos considerar a equação,

$$|\Phi_{\boldsymbol{k}}| = \sqrt{3 + 2\cos(\sqrt{3}ak_y) + 4\cos(3ak_x/2)\cos(\sqrt{3}ak_y/2)}, \tag{F.8}$$

a qual será avaliada ao longo do caminho representado em vermelho na figura F.1, onde,

$$\boldsymbol{\Gamma} = (0,0)\,, \quad \boldsymbol{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right), \quad \boldsymbol{M} = \left(\frac{2\pi}{3a}, 0\right) \tag{F.9}$$

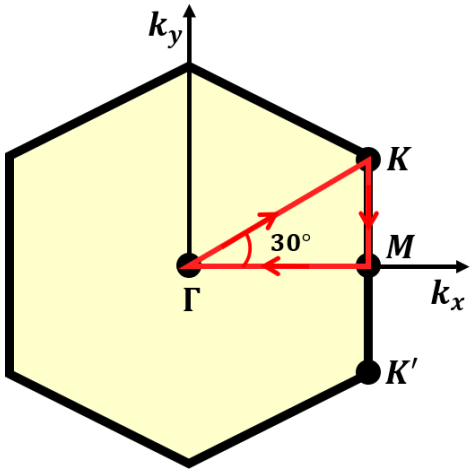


Figura F.1 - Trecho $\overline{\Gamma K}$, $\overline{KM}$ e $\overline{M\Gamma}$ ao longo do qual será avaliado $|\Phi_{\boldsymbol{k}}|$.

F.2.1 Trecho $\overline{\Gamma K}$

As componentes do vetor de onda para este trecho são dadas por,

$$k_x = k\cos(30) = k\frac{\sqrt{3}}{2}, \quad k_y = k\sin(30) = \frac{k}{2}, \tag{F.10}$$

de forma que reescrevemos a equação (F.8) como,

$$|\Phi_{\boldsymbol{k}}| = \sqrt{3 + 2\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak\right) + 4\cos\left(\frac{3\sqrt{3}}{4}ak\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{4}ak\right)}. \tag{F.11}$$

Definindo,

$$\alpha \equiv \frac{\sqrt{3}}{4}ak, \tag{F.12}$$

com um pouco de cálculo algébrico, chega-se a,

$$|\Phi_{\boldsymbol{k}}| = 4\cos^2(\alpha) - 1. \tag{F.13}$$

Usando o resultado (F.7) e retomando a igualdade (F.12), chegamos a expressão,

$$k = \frac{4}{a\sqrt{3}}\arccos\left(\frac{1}{2}\sqrt{1 + \frac{t_{\perp b}}{t_1}\sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}}}\right) \tag{F.14}$$

Para os pontos Γ e $\boldsymbol{K}$ temos, respectivamente,

$$k_\Gamma = 0, \quad k_D = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}, \tag{F.15}$$

o que permite concluir que,

$$0 \leq \frac{t_{\perp b}}{t_1}\sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}} \leq 3 \tag{F.16}$$

F.2.2 Trecho $\overline{KM}$

As componentes do vetor de onda para este trecho são dadas por,

$$k_x = \frac{2\pi}{3a}, \quad k_y = k_y, \tag{F.17}$$

de forma que reescrevemos a equação (F.8) como,

$$|\Phi_{\boldsymbol{k}}| = \sqrt{3 + 2\cos(\sqrt{3}ak_y) + 4\cos(\pi)\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_y\right)}. \tag{F.18}$$

Definindo,

$$\beta \equiv \frac{\sqrt{3}}{2}ak_y, \tag{F.19}$$

com um pouco de cálculo algébrico, chega-se a,

$$|\Phi_{\boldsymbol{k}}| = 2\cos(\beta) - 1. \tag{F.20}$$

Usando o resultado (F.7) e retomando a igualdade (F.19), chegamos a expressão,

$$k_y = \frac{2}{a\sqrt{3}} \arccos\left[\frac{1}{2}\left(1 + \frac{t_{\perp b}}{t_1}\sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}}\right)\right] \tag{F.21}$$

Neste trecho, $k_x = 2\pi/3a = constante$ e k_y varia no intervalo $0 \leq k_y \leq 2\pi/3\sqrt{3}a$, assim,

$$0 \leq \frac{2}{a\sqrt{3}} \arccos\left[\frac{1}{2}\left(1 + \frac{t_{\perp b}}{t_1}\sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}}\right)\right] \leq \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \tag{F.22}$$

o que permite concluir que,

$$0 \leq \frac{t_{\perp b}}{t_1}\sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}} \leq 1. \tag{F.23}$$

Durante o cálculo autoconsistente o valor de k é somado com o seu valor do trecho anterior, de forma que devemos ter,

$$k = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} - \frac{2}{a\sqrt{3}} \arccos\left[\frac{1}{2}\left(1 + \frac{t_{\perp b}}{t_1}\sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}}\right)\right] \tag{F.24}$$

F.2.3 Trecho $\overline{M\Gamma}$

As componentes do vetor de onda para este trecho são dadas por,

$$k_x = k_x, \quad k_y = 0, \tag{F.25}$$

de forma que reescrevemos a equação (F.8) como,

$$|\Phi_{\boldsymbol{k}}| = \sqrt{5 + 4\cos\left(\frac{3}{2}ak_x\right)}. \tag{F.26}$$

com um pouco de cálculo algébrico, usando o resultado (F.7), chega-se a,

$$k_x = \frac{2}{3a} \arccos\left\{\frac{1}{4}\left[\left(\frac{t_{\perp b}}{t_1}\sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}}\right)^2 - 5\right]\right\} \tag{F.27}$$

Neste trecho, $k_y = 0$ e k_x varia no intervalo $0 \leq k_x \leq 2\pi/3a$, assim,

$$0 \leq \frac{2}{3a} \arccos \left\{ \frac{1}{4} \left[\left(\frac{t_{\perp b}}{t_1} \sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}} \right)^2 - 5 \right] \right\} \leq \frac{2\pi}{3a} \tag{F.28}$$

o que permite concluir que,

$$1 \leq \frac{t_{\perp b}}{t_1} \sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}} \leq 3. \tag{F.29}$$

Durante o cálculo autoconsistente o valor de k é somado com o seu valor do trecho anterior, de forma que devemos ter,

$$k = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) - \frac{2}{3a} \arccos \left\{ \frac{1}{4} \left[\left(\frac{t_{\perp b}}{t_1} \sqrt{\frac{t_1 t_{\perp a}}{t_2 t_{\perp b}}} \right)^2 - 5 \right] \right\} \tag{F.30}$$

Ponto de Sela da Superfície $\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$ - Substrato

G.1 Teste da segunda derivada parcial

Consideremos a matriz Hessiana,

$$H_{ess}(k,\omega)=\begin{pmatrix}\frac{\partial^2}{\partial\omega^2}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) & \frac{\partial}{\partial\omega}\frac{\partial}{\partial k}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\\ \frac{\partial}{\partial k}\frac{\partial}{\partial\omega}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) & \frac{\partial^2}{\partial k^2}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\end{pmatrix}, \tag{G.1}$$

onde $\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=\omega_a\omega_b-T_\phi^2$, tendo em mente as definições da equação (4.54) e a equação (4.73). Antes de analisar o determinante da matriz Hessiana, devemos primeiramente determinar as coordenadas do ponto crítico (k_0,ω_0), para isso, iniciemos escrevendo,

$$\frac{\partial}{\partial\omega}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\bigg|_{(\omega_0,k_0)}=0;\quad \frac{\partial}{\partial k}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\bigg|_{(\omega_0,k_0)}=0. \tag{G.2}$$

Como primeiro resultado, obtemos,

$$\frac{\partial}{\partial\omega}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)=2\omega-U_a\left\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle-U_b\left\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle, \tag{G.3}$$

$$\frac{\partial}{\partial\omega}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\bigg|_{(\omega_0,k_0)}=0\quad\Rightarrow\quad\omega_0=[U_a\left\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}_0\bar{\sigma}}\right\rangle+U_b\left\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}_0\bar{\sigma}}\right\rangle]/2, \tag{G.4}$$

onde ω_0 nada mais é do que a energia $\omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}$ no ponto k_0. A obtenção de k_0 é um pouco mais trabalhosa e o faremos detalhadamente abaixo, e para isso, iniciamos escrevendo,

$$\frac{\partial}{\partial k}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma\omega)=-U_a[\omega-U_b\left\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle]\frac{\partial\left\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle}{\partial k}-U_b[\omega-U_a\left\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle]\frac{\partial\left\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\right\rangle}{\partial k}-\frac{\partial T_\phi^2}{\partial k} \tag{G.5}$$

Uma vez que $T_\phi^2=t^2[3+2\cos(\sqrt{3}ak_y)+4\cos(3ak_x/2)\cos(\sqrt{3}ak_y/2)]$, e considerando a relação,

$$k_x=k\cos\theta;\quad k_y=k\sin\theta, \tag{G.6}$$

podemos escrever,

$$\frac{\partial T_\phi^2}{\partial k} = \frac{\partial T_\phi^2}{\partial k_x}\frac{\partial k_x}{\partial k} + \frac{\partial T_\phi^2}{\partial k_y}\frac{\partial k_y}{\partial k} \tag{G.7}$$

onde,

$$\frac{\partial T_\phi^2}{\partial k_x}\frac{\partial k_x}{\partial k} = -6at^2 \sin(3ak_x/2)\cos(\sqrt{3}ak_y/2)\cos\theta, \tag{G.8}$$

$$\frac{\partial T_\phi^2}{\partial k_y}\frac{\partial k_y}{\partial k} = -2\sqrt{3}at^2[\sin(\sqrt{3}ak_y) + \cos(3ak_x/2)\sin(\sqrt{3}ak_y/2)]\sin\theta, \tag{G.9}$$

logo,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial k}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = -U_a[\omega - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle]\frac{\partial\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k} - U_b[\omega - U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle]\frac{\partial\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k}\\ +6at^2\sin(3ak_x/2)\cos(\sqrt{3}ak_y/2)\cos\theta + 2\sqrt{3}at^2\sin(\sqrt{3}ak_y)\sin\theta\cdot\\ +2\sqrt{3}at^2\cos(3ak_x/2)\sin(\sqrt{3}ak_y/2)\sin\theta\end{aligned} \tag{G.10}$$

Quando k corresponde ao ponto de Dirac, $k_x = 2\pi/3a$ e $k_y = 2\pi/3\sqrt{3}a$, de forma que a equação G.10 se reduz a,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial k}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\Big|_{(\omega_0,k_0)} = -U_a[\omega_0 - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}_0\bar{\sigma}}\rangle]\frac{\partial\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k}\Big|_{(\omega_0,k_0)}\\ -U_b[\omega_0 - U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}_0\bar{\sigma}}\rangle]\frac{\partial\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k}\Big|_{(\omega_0,k_0)}.\end{aligned} \tag{G.11}$$

onde, $k_0 = \sqrt{k_x^2 + k_y^2} = 4\pi/3\sqrt{3}a$. Substituindo ω_0 na equação G.11, somos levados a,

$$\frac{\partial}{\partial k}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\Big|_{(\omega_0,k_0)} = \frac{1}{2}\left[U_b\frac{\partial\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k}\Big|_{(\omega_0,k_0)} - U_a\frac{\partial\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k}\Big|_{(\omega_0,k_0)}\right][U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}_0\bar{\sigma}}\rangle - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}_0\bar{\sigma}}\rangle] \tag{G.12}$$

Vamos usar como condição de contorno as autoenergias do sistema aplicadas aos pontos ω_0 e k_0, a final, a solução física é obtida em $\Lambda_{3,\boldsymbol{k}\sigma}(\omega) = 0$, de onde obtemos,

$$\omega_\pm = \frac{1}{2}[U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle + U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle] \pm \frac{1}{2}\sqrt{[U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle]^2 + 4t^2|\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2}. \tag{G.13}$$

$$[2\omega_\pm - U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle]^2 = [U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle]^2 + 4t^2|\Phi_{\boldsymbol{k}}|^2. \tag{G.14}$$

Aplicando $\omega_{\pm} = \omega_0$ e $k = k_0$, na equação (G.14), lembrando que o módulo quadrado do fator de estrutura se anula no ponto de Dirac, somos conduzidos a,

$$U_a \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}_0\bar{\sigma}} \rangle = U_b \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}_0\bar{\sigma}} \rangle , \tag{G.15}$$

o que, por fim, nos permite escrever a equação (G.12) como,

$$\frac{\partial}{\partial k}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\Big|_{(\omega_0,k_0)} = 0; \quad \text{onde} \quad \omega_0 = [U_a \langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}_0\bar{\sigma}} \rangle + U_b \langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}_0\bar{\sigma}} \rangle]/2 \quad \text{e} \quad k_0 = 4\pi/3\sqrt{3}a \tag{G.16}$$

Deste modo, encontramos as coordenadas do ponto crítico (k_0, ω_0), sendo k_0 o ponto de Dirac e ω_0 a enegia $\omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}$ no respectivo ponto.

Consideremos agora o determinante da matriz Hessiana, definida em G.1,

$$detH_{ess}(k,\omega) = \frac{\partial^2}{\partial\omega^2}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\frac{\partial^2}{\partial k^2}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) - \left[\frac{\partial}{\partial k}\frac{\partial}{\partial\omega}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\right]^2, \tag{G.17}$$

por definição, temos as seguintes possibilidades para o determinante da matriz Hessiana quando são aplicadas as coordenadas do ponto crítico,

$$\begin{cases} detH_{ess}(k_0,\omega_0) > 0: & (k_0,\omega_0) \text{ pode ser um ponto de máximo ou mínimo,} \\ detH_{ess}(k_0,\omega_0) < 0: & (k_0,\omega_0) \text{ é um ponto de sela,} \\ detH_{ess}(k_0,\omega_0) = 0: & \text{não se pode fazer conclusão} \end{cases} \tag{G.18}$$

Com o objetivo de mostrar que k_0 e ω_0 são as coordenadas de um ponto de sela da superfície $\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$, faremos a derivada segunda das equações G.3 e G.10, realizando ao final o teste da segunda derivada parcial segundo os critérios do determinante da matriz Hessiana. Primeiramente, obtemos,

$$\frac{\partial^2}{\partial\omega^2}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\Big|_{(\omega_0,k_0)} = 2, \tag{G.19}$$

Prosseguindo, escrevemos,

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial k^2}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = 2U_aU_b\frac{\partial\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k}\frac{\partial\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k} - U_a[\omega - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle]\frac{\partial^2\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k^2} \\ -U_b[\omega - U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle]\frac{\partial^2\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k^2} - \frac{\partial}{\partial k}\frac{\partial T_\phi^2}{\partial k}\end{aligned} \tag{G.20}$$

onde,

$$\frac{\partial}{\partial k}\frac{\partial T_\phi^2}{\partial k} = \left[\frac{\partial}{\partial k_x}\left(\frac{\partial T_\phi^2}{\partial k}\right)\frac{\partial k_x}{\partial k} + \frac{\partial}{\partial k_y}\left(\frac{\partial T_\phi^2}{\partial k}\right)\frac{\partial k_y}{\partial k}\right], \tag{G.21}$$

sendo,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial k_x}\left(\frac{\partial T_\phi^2}{\partial k}\right)\frac{\partial k_x}{\partial k} = &-9a^2t^2\cos(3ak_x/2)\cos(\sqrt{3}ak_y/2)\cos^2\theta \\ &+3\sqrt{3}a^2t^2\sin(3ak_x/2)\sin(\sqrt{3}ak_y/2)\sin\theta\cos\theta,\end{aligned} \tag{G.22}$$

e,

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial k_y}\left(\frac{\partial T_\phi^2}{\partial k}\right)\frac{\partial k_y}{\partial k} = 3\sqrt{3}a^2t^2\sin(3ak_x/2)\sin(\sqrt{3}ak_y/2)\cos\theta\sin\theta \\ &-6a^2t^2\cos(\sqrt{3}ak_y)\sin^2\theta - 3a^2t^2\cos(3ak_x/2)\cos(\sqrt{3}ak_y/2)\sin^2\theta\end{aligned} \tag{G.23}$$

logo,

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial k^2}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega) = 2U_aU_b\frac{\partial\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k}\frac{\partial\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k} &- U_a[\omega - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle]\frac{\partial^2\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k^2} \\ &- U_b[\omega - U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle]\frac{\partial^2\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k^2} \\ &+9a^2t^2\cos(3ak_x/2)\cos(\sqrt{3}ak_y/2)\cos^2\theta \\ &-6\sqrt{3}a^2t^2\sin(3ak_x/2)\sin(\sqrt{3}ak_y/2)\sin\theta\cos\theta \\ &+6a^2t^2\cos(\sqrt{3}ak_y)\sin^2\theta + 3a^2t^2\cos(3ak_x/2)\cos(\sqrt{3}ak_y/2)\sin^2\theta\end{aligned} \tag{G.24}$$

Aplicando k_0 e ω_0, a equação (G.24) se reduz a,

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial k^2}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\Big|_{(\omega_0,k_0)} = -\frac{9}{2}a^2t^2 + 2U_aU_b\frac{\partial\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k}\Big|_{(\omega_0,k_0)}&.\frac{\partial\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k}\Big|_{(\omega_0,k_0)} \\ -\frac{U_a}{2}[U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}_0\bar{\sigma}}\rangle - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}_0\bar{\sigma}}\rangle]&\frac{\partial^2\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k^2}\Big|_{(\omega_0,k_0)} \\ -\frac{U_b}{2}[U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}_0\bar{\sigma}}\rangle - U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}_0\bar{\sigma}}\rangle]&\frac{\partial^2\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k^2}\Big|_{(\omega_0,k_0)}\end{aligned} \tag{G.25}$$

Vamos novamente usar como condição de contorno as autoenergias do sistema, mas desta vez, derivando a equação (G.14) com respeito a k, de onde obtemos,

$$\begin{aligned}&2[2\omega_\pm - U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle]\left[-U_a\frac{\partial\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k} - U_b\frac{\partial\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k}\right] = \\ &2[U_a\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle - U_b\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle]\left[U_a\frac{\partial\langle\hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k} - U_b\frac{\partial\langle\hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}}\rangle}{\partial k}\right] + 4\frac{\partial T_\phi^2}{\partial k}.\end{aligned} \tag{G.26}$$

Aplicando k_0 e ω_0, tendo em vista que $\frac{\partial T_\phi^2}{\partial k}$ se anula no ponto de Dirac, a equação (G.26) se reduz a,

$$\left[U_a \left\langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}_0\bar{\sigma}} \right\rangle - U_b \left\langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}_0\bar{\sigma}} \right\rangle\right] \left[U_a \frac{\partial \left\langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \right\rangle}{\partial k}\bigg|_{(\omega_0,k_0)} - U_b \frac{\partial \left\langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \right\rangle}{\partial k}\bigg|_{(\omega_0,k_0)}\right] = 0, \tag{G.27}$$

cujas as duas soluções são,

$$U_a \left\langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}_0\bar{\sigma}} \right\rangle = U_b \left\langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}_0\bar{\sigma}} \right\rangle; \quad U_a \frac{\partial \left\langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \right\rangle}{\partial k}\bigg|_{(\omega_0,k_0)} = U_b \frac{\partial \left\langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \right\rangle}{\partial k}\bigg|_{(\omega_0,k_0)} \tag{G.28}$$

Utilizando (G.28), escrevemos (G.25) como

$$\frac{\partial^2}{\partial k^2}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\bigg|_{(\omega_0,k_0)} = -\frac{9}{2}a^2t^2 + 2U_a^2\left[\frac{\partial \left\langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \right\rangle}{\partial k}\bigg|_{(\omega_0,k_0)}\right]^2 \tag{G.29}$$

A última quantidade que resta a determinar para então podermos avaliar o determinante Hessiano é dada por,

$$\frac{\partial}{\partial k}\frac{\partial}{\partial \omega}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma\omega)\bigg|_{(\omega_0,k_0)} = -U_a \frac{\partial \left\langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \right\rangle}{\partial k}\bigg|_{(\omega_0,k_0)} - U_b \frac{\partial \left\langle \hat{n}_{b\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \right\rangle}{\partial k}\bigg|_{(\omega_0,k_0)}, \tag{G.30}$$

que pode ser reescrita, utilizando (G.28), como,

$$\frac{\partial}{\partial k}\frac{\partial}{\partial \omega}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\bigg|_{(\omega_0,k_0)} = -2U_a \frac{\partial \left\langle \hat{n}_{a\boldsymbol{k}\bar{\sigma}} \right\rangle}{\partial k}\bigg|_{(\omega_0,k_0)}. \tag{G.31}$$

Por fim, podemos avaliar o determinante,

$$detH_{ess}(k_0,\omega_0) = \frac{\partial^2}{\partial \omega^2}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\bigg|_{\omega=\omega_0}\frac{\partial^2}{\partial k^2}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\bigg|_{k=k_0} - \left[\frac{\partial}{\partial k}\frac{\partial}{\partial \omega}\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)\bigg|_{k=k_0}\right]^2, \tag{G.32}$$

$$detH_{ess}(k_0,\omega_0) = -9a^2t^2. \tag{G.33}$$

Uma vez que o parâmetro de rede a e o termo hopping t são grandezas positivas, concluímos que,

$$detH_{ess}(k_0,\omega_0) = -9a^2t^2 < 0, \tag{G.34}$$

portanto, segundo o critério (G.18), fica-se demonstrado que o ponto de Dirac e a energia $\omega_{\Lambda\boldsymbol{k}\sigma}$ no respectivo ponto, são as coordenadas (k_0,ω_0) de um ponto de sela da superfície $\Lambda_{3,\boldsymbol{k}\sigma}(\omega)$.

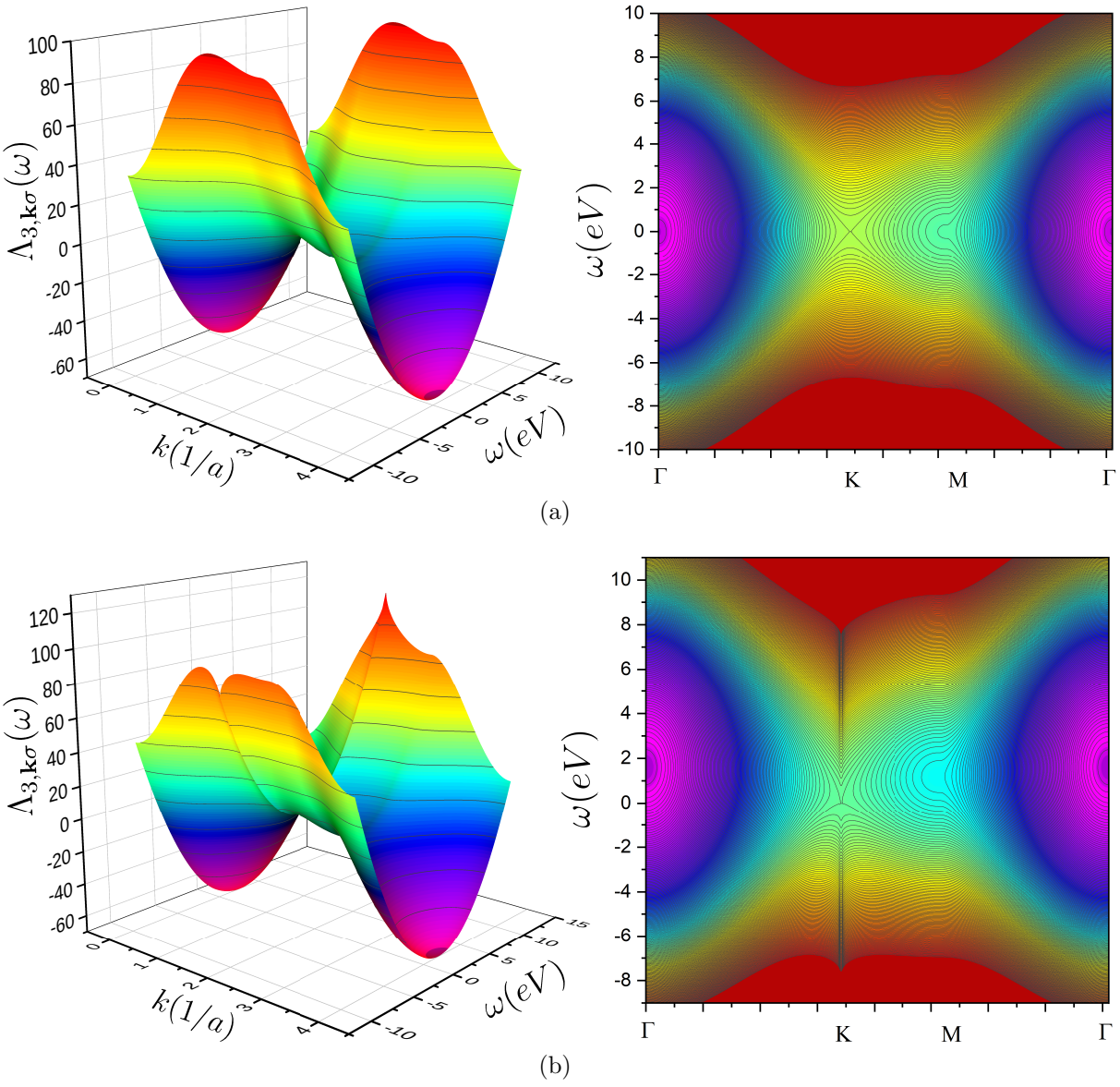
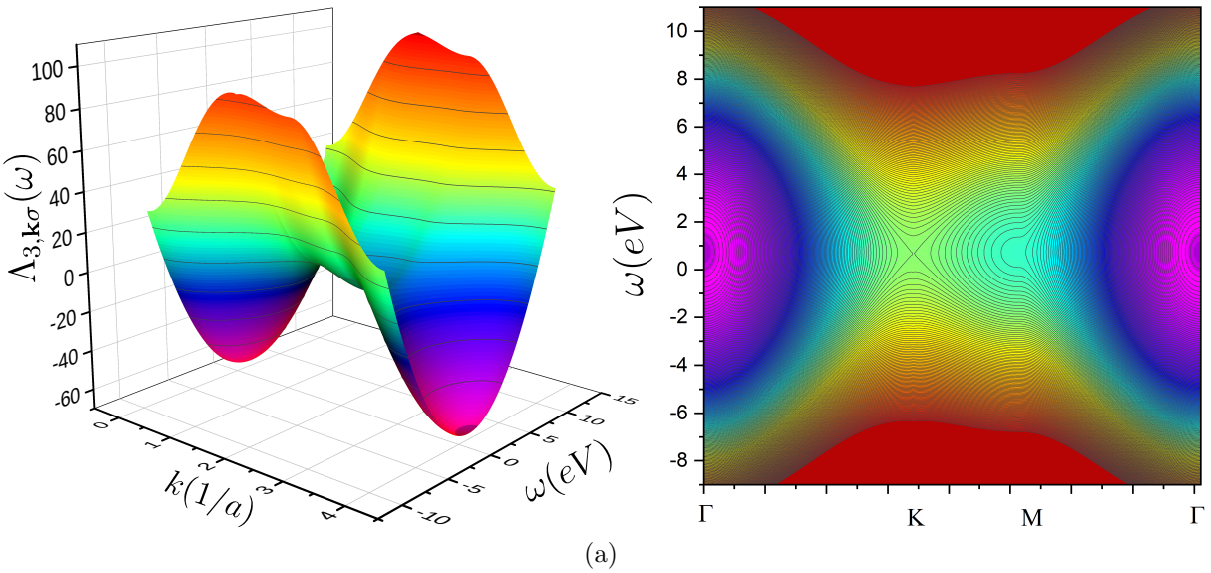
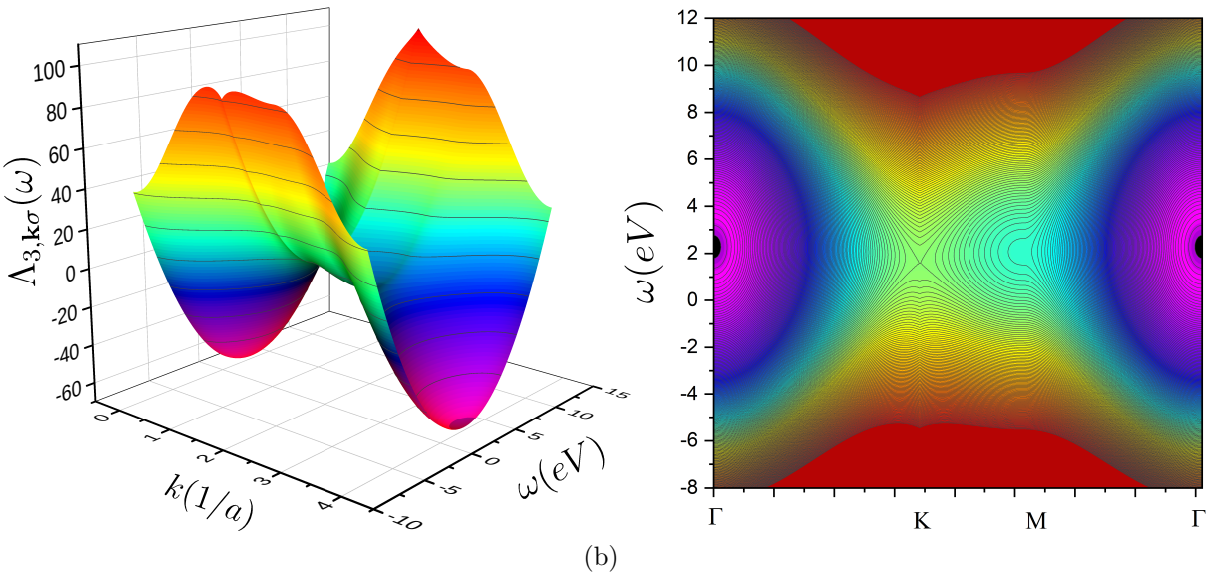


Figura G.1 - Superfície $\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$. Em a) e b) $U_a = 0$ e 8 eV respectivamente, com $U_b = 0$ eV. Adotou-se $t = 2,97$ eV.



(a)



(b)

Figura G.2 - Superfície $\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$. Em a) e b) $U_b = 1$ e 8 eV respectivamente, com $U_a = 2$ eV. Adotou-se $t = 2,97$ eV.

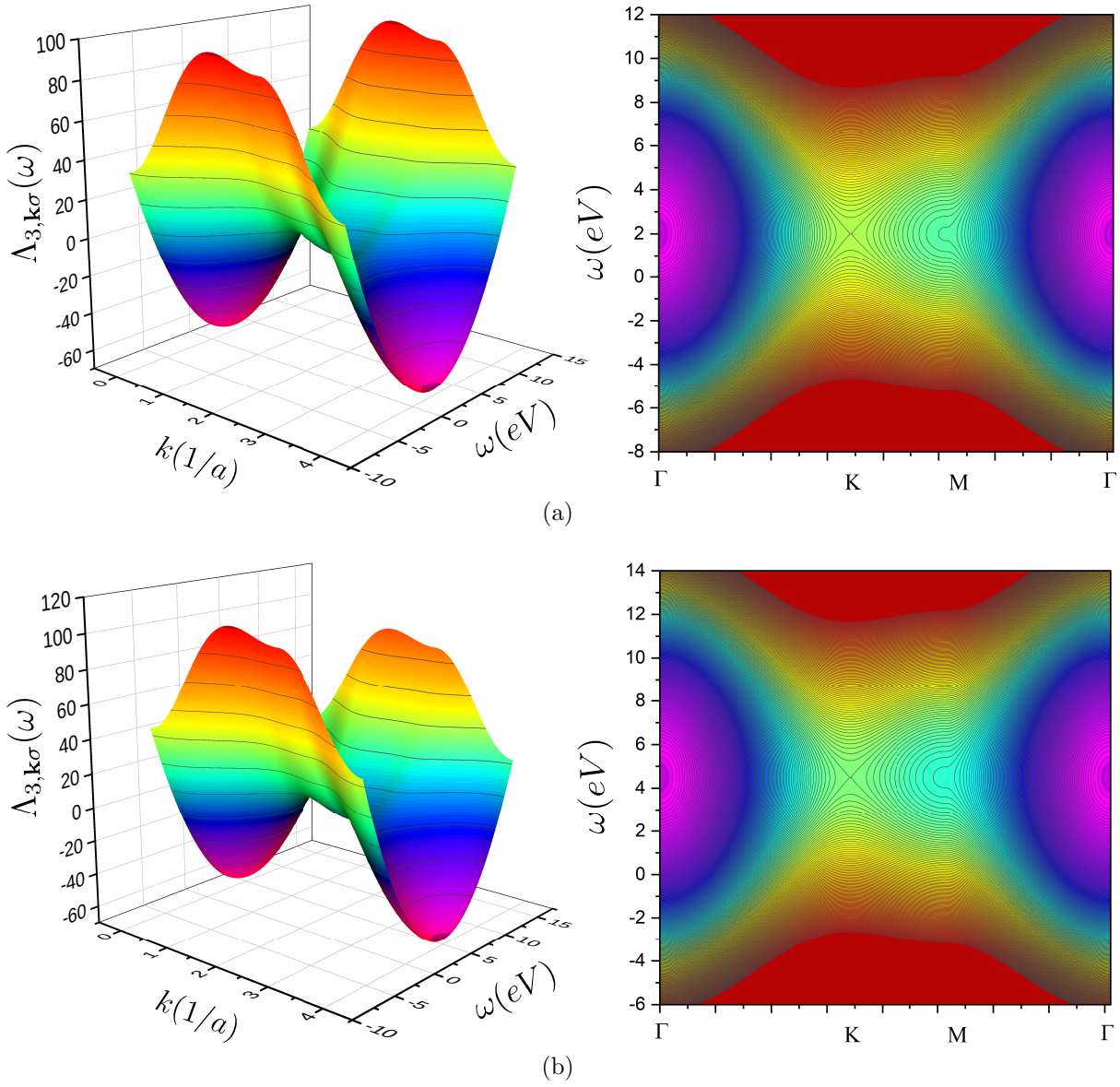
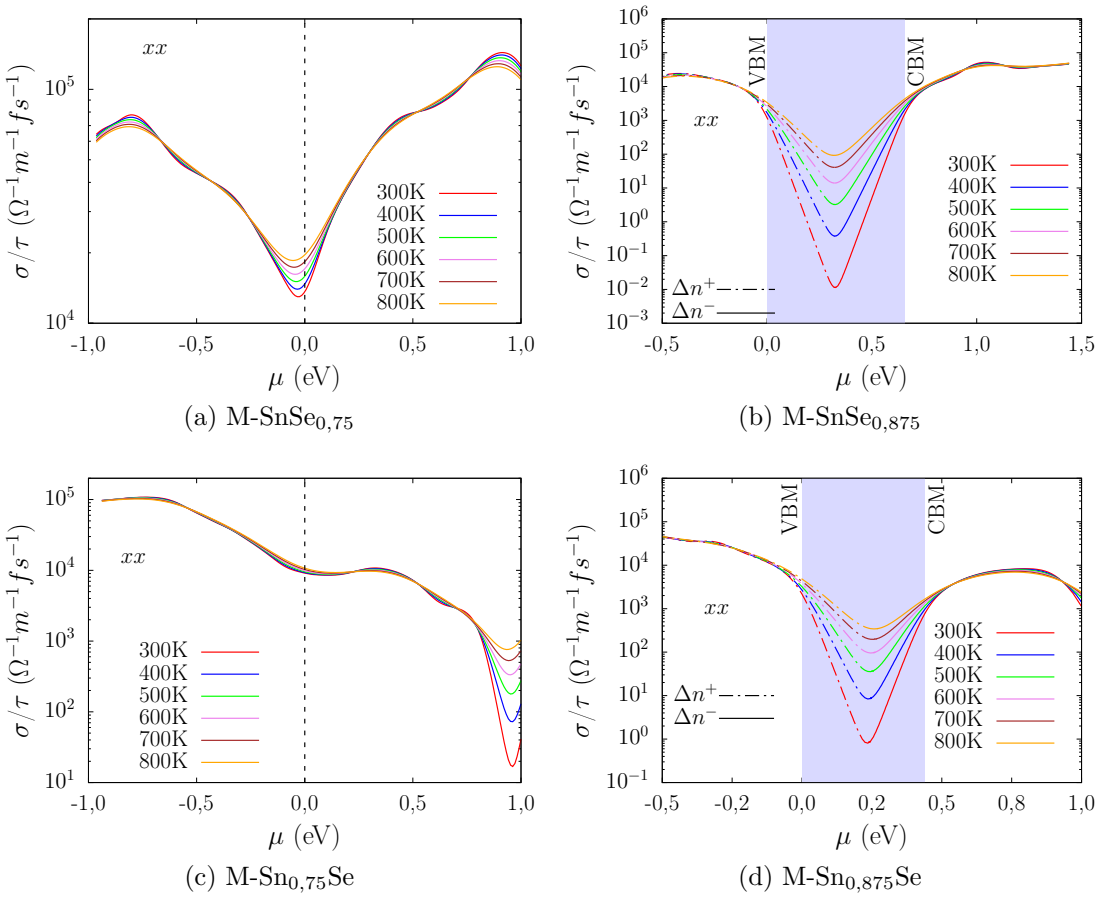


Figura G.3 - Superfície $\Lambda_3(\boldsymbol{k}\sigma,\omega)$. Em a) e b) $U_a = U_b = 4$ e 9 eV respectivamente. Adotou-se $t = 2,97$ eV.

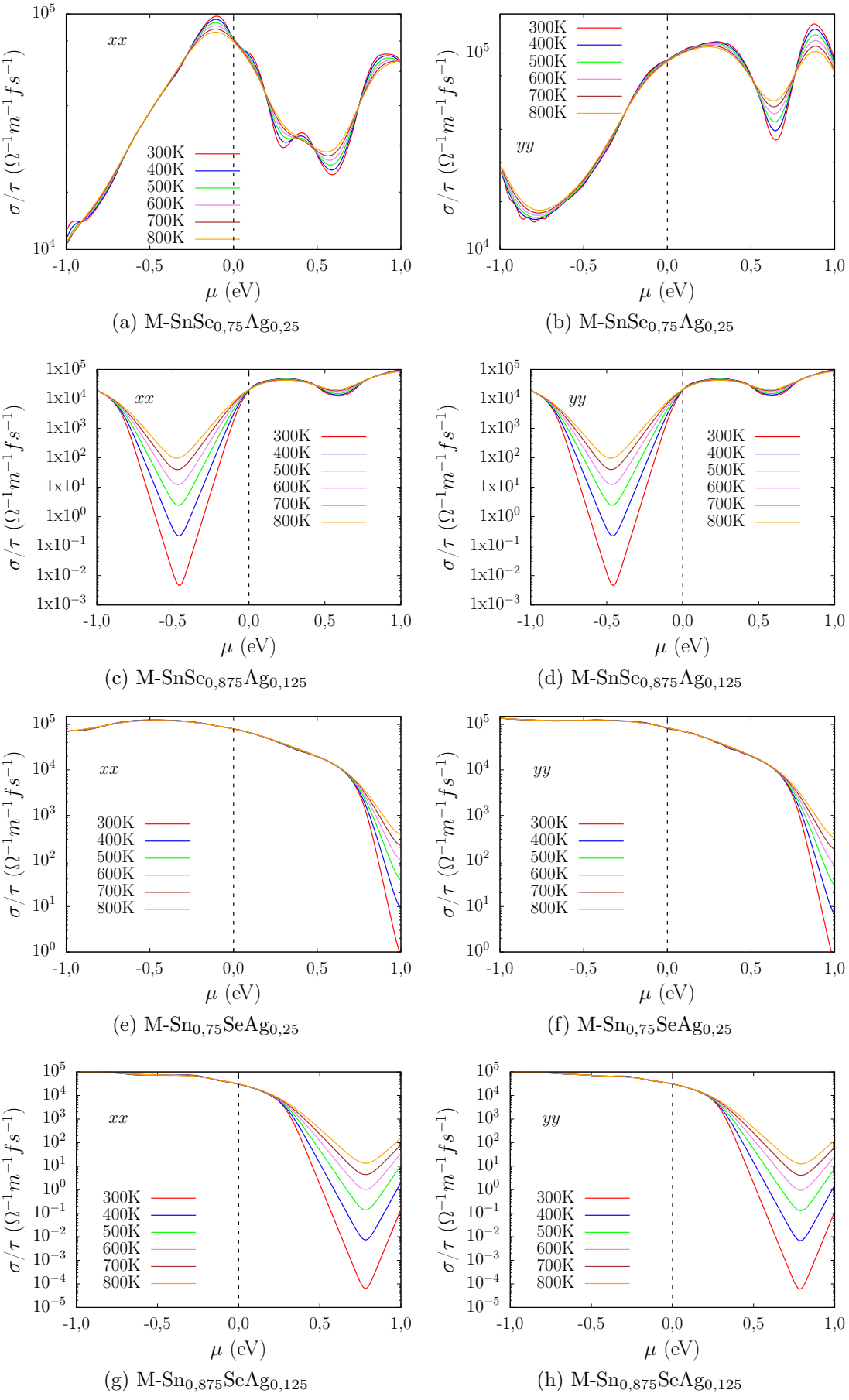
Gráficos adicionais $SnSe_{1-x}$, $Sn_{1-x}Se$, $SnSe_{1-x}Ag_x$, $Sn_{1-x}SeAg_x$



(a) M-$SnSe_{0,75}$ (b) M-$SnSe_{0,875}$

(c) M-$Sn_{0,75}Se$ (d) M-$Sn_{0,875}Se$

Figura H.1 - Componente tensorial xx da condutividade elétrica em função da temperatura e potencial químico para as monocamadas de $SnSe_{1-x}$ e $Sn_{1-x}Se$, na abordagem DFT+U. O valor do VBM e da energia de Fermi foi adotado como energia de referência e para as estruturas semicondutoras e metálicas, respectivamente.



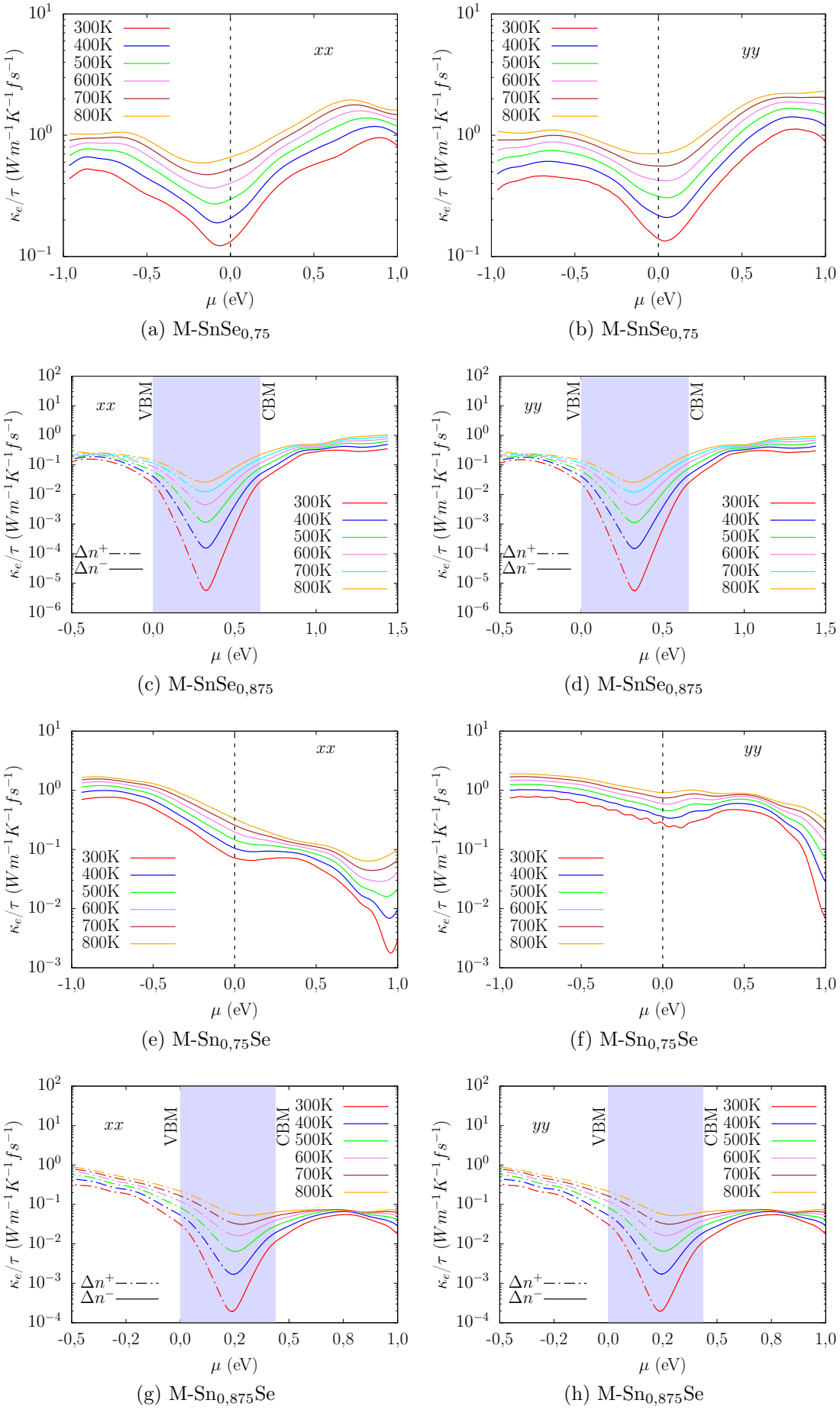
(a) M-$SnSe_{0,75}Ag_{0,25}$ (b) M-$SnSe_{0,75}Ag_{0,25}$

(c) M-$SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$ (d) M-$SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$

(e) M-$Sn_{0,75}SeAg_{0,25}$ (f) M-$Sn_{0,75}SeAg_{0,25}$

(g) M-$Sn_{0,875}SeAg_{0,125}$ (h) M-$Sn_{0,875}SeAg_{0,125}$

Figura H.2 - Componente tensorial $xx[yy]$ da condutividade elétrica em função da temperatura e potencial químico para as monocamadas de $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$, na abordagem DFT+U. A energia de Fermi foi usada como energia de referência.



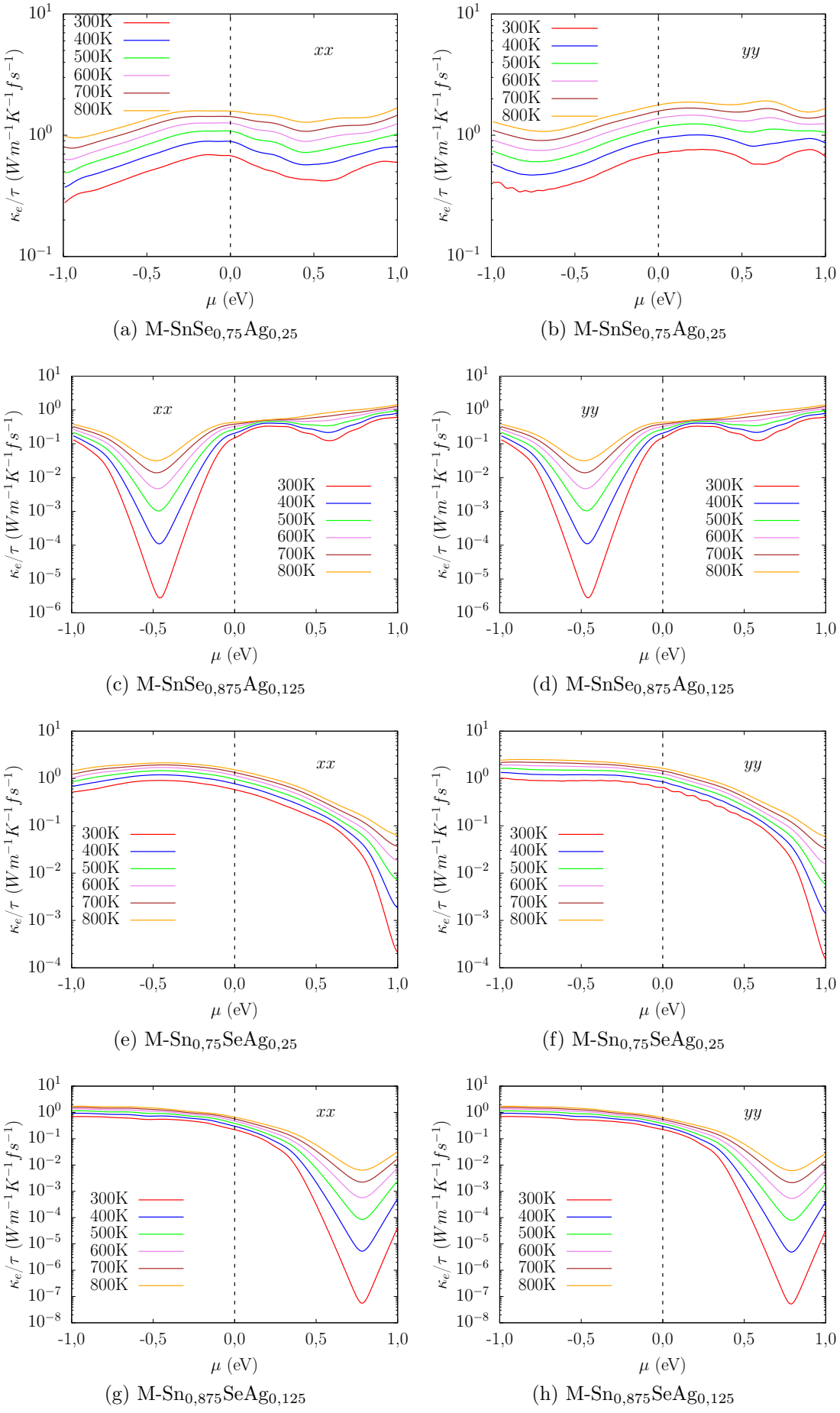
(a) M-$SnSe_{0,75}$ (b) M-$SnSe_{0,75}$

(c) M-$SnSe_{0,875}$ (d) M-$SnSe_{0,875}$

(e) M-$Sn_{0,75}Se$ (f) M-$Sn_{0,75}Se$

(g) M-$Sn_{0,875}Se$ (h) M-$Sn_{0,875}Se$

Figura H.3 - Componente tensorial $xx[yy]$ da condutividade térmica eletrônica em função da temperatura e potencial químico para as monocamadas de $SnSe_{1-x}$ e $Sn_{1-x}Se$, na abordagem DFT+U.



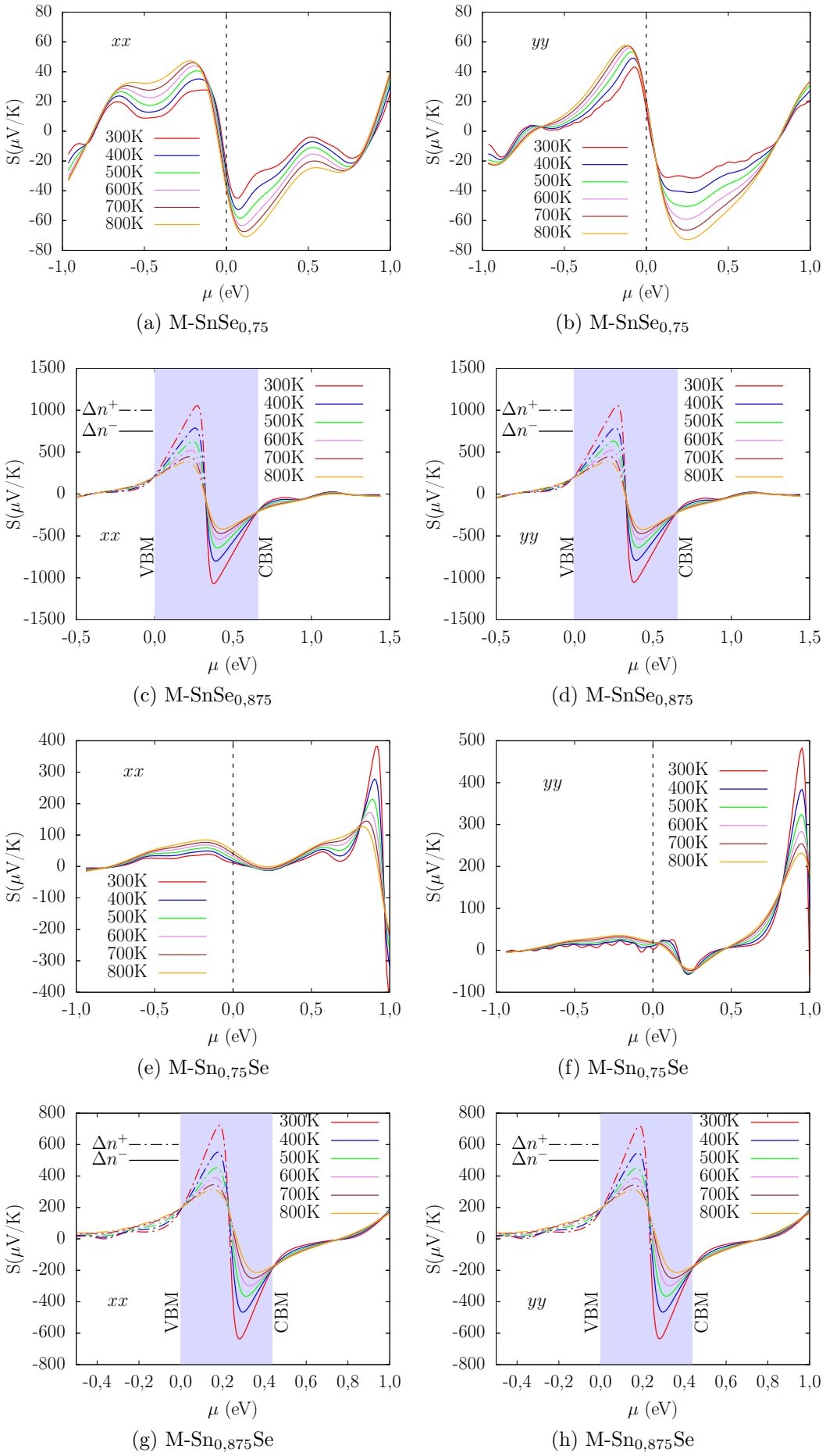
(a) M-$SnSe_{0,75}Ag_{0,25}$ (b) M-$SnSe_{0,75}Ag_{0,25}$

(c) M-$SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$ (d) M-$SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$

(e) M-$Sn_{0,75}SeAg_{0,25}$ (f) M-$Sn_{0,75}SeAg_{0,25}$

(g) M-$Sn_{0,875}SeAg_{0,125}$ (h) M-$Sn_{0,875}SeAg_{0,125}$

Figura H.4 - Componente tensorial $xx[yy]$ da condutividade térmica eletrônica em função da temperatura e potencial químico para as monocamadas de $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$, na abordagem DFT+U.



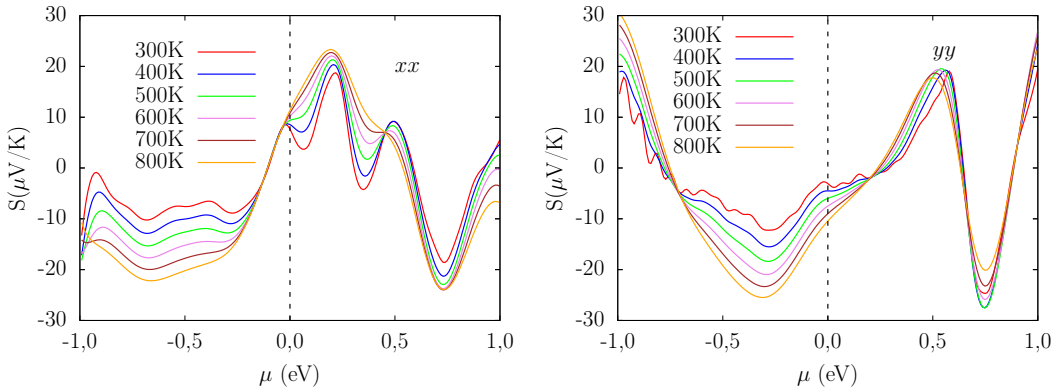
(a) M-$SnSe_{0,75}$ (b) M-$SnSe_{0,75}$

(c) M-$SnSe_{0,875}$ (d) M-$SnSe_{0,875}$

(e) M-$Sn_{0,75}Se$ (f) M-$Sn_{0,75}Se$

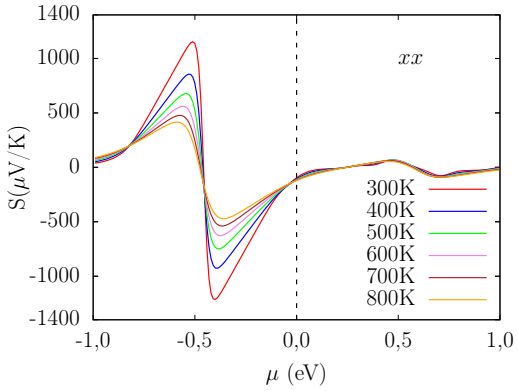
(g) M-$Sn_{0,875}Se$ (h) M-$Sn_{0,875}Se$

Figura H.5 - Componente tensorial $xx[yy]$ do coeficiente de Seebeck em função da temperatura e potencial químico para as monocamadas de $SnSe_{1-x}$ e $Sn_{1-x}Se$, na abordagem DFT+U.

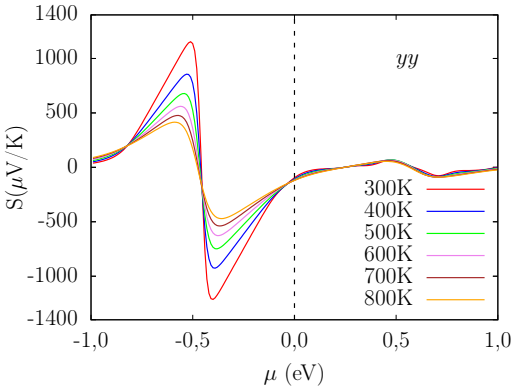


(a) M-$SnSe_{0,75}Ag_{0,25}$

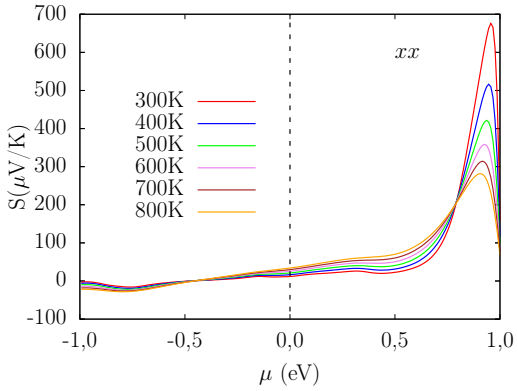
(b) M-$SnSe_{0,75}Ag_{0,25}$



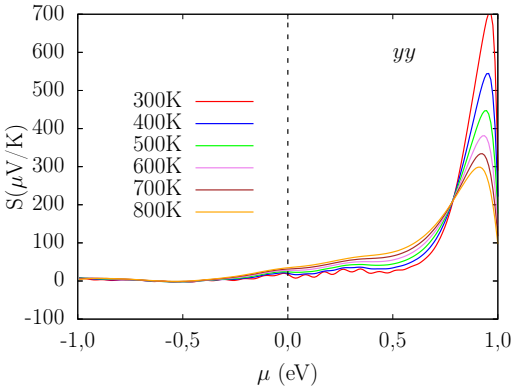
(c) M-$SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$



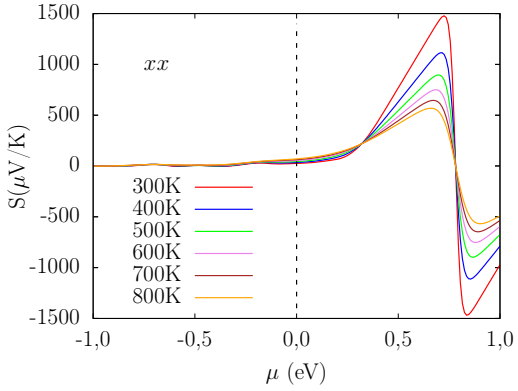
(d) M-$SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$



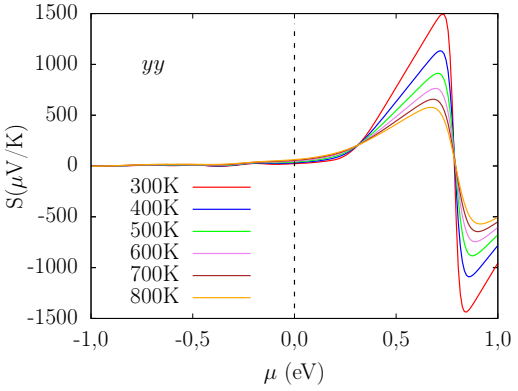
(e) M-$Sn_{0,75}SeAg_{0,25}$



(f) M-$Sn_{0,75}SeAg_{0,25}$

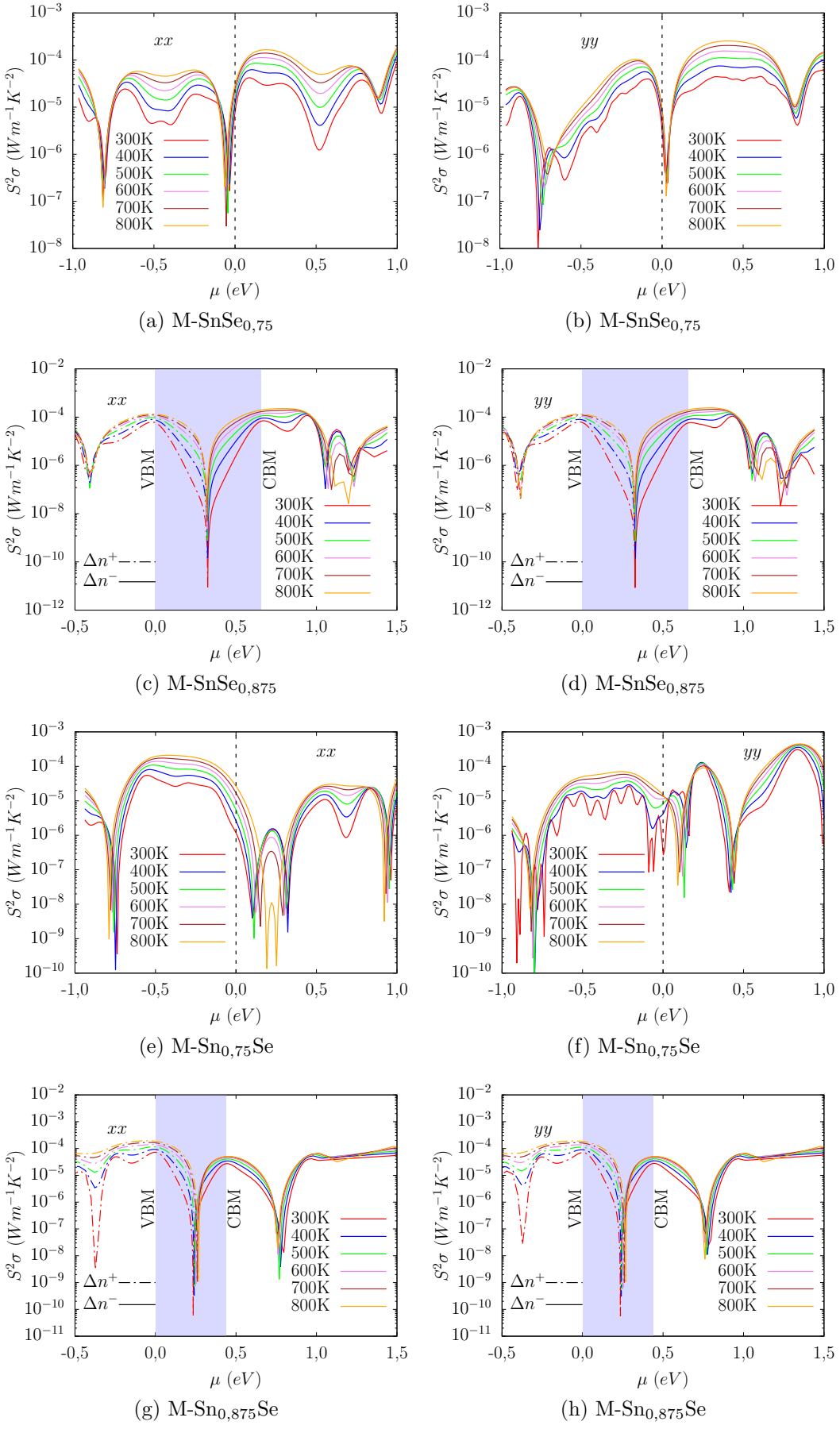


(g) M-$Sn_{0,875}SeAg_{0,125}$



(h) M-$Sn_{0,875}SeAg_{0,125}$

Figura H.6 - Componente tensorial $xx[yy]$ do coeficiente de Seebeck em função da temperatura e potencial químico para as monocamadas de $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$, na abordagem DFT+U.



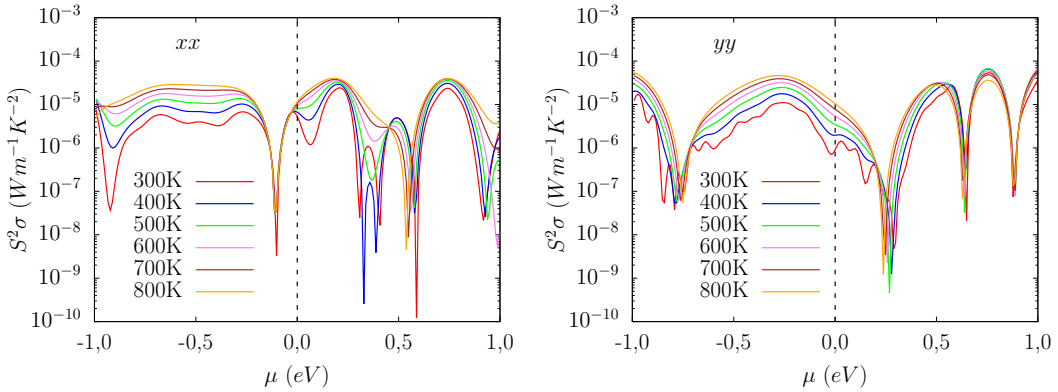
(a) M-$SnSe_{0,75}$ (b) M-$SnSe_{0,75}$

(c) M-$SnSe_{0,875}$ (d) M-$SnSe_{0,875}$

(e) M-$Sn_{0,75}Se$ (f) M-$Sn_{0,75}Se$

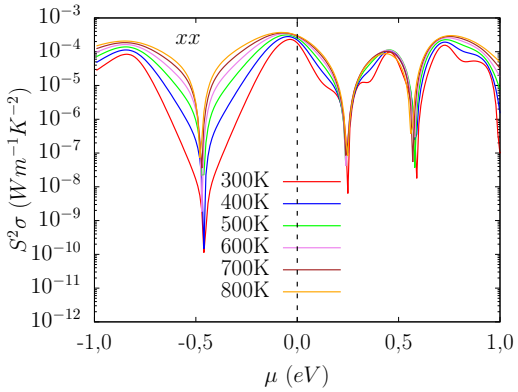
(g) M-$Sn_{0,875}Se$ (h) M-$Sn_{0,875}Se$

Figura H.7 - Componente tensorial $xx[yy]$ do fator de potência em função da temperatura e potencial químico para as monocamadas de $SnSe_{1-x}$ e $Sn_{1-x}Se$, na abordagem DFT+U.

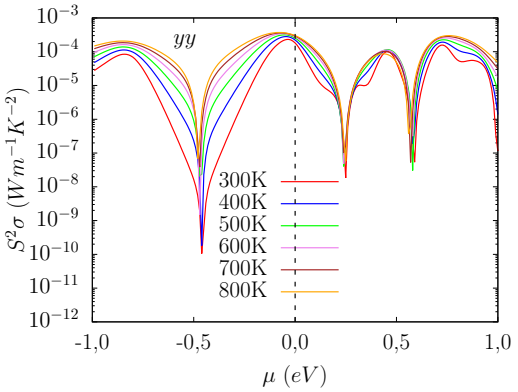


(a) M-$SnSe_{0,75}Ag_{0,25}$

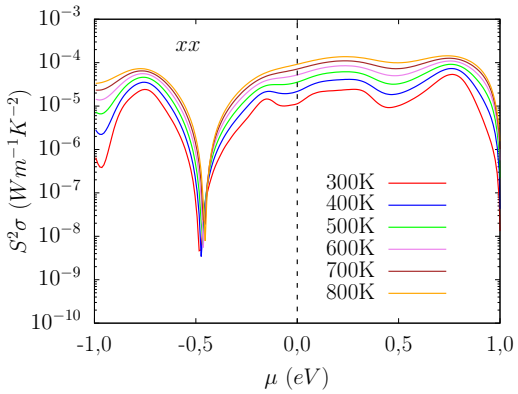
(b) M-$SnSe_{0,75}Ag_{0,25}$



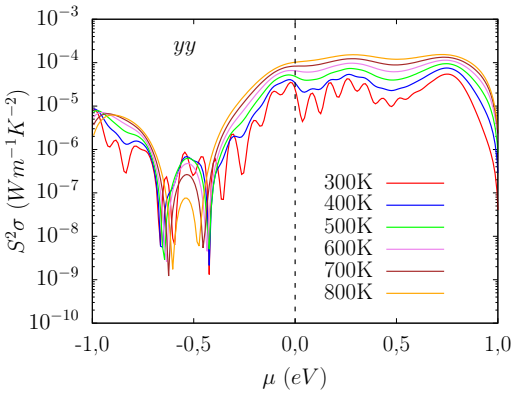
(c) M-$SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$



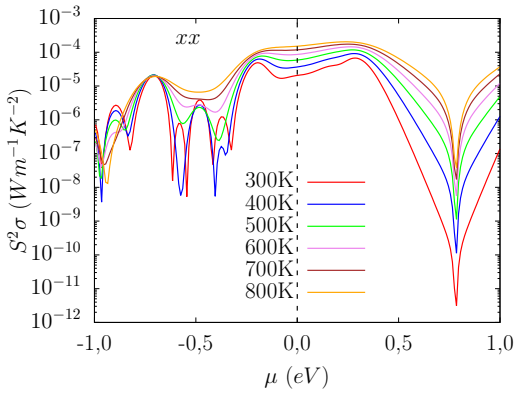
(d) M-$SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$



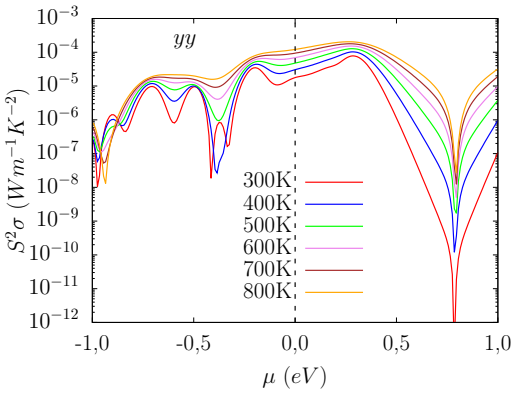
(e) M-$Sn_{0,75}SeAg_{0,25}$



(f) M-$Sn_{0,75}SeAg_{0,25}$

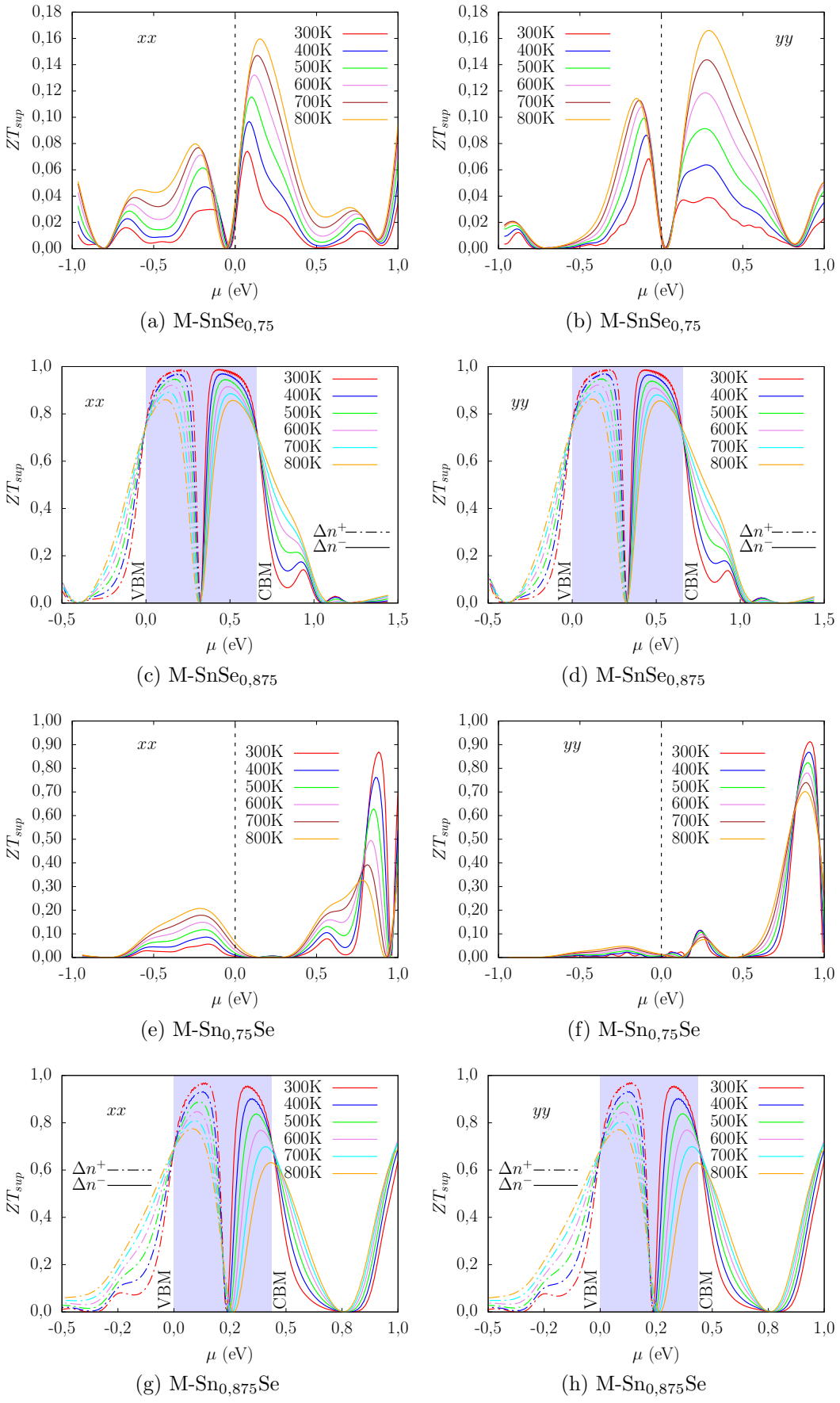


(g) M-$Sn_{0,875}SeAg_{0,125}$



(h) M-$Sn_{0,875}SeAg_{0,125}$

Figura H.8 - Componente tensorial $xx[yy]$ do fator de potência em função da temperatura e potencial químico para as monocamadas de $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$, na abordagem DFT+U.



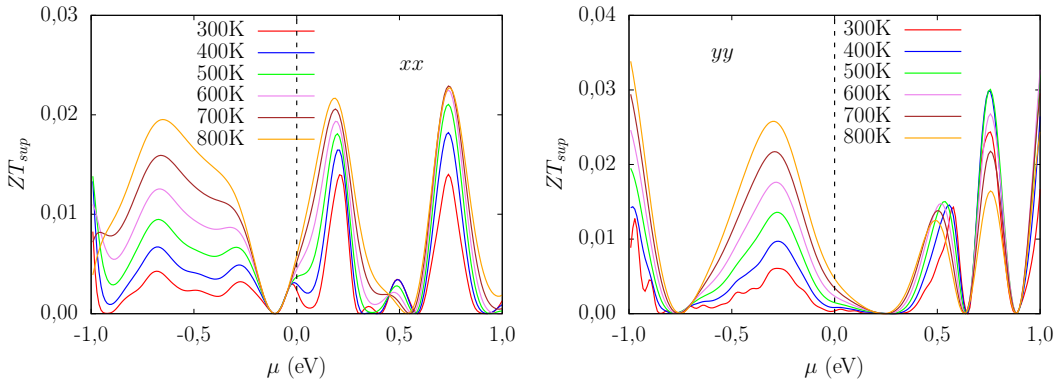
(a) M-$SnSe_{0,75}$ (b) M-$SnSe_{0,75}$

(c) M-$SnSe_{0,875}$ (d) M-$SnSe_{0,875}$

(e) M-$Sn_{0,75}Se$ (f) M-$Sn_{0,75}Se$

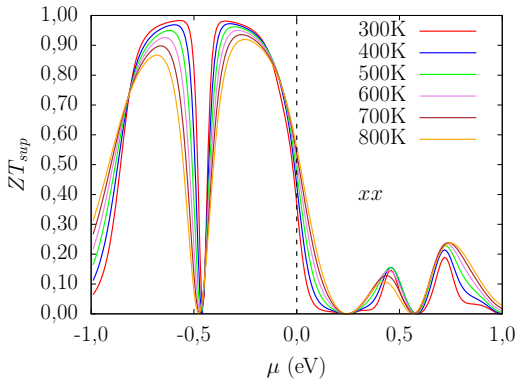
(g) M-$Sn_{0,875}Se$ (h) M-$Sn_{0,875}Se$

Figura H.9 - Componente tensorial $xx[yy]$ da figura de mérito em função da temperatura e potencial químico para as monocamadas de $SnSe_{1-x}$ e $Sn_{1-x}Se$, na abordagem DFT+U.

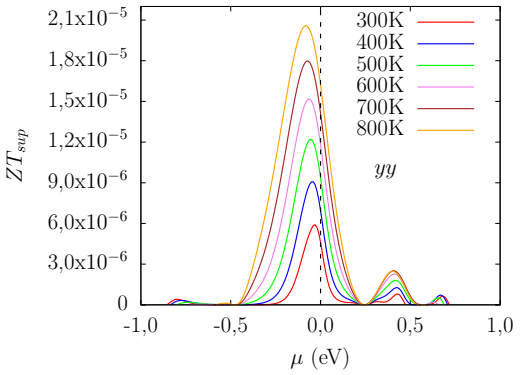


(a) M-$SnSe_{0,75}Ag_{0,25}$

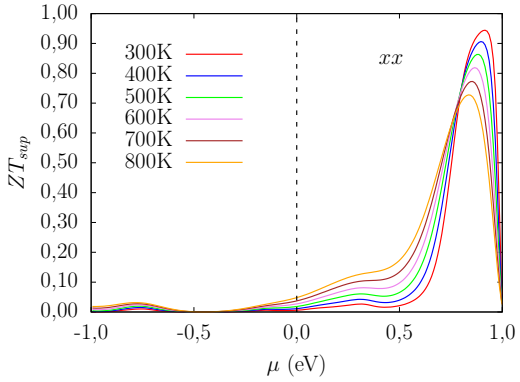
(b) M-$SnSe_{0,75}Ag_{0,25}$



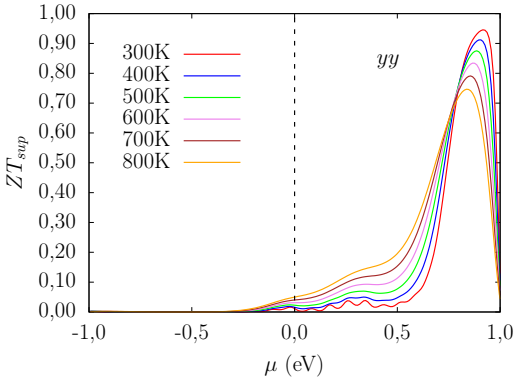
(c) M-$SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$



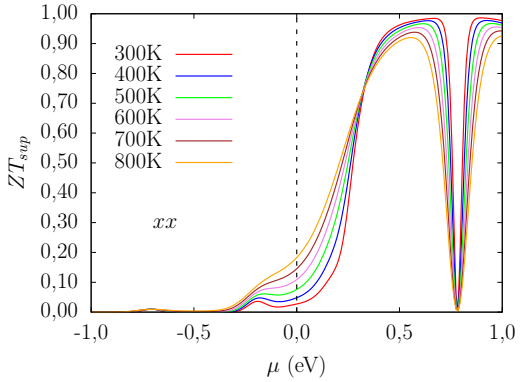
(d) M-$SnSe_{0,875}Ag_{0,125}$



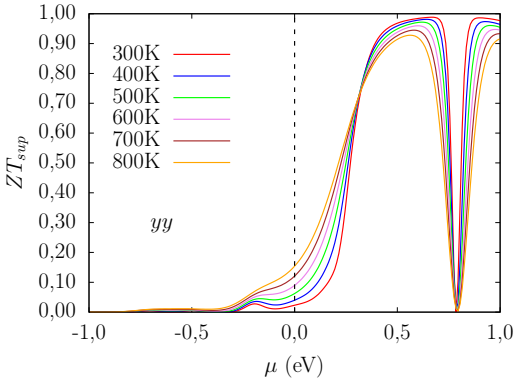
(e) M-$Sn_{0,75}SeAg_{0,25}$



(f) M-$Sn_{0,75}SeAg_{0,25}$



(g) M-$Sn_{0,875}SeAg_{0,125}$



(h) M-$Sn_{0,875}SeAg_{0,125}$

Figura H.10 - Componente tensorial $xx[yy]$ da figura de mérito em função da temperatura e potencial químico para as monocamadas de $SnSe_{1-x}Ag_x$ e $Sn_{1-x}SeAg_x$, na abordagem DFT+U.

Gráficos adicionais ZnX (X = O, S, Se, Te)

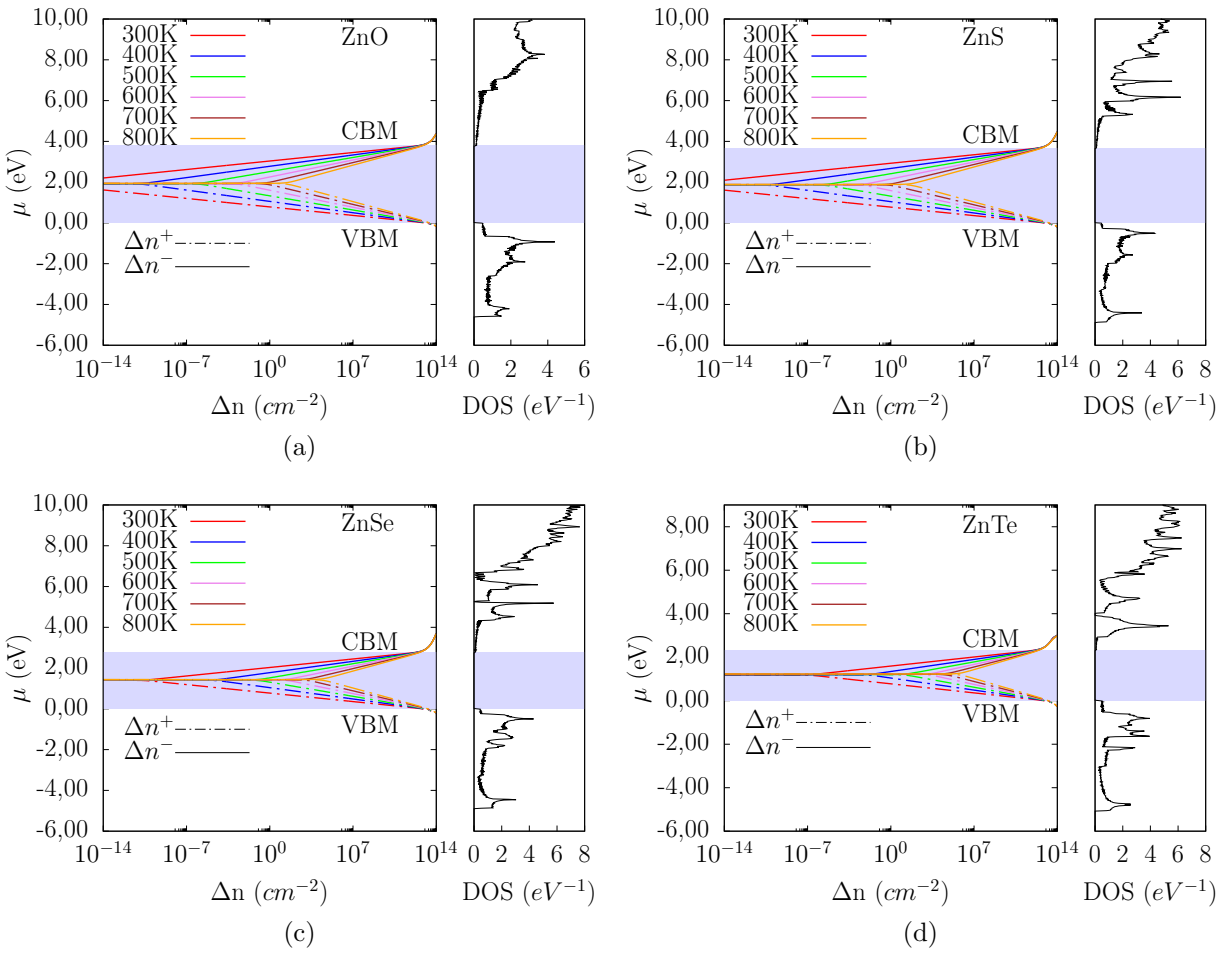


Figura I.1 - Potencial quimico em função da temperatura e concentração de portadores.

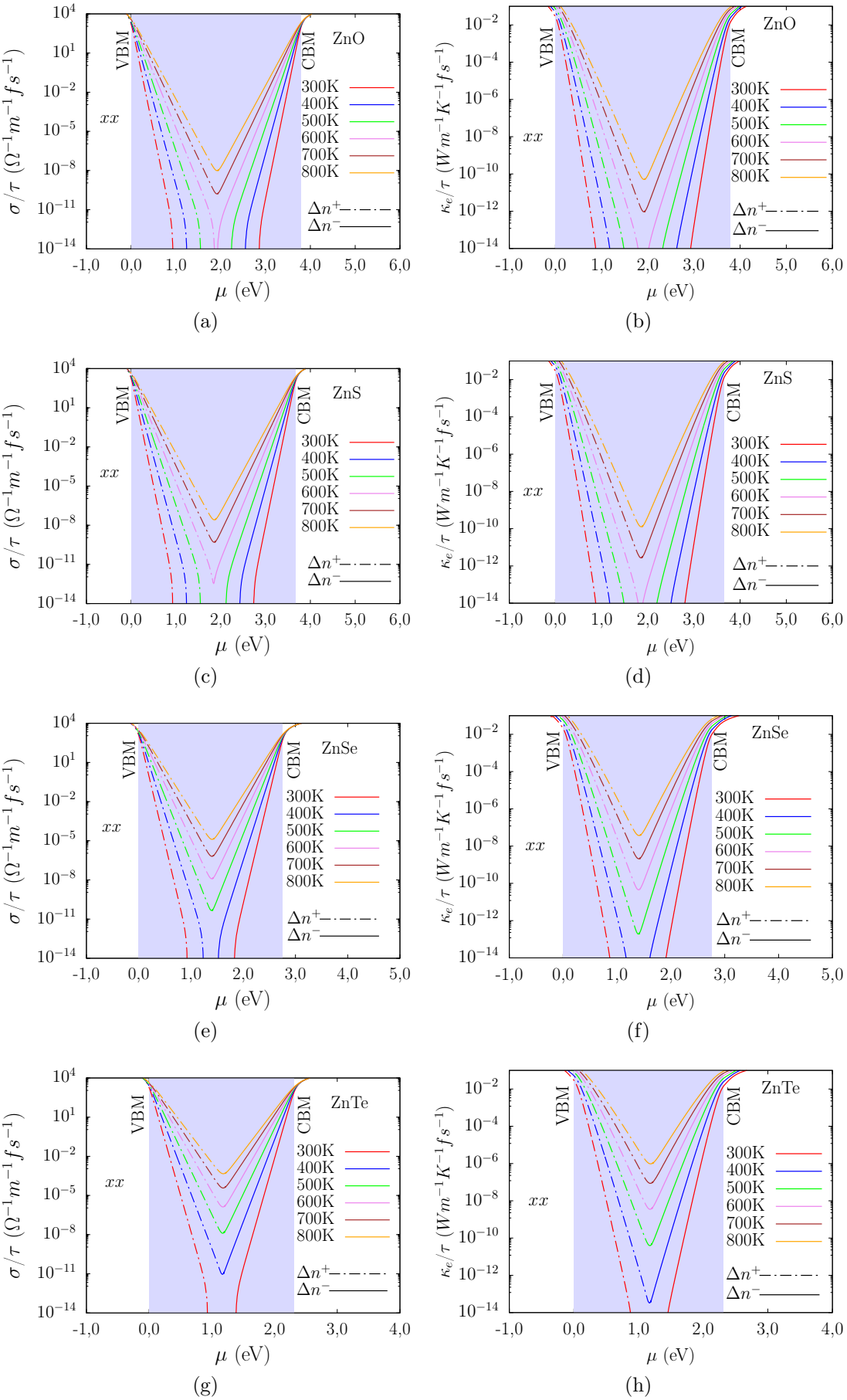


Figura I.2 - Condutividade elétrica (coluna da esquerda) e Condutividade térmica eletrônica (coluna da direita) em função do potencial químico e temperatura.

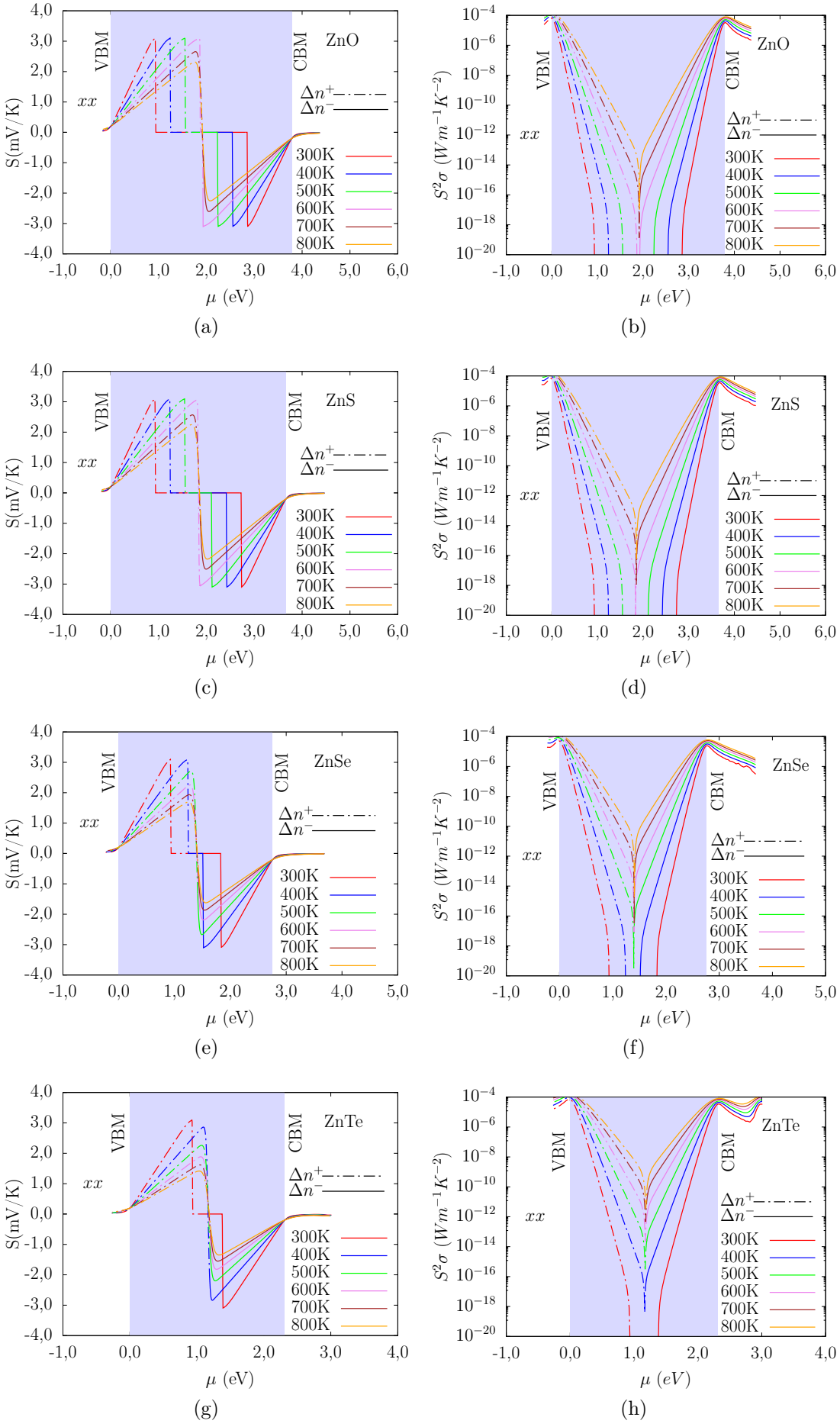


Figura I.3 - Coeficiente de Seebeck (coluna da esquerda) e Fator de potência (coluna da direita) em função do potencial químico e temperatura.

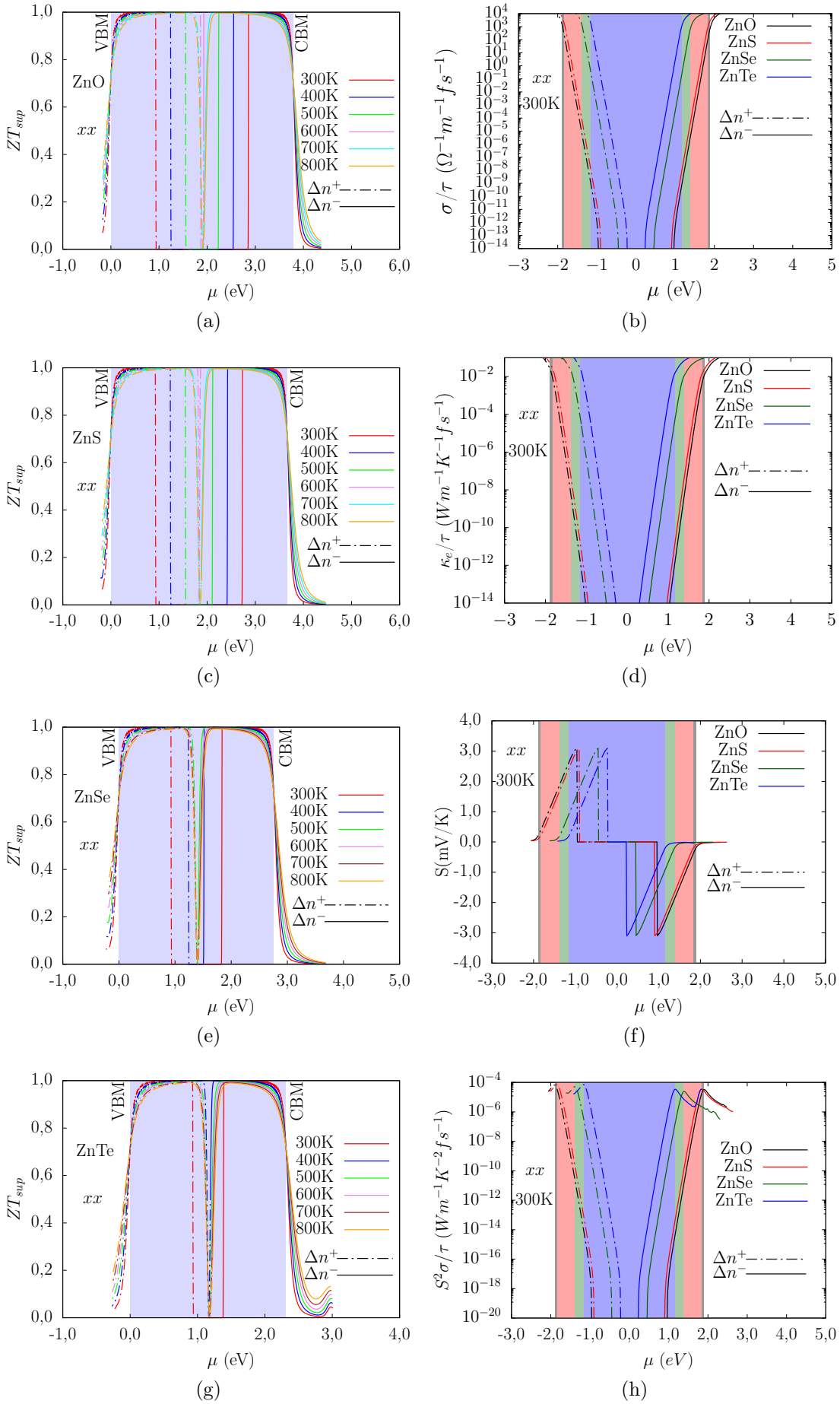


Figura I.4 - Figura de mérito em função do potencial químico e temperatura (coluna da esquerda) e condutividade elétrica, térmica eletrônica, coeficiente de Seebeck e fator de potência (coluna da direita) em função do potencial químico à 300K.

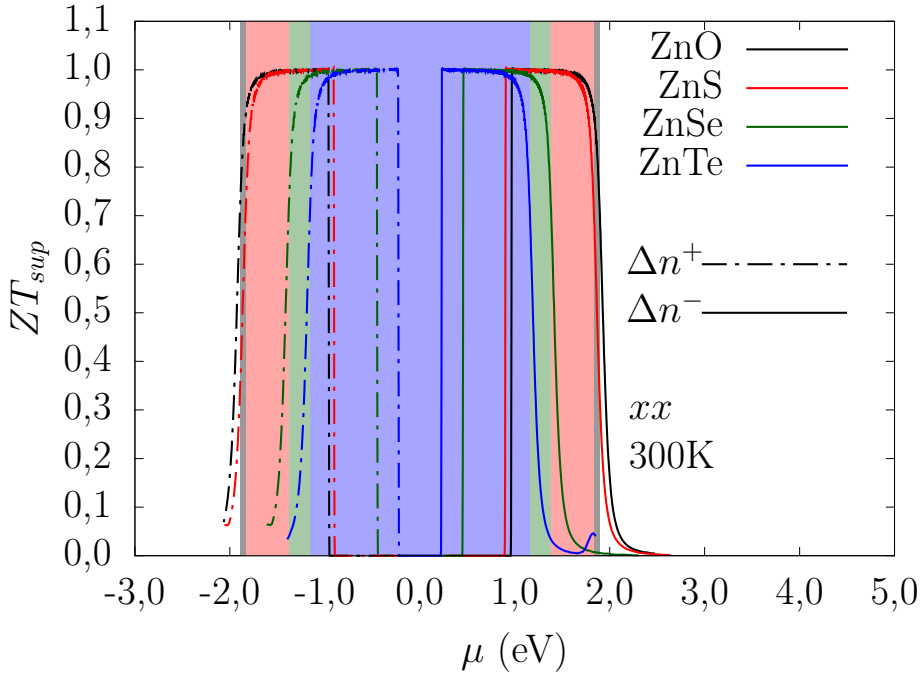


Figura I.5 - Figura de mérito em função do potencial químico à 300K para o ZnX (X = O, S, Se, Te).