



Universidade de Brasília

Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Ciência da Computação

**Algoritmo de geração de nanoestruturas
bidimensionais com simetrias P_3 e P_4 via precursores
moleculares**

Átila Araújo Lobo

Monografia apresentada como requisito parcial
para conclusão do Curso de Engenharia da Computação

Orientador

Prof. Dr. Marcelo Lopes Pereira Júnior

Brasília
2025



Algoritmo de geração de nanoestruturas
bidimensionais com simetrias P_3 e P_4 via precursores
moleculares

Átila Araújo Lobo

Prof. Dr. Marcelo Lopes Pereira Júnior (Orientador)
ENE/UnB

Prof. Dr. João Yoshiyuki ishihara Dr. Djardiel da Silva Gomes
ENE IFGW/Unicamp

Prof. Dr. Guilherme N. Ramos
Coordenadora do Curso de Engenharia da Computação

Brasília, 31 de Março de 2025

Dedicatória

Gostaria de dedicar aos meus pais Eliézer e Cinara Lobo pelo suporte ao longo do que parece se tratar de uma primeira jornada.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer meu orientador Marcelo Lopes por me dar essa oportunidade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), por meio do Acesso ao Portal de Periódicos.

Resumo

Materiais bidimensionais podem aprimorar o desempenho de transistores, viabilizar a criação de lasers e dispositivos emissores de luz assim como desenvolvimento de moduladores de fase, matrizes de fase, *switches* ópticos, controle de intensidade luminosa em células solares e moduladores de eletroabsorção. Considerando a importância de tais materiais, este trabalho de conclusão de curso demonstra um novo algoritmo para geração de estruturas periódicas de materiais bidimensionais a partir de um precursor também chamado *linker* junto a pontos de conexão. A escolha do grupo de simetria da estrutura periódica que pode ser P_3 ou P_4 assim como o tipo de otimização e cálculo de estrutura de bandas é feita pelo usuário. O cálculo de otimização e estrutura de bandas é feito com auxílio da ferramenta GPAW.

Palavras-chave: Materiais bidimensionais, alótropos de carbono, Geração automatizada de estruturas

Abstract

Two-dimensional materials can enhance transistor performance, enable the creation of lasers and light-emitting devices, as well as the development of phase modulators, phase arrays, optical switches, light intensity control in solar cells, and electro-absorption modulators. Given the importance of such materials, this undergraduate thesis presents a new algorithm for generating periodic structures of two-dimensional materials from a precursor, also called a linker, along with connection points. The choice of the symmetry group of the periodic structure (either P_3 or P_4), as well as the type of optimization and band structure calculation, is determined by the user. The optimization and band structure calculations are performed using the GPAW tool.

Keywords: Two-dimensional materials, carbon allotropes, automated structure

Sumário

1	Introdução	1
2	Trabalhos relacionados	3
3	Fundamentação teórica	5
3.1	Teoria de grupos	5
3.2	Grupo de simetria	7
3.3	Equação de Schrödinger	9
3.4	Zona de Brillouin	10
3.5	Teoria do funcional de densidade	11
3.6	Descida de gradiente	13
3.7	Método de Newton	14
3.8	BFGS	15
4	Algoritmo	17
4.1	Dimensões da célula unitária P_3	17
4.2	Dimensões da célula unitária P_4	21
4.3	Alinhamento do <i>linker</i> ao eixo x	23
4.4	Geração de estruturas de simetria P_3 e P_4	27
4.5	Algoritmo de otimização	29
4.6	Estrutura de bandas	29
5	Resultados	31
6	Conclusão	43
	Referências	49

Lista de Figuras

3.1	Representação do grupo de simetrias de um quadrado correspondendo a D_4 com retas representando o eixo de reflexão. Imagem extraída de [29].	6
3.2	Super Célula do grafeno em que pontos cinzas representam os átomos de carbono.	9
4.1	Exemplo de uma estrutura gerada (direita) a partir de um <i>linker</i> (esquerda)	18
4.2	Geometria da célula unitária de uma estrutura P_3 gerada pelo algoritmo. Segmentos pretos como HK representam os <i>linkers</i> . Segmentos azuis como AD representam a célula unitária. Segmentos vermelhos como FG representam espaços vazios necessários para manter os <i>linkers</i> a uma certa distância. Segmentos verdes como HF representam a ligação simples formada por dois pontos de conexão distintos de <i>linkers</i>	18
4.3	Exemplo de uma estrutura gerada (direita) a partir de um <i>linker</i> (esquerda)	21
4.4	Geometria da célula unitária de uma estrutura P_3 gerada pelo algoritmo. Segmentos pretos como EI representam os <i>linkers</i> . Segmentos azuis como AD representam a célula unitária. Segmentos vermelhos como IM representam espaços vazios necessários para manter os <i>linkers</i> a uma determinada distância. Segmentos verdes como IL representam a ligação simples formada por dois pontos de conexão distintos de <i>linkers</i>	22
5.1	Comparação entre o resultado obtido pelo algoritmo desenvolvido (a) com o que foi reportado na literatura (b) em [4] ao longo do caminho de integração $\Gamma \rightarrow K \rightarrow M \rightarrow \Gamma$	32
5.2	Linkers utilizados pelo algoritmo.	33
5.3	Aplicação do algoritmo para gerar uma célula unitária com simetria P_3 , utilizando o <i>linker</i> (A). A estrutura resultante apresenta 1,54 Å de distância entre pontos de conexão de <i>linkers</i> distintos. Esta figura já foi apresentada na Seção 4.1, Figura 4.1, para fins de ilustração do método, e é reutilizada aqui para análise dos resultados obtidos.	34

5.4	Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_3 para o <i>linker</i> (B) em que foi obtido 1.54Å de distância entre pontos de conexão de <i>linkers</i> distintos	34
5.5	Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_3 para o <i>linker</i> (C) em que foi obtido 1.54Å de distância entre pontos de conexão de <i>linkers</i> distintos	35
5.6	Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_3 para o <i>linker</i> (D) em que foi obtido 1.54Å de distância entre pontos de conexão de <i>linkers</i> distintos	35
5.7	Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_3 para o <i>linker</i> (E) em que foi obtido 1.54Å de distância entre pontos de conexão de <i>linkers</i> distintos	36
5.8	Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_3 para o <i>linker</i> (F) em que foi obtido 1.54Å de distância entre pontos de conexão de <i>linkers</i> distintos	36
5.9	Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_3 para o <i>linker</i> (G) em que foi obtido 1.54Å de distância entre pontos de conexão de <i>linkers</i> distintos	37
5.10	Aplicação do algoritmo para gerar uma célula unitária com simetria P_4 , utilizando o <i>linker</i> (A). A estrutura resultante apresenta 1,54 Å de distância entre pontos de conexão de <i>linkers</i> distintos. Esta figura já foi apresentada na Seção 4.2, Figura 4.3, para fins de ilustração do método, e é reutilizada aqui para análise dos resultados obtidos.	37
5.11	Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_4 para o <i>linker</i> (B) em que foi obtido 1.54Å de distância entre pontos de conexão de <i>linkers</i> distintos	38
5.12	Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_4 para o <i>linker</i> (C) em que foi obtido 1.54Å de distância entre pontos de conexão de <i>linkers</i> distintos	38
5.13	Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_4 para o <i>linker</i> (D) em que foi obtido 1.54Å de distância entre pontos de conexão de <i>linkers</i> distintos	39
5.14	Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_4 para o <i>linker</i> (E) em que foi obtido 1.54Å de distância entre pontos de conexão de <i>linkers</i> distintos	39

5.15	Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_4 para o <i>linker</i> (F) em que foi obtido $1.54\text{\AA}$ de distância entre pontos de conexão de <i>linkers</i> distintos	40
5.16	Imagem do alótropo de carbono encontrado em [3] correspondente a molécula gerada pelo algoritmo desenvolvido representada na figura 5.7.	40
5.17	Imagem (A) representa a estrutura de bandas obtidas pelo algoritmo desenvolvido usando GPAW com funcional PBE pelo caminho $\Gamma \rightarrow K \rightarrow M \rightarrow \Gamma$. Imagem (B) representa estrutura de bandas eletrônica pelos funcionais em HSE06 (vermelho) e PBE (azul) obtida em [3] ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow K \rightarrow K' \rightarrow \Gamma$	41
5.18	A estrutura correspondendo a figura 5.9 após otimização	42

Capítulo 1

Introdução

É necessário entender que compostos bidimensionais são de interesse da indústria devido a variedade de aplicações como propriedades eletro-ópticas assim como bandgap ajustáveis, logo vão muito além de mera curiosidade acadêmica.

Em 1947, foram previstas por P. R. Wallace [33] as propriedades eletrônicas de uma rede hexagonal de carbono derivada do grafite, que mais tarde receberia o nome de grafeno. Em 2004, foi realizada pela primeira vez em laboratório a síntese desse nanomaterial, como demonstrado por A. Geim e K. Novoselov [24]. Desde então, os materiais bidimensionais deixaram de ser objetos teóricos e mera curiosidade acadêmica, passando a despertar o interesse da indústria devido a propriedades como elevada condutividade elétrica [21], resistência mecânica e versatilidade [22], que possibilitam aplicações em dispositivos eletrônicos, sensores e até mesmo na medicina [27].

Apesar da síntese do grafeno ter sido uma marco do início de um novo paradigma, sua estrutura periódica era relativamente simples. Teoricamente há uma infinidade de estruturas bidimensionais de maior complexidade que devem ser estudadas. Devido a frequência com que os processadores atuais são capazes de operar, é de extrema importância o desenvolvimento de ferramentas computacionais que auxiliem no entendimento das propriedades de estruturas bidimensionais.

Estruturas cristalinas possuem o chamado grupo de simetria, que no caso se trata do conjunto de transformações rígidas (translação, rotação e reflexão) que mantém fixas as coordenadas atômicas da estrutura. O grupo de simetria pode simplificar a codificação de estruturas, facilitando a geração de estruturas relativamente complexas e por causa disso, talvez até mesmo inusitadas na literatura.

Neste trabalho de conclusão de curso foi desenvolvido um novo algoritmo para gerar estruturas periódicas de simetria P_3 ou P_4 a partir de um precursor ou *linker* e pontos de conexão fornecido pelo usuário.

Além de gerar a célula unitária, o algoritmo é capaz de realizar uma otimização estrutural seguido de cálculo da estrutura de bandas utilizando a biblioteca de método de onda aumentada projetada baseado em rede (GPAW, do inglês *grid based projected augmented wave method*) [25, 26] do python.

Capítulo 2

Trabalhos relacionados

Como feito por Burczyński et al., um algoritmo genético foi aplicado para otimizar a forma, topologia e espessura das estruturas geradas, a fim de minimizar tanto a tensão quanto o volume de material [16]. Por outro lado, Mrozek et al. aplicaram um algoritmo genético para gerar a estrutura periódica, onde os genes correspondem a cada coordenada atômica do composto [15]. A cada iteração, a população é otimizada usando o método do gradiente conjugado. Testes de escalabilidade para esse processo foram realizados nos supercomputadores IBM Blue Gene e Q.

Seguindo uma outra abordagem, Jennings et al. desenvolveram um preditor de energia que é usado como substituto durante o processo de otimização [11]. A otimização visa identificar ligas de nanopartículas estáveis. Segundo os autores, essa abordagem resulta em uma redução de até 50 vezes no número de cálculos de energia necessários para obter os resultados.

Esses modelos computacionais, que exploram novas soluções no espaço de estruturas bidimensionais, levaram à criação de bancos de dados que permitem o treinamento de tais modelos.

Por exemplo, Sten Haastrup et al. criaram a base de dados computacional de materiais 2D (C2DB, do inglês *Computational 2D Materials Database*), que inclui propriedades estruturais, termodinâmicas, elásticas, eletrônicas, magnéticas e ópticas de materiais bidimensionais [7]. Além disso, novos materiais e propriedades foram adicionados ao banco de dados, conforme relatado em [8].

Da mesma forma, Zhou et al. compilaram um banco de dados com mais de 6.000 estruturas bidimensionais. Esses dados foram obtidos em parte por esfoliação de materiais tridimensionais em monocamadas, usando as estruturas disponíveis no banco de dados *Materials Project* para realizar esse processo [10]. Adicionalmente, novos materiais também foram derivados pela substituição de átomos em compostos bidimensionais previamente catalogados.

Yabo Dan et al. desenvolveram um modelo de rede neural generativa adversarial (GAN, do inglês *Generative adversarial neural network*) chamado MatGAN, que foi treinado para gerar compostos quimicamente viáveis [14]. Nesse caso, o classificador da rede neural prevê a probabilidade de um determinado material ser bidimensional.

Em uma linha diferente de pesquisa, Liu et al. propuseram uma arquitetura de hardware para realizar multiplicação de matrizes diretamente da memória, usando materiais 2D como monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, do inglês Transition Metal Dichalcogenides) [9]. Essa abordagem aumentaria significativamente a velocidade de processamento da operação devido à paralelização, além de eliminar o custo associado ao carregamento de dados da memória. As potenciais aplicações dos materiais 2D vão ainda mais longe. Como relatado em [12], esses materiais podem ser empregados em áreas como nanoeletrônica e spintrônica, além do desenvolvimento de dispositivos de conversão de energia.

Além disso, em [17] é demonstrado *band gaps* ajustáveis de estruturas 2D. Esse ajuste pode ser alcançado por meio do controle do número de camadas, formação de heteroestruturas, *strain engineering*, dopagem química, engenharia de substrato e pela aplicação de um campo elétrico externo. Tais técnicas permitem melhor desempenho em transistores e viabiliza a criação de lasers e dispositivos emissores de luz.

Além do ajuste da *band gap*, esses materiais também oferecem a possibilidade de propriedades eletro-ópticas ajustáveis. Por exemplo, [18] relata mudanças nas propriedades ópticas mediante a aplicação de um campo elétrico. Tais efeitos têm sido amplamente utilizados no desenvolvimento de moduladores de fase, *phase arrays*, chaves ópticas, modulação de intensidade luminosa em células solares e moduladores de eletroabsorção.

Ademais, os materiais bidimensionais são de especial interesse devido ao seu potencial de exibir o efeito piezofototrônico, ou acoplamento entre fotoexcitação, propriedades semicondutoras de materiais piezoelétricos e piezoeletricidade.

Além disso, Alexandre Cavallheiro et al. investigaram o uso de alótropos de carbono para captação e conversão de energia solar, com alguns dos materiais analisados alcançando eficiências de conversão de energia de até 30% [3]. Esse estudo destaca o potencial para extração eficiente de energia limpa por meio da aplicação desses materiais.

Capítulo 3

Fundamentação teórica

Esta parte tem como objetivo introduzir, esclarecer ou relembrar o leitor de conceitos essenciais para o entendimento do algoritmo desenvolvido como grupos de simetria de estruturas cristalinas, método BFGS de otimização, noções de teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*).

3.1 Teoria de grupos

Um grupo G é um conjunto dotado de uma operação $\cdot : G \times G \rightarrow G$ que relaciona dois elementos do conjunto a um outro elemento do conjunto e satisfaz [34]:

1. Fechamento: Para todo par de elementos $a, b \in G$ tem-se que $a \cdot b \in G$
2. Associatividade: A operação é associativa, ou seja,

$$a, b, c \in G \rightarrow (a \cdot b) \cdot c = a \cdot (b \cdot c) \quad (3.1)$$

3. Elemento identidade: Existe um elemento identidade $e \in G$ que satisfaz

$$\forall g \in G; g \cdot e = g \quad (3.2)$$

4. Elemento inverso: Cada elemento possui uma inversa, isso é

$$\forall g \in G; \exists h \in G; g \cdot h = e \quad (3.3)$$

Um grupo pode ser definido pelos seus geradores que se tratariam de elementos do grupo que ao aplicar a operação do grupo entre eles repetidamente é possível gerar todos

os elementos do grupo. Por exemplo, os elementos do grupo $G = (\mathbb{Z}, +)$ podem ser obtidos por aplicações sucessivas de adição (ou a operação inversa, subtração) do número 1. Dessa forma, se escreveria

$$G = \langle 1 \rangle. \quad (3.4)$$

É possível definir grupos mais complexos através de sua apresentação. Por exemplo, o grupo de operações que mantém um quadrado inalterado pode ser definido como [29]

$$D_4 = \langle r, s | r^4 = s^2 = e \rangle \quad (3.5)$$

onde e seria o elemento identidade, r seria uma rotação de 90° e s uma reflexão do quadrado. Veja a figura 3.1.

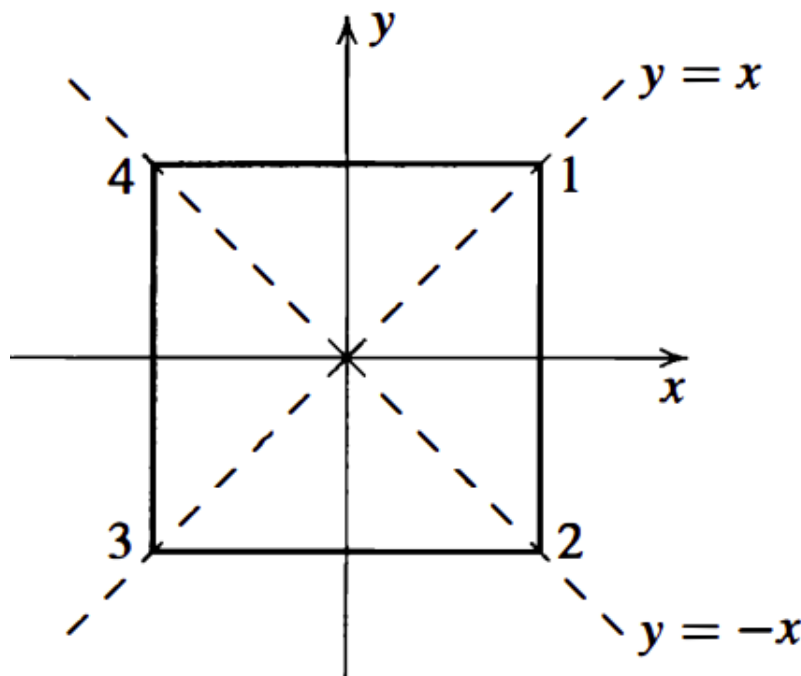


Figura 3.1: Representação do grupo de simetrias de um quadrado correspondendo a D_4 com retas representando o eixo de reflexão. Imagem extraída de [29].

Existem operações que mantêm fixos as distâncias entre pontos no espaço euclidiano ou seja que mantêm a norma inalterada. No caso, essas seriam

1. Translações: Transformações do tipo

$$T(\vec{x}) = \vec{x} + \vec{t}. \quad (3.6)$$

2. Rotações: Uma rotação pode ser definida como a ação de uma matriz R sobre uma coordenada tal que

$$R^T R = I. \quad (3.7)$$

3. Reflexões: Dado um vetor unitário $\vec{u}$, é possível definir uma reflexão ao longo do eixo paralelo a $\vec{u}$ como a ação de uma matriz S sobre uma coordenada tal que

$$S = I - 2\vec{u}^T \vec{u}. \quad (3.8)$$

3.2 Grupo de simetria

Um grupo de simetria para uma estrutura periódica é o conjunto de todas as operações rígidas que preservam a estrutura cristalina, isto é, mantêm posições atômicas idênticas após a aplicação dessas operações.

Devido a estrutura cristalina ser invariante a ação de seu grupo de simetria, a densidade eletrônica precisa satisfazer também essas simetrias. Isso está relacionado às condições de Born-von Karman, que impõem restrições às funções de onda em sólidos cristalinos.

Existem três tipos de grupo de simetria relacionados às estruturas periódicas [2]:

1. Grupo Pontual: Conjunto de simetrias da estrutura cristalina formado por apenas rotações e reflexões.
2. Grupo de Translação: Conjunto de simetrias da estrutura cristalina formado por apenas translações.
3. Grupo Espacial: Combinação dos grupos de translação e grupo de rotação.

A rede de Bravais é determinada pelo grupo de translação do cristal, que consiste em todas as translações que deixam a estrutura invariante. As posições dos átomos e tipos de átomos formam a base. Dessa forma a estrutura cristalina é descrita pela base junto a sua rede de Bravais [2].

Na cristalografia existem ao todo 230 grupos espaciais distintos em três dimensões como foi provado por Fedorov [28]. Já em duas dimensões tem-se um total de 17 grupos pontuais distintos [37]. De todos esses, os grupos pontuais que serão utilizados neste trabalho serão grupos P_3 e P_4 .

Para entender o que são grupos pontuais é necessário entender o que é a notação cristalográfica internacional, que no caso se trata de um conjunto de definições de grupos de simetria padronizado. Mais especificamente (tradução adaptada de [37] que explica a notação de [38]), a notação cristalográfica consiste em quatro símbolos que identificam a célula unitária, a ordem mais alta de rotação e outras simetrias fundamentais. Geralmente,

uma célula é selecionada com centros de rotação de ordem mais alta nos vértices. É padronizado que os eixos de reflexão sejam normais a um ou ambos os lados da célula. A interpretação do símbolo internacional completo é a seguinte:

1. A letra p ou c denota célula primitiva ou centrada;
2. O inteiro n denota a ordem mais alta de rotação;
3. O símbolo denota um eixo de simetria normal ao eixo- x :
 - (a) m (espelho) indica um eixo de reflexão,
 - (b) g indica ausência de reflexão, mas a presença de um eixo de reflexão com deslizamento,
 - (c) 1 indica a ausência de eixo de simetria
4. O símbolo denota um eixo de simetria em um ângulo α em relação ao eixo x, com α dependendo de n da seguinte forma
 - (a) $\alpha = 180^\circ$ para $n = 1$ ou $n = 2$
 - (b) $\alpha = 45^\circ$ para $n = 4$
 - (c) $\alpha = 60^\circ$ para $n = 3$ ou $n = 6$

com símbolos 1, m, g interpretados de maneira similar ao item 3

A ausência de símbolos na terceira e quarta posições indica que o grupo não contém reflexões ou reflexões com deslizamento.

Logo, o grupo P_3 possui como gerador uma rotação R de 120° , enquanto o grupo P_4 possui como gerador uma rotação R de 90° , sendo essas as ordens mais altas de rotação dos respectivos grupos, ou seja, os menores ângulos de rotação que mantêm a estrutura cristalina inalterada. Formalmente, se I é a matriz identidade, então

$$P_3 = \langle R | R^3 = I \rangle, \quad (3.9)$$

$$P_4 = \langle R | R^4 = I \rangle. \quad (3.10)$$

Se um grupo A contém os elementos de um grupo B dizemos que B é subgrupo de A . Dessa forma, se um grupo A possui todos os geradores de um grupo B , dizemos que B é um subgrupo de A , ou seja

$$B \subseteq A. \quad (3.11)$$

Por exemplo o grafeno é definido por uma simetria hexagonal com três eixos de simetria de reflexão, logo possui grupo de simetria P_6/MMM que possui a seguinte apresentação

$$P6/mmm = \langle R, \sigma_h, \sigma_v; R^6 = \sigma_h^2 = \sigma_v^2 = 1 \rangle. \quad (3.12)$$

Na figura 3.2 é possível ver uma super célula da estrutura.

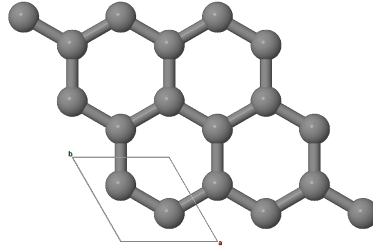


Figura 3.2: Super Célula do grafeno em que pontos cinzas representam os átomos de carbono.

O grupo P_3 por conter apenas rotações trigonais como gerador, está contido em P_6/mmm , logo $P_3 \subseteq P_6/MMM$. Outro exemplo de estrutura que contém P_3 como subgrupo de seu grupo de simetria é o quartzo que possui um eixo trigonal e três eixos digonais que fazem ângulos retos ao eixo trigonal [39].

De maneira similar, Mo Zhao et al. [40] fizeram cálculos de DFT que demonstram a estabilidade de um cristal de nitreto de boro com simetria $P4/mbm$ que no caso se trataria de um semicondutor de band gap de $4.8eV$. Tal grupo de simetria da estrutura contém o grupo P_4 como subgrupo, uma vez que a eliminação das operações de reflexão (m) e deslizamento (b) preserva apenas as rotações de 90° que geram o grupo P_4 .

3.3 Equação de Schrödinger

Fenômenos como o efeito fotoelétrico e contradições com a mecânica clássica como a catástrofe ultravioleta resolvida por Planck [43], reforçaram a necessidade da quantização do campo eletromagnético e da existência de quantidades discretas de energia, transportadas por partículas de luz denominadas fótons. Louis De Broglie [44], em sua tese de doutorado, propôs que a dualidade onda-partícula se aplicaria a toda matéria.

Experimentos como o de Davisson-Germer [19] que detectaram padrões de difração em monocristais de níquel, confirmaram a natureza ondulatória da matéria, tornando necessário um tratamento matemático dessa propriedade.

Além disso a descoberta da estrutura fina que corresponde as separações das linhas espectrais de estados que teoricamente deveriam ser degenerados e o experimento de

Stern-Gerlach [45], que demonstrou que feixes colimados na presença de um campo magnético incidem apenas em regiões discretas de uma placa coletora, levaram a comunidade científica a concluir que existe um momento angular intrínseco do elétron que se acopla ao momento magnético denominado spin.

Erwin Schrödinger [46] postulou a existência de um objeto matemático, a função de onda ψ , que codificaria a densidade de probabilidade de um elétron, onde $|\psi|^2$ representaria a distribuição de probabilidade no espaço. A função de onda deveria obedecer uma equação de onda que preservasse a norma chamada equação de Schrödinger:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V\right)\psi = i\hbar\partial_t\psi \quad (3.13)$$

Ao resolver 3.13 para o átomo de hidrogênio, com potencial definido como

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (3.14)$$

é possível prever com precisão o espectro do átomo, o que dá credibilidade à teoria. No entanto, mesmo que haja forte suporte empírico para a equação de Schrödinger, a equação se torna inviável para estruturas com vários elétrons devido a ausência de soluções analíticas e a impossibilidade de tratá-la numericamente.

Para átomos com número atômico maior que $Z = 1$, a interação entre os elétrons torna inadequado o tratamento baseado apenas em um potencial externo. Por exemplo, ao desconsiderar as interações entre os elétrons para o átomo de hélio, a energia do estado fundamental deve ser de $-108.8eV$, enquanto que empiricamente é esperado $-79eV$ [19]. Logo as interações entre elétrons não podem ser desprezadas e dessa forma é necessário calcular uma função de onda que descreve todos os elétrons. Isto é $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$, onde $\vec{r}_i$ representa a coordenada do i -ésimo elétron.

Para simular a função de onda é necessário considerar todas as combinações possíveis das posições dos elétrons, o que torna a complexidade computacional exponencial em relação ao número de elétrons [20] de uma simulação numérica. Dessa forma, mesmo um átomo relativamente simples como o oxigênio se torna intratável ao usar a abordagem padrão da mecânica quântica, por isso foi criado a DFT.

3.4 Zona de Brillouin

Segue da análise de Fourier que qualquer função periódica pode ser decomposta em uma soma discreta de ondas. De forma mais precisa, se $f : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}$ é uma função em uma rede de Bravais então deve satisfazer as condições de contorno de Born-von Karman

[2]. Isso é dados os vetores da rede $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$, tem-se

$$f(x) = f(x + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3); \forall n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}. \quad (3.15)$$

A função só poderá respeitar as condições de contorno de Born–von Karman se seus componentes obedecerem as mesmas condições, logo a função deverá ser decomposta em termos $e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}$, tal que

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{x}+n_1\vec{a}_1+n_2\vec{a}_2+n_3\vec{a}_3)}, \quad (3.16)$$

O que ocorre somente se

$$\forall n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}; e^{i\vec{k}\cdot(n_1\vec{a}_1+n_2\vec{a}_2+n_3\vec{a}_3)} = 1. \quad (3.17)$$

Os vetores $\vec{k}_i$ que satisfazem 3.17, devem satisfazer [2]

$$\vec{k}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (3.18)$$

Esses vetores $\vec{k}_i$ formam a base da rede recíproca. A partir dessa base, pode-se construir a célula de Wigner-Seitz da rede recíproca, que é chamada de primeira zona de Brillouin.

3.5 Teoria do funcional de densidade

Os teoremas de Hohenberg-Kohn [47] afirmam que a energia do estado fundamental do sistema é um funcional da densidade eletrônica, o que é interessante do ponto de vista computacional por ser mais simples e eficiente do que lidar com a função de onda completa do sistema. A teoria que lida com a densidade eletrônica para prever as propriedades dos materiais é chamada de DFT.

Podemos prever o comportamento do sistema a partir de um conjunto de equações semelhantes a de Schrödinger em que o potencial efetivo depende não só do potencial Coulombiano devido ao núcleo carregado positivamente, mas também da própria densidade eletrônica que afeta a função de onda de cada elétron.

Mais formalmente, deseja-se obter níveis de energia e densidades de spin $n_\uparrow$ e $n_\downarrow$ para uma coleção de N elétrons interagindo entre-si e com um potencial externo $v(\vec{r})$ devido ao núcleo. A equação autoconsistente de Kohn–Sham [6] em unidades atômicas é

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + v(\vec{r}) + u([n], \vec{r}) + v_{xc}^\sigma([n_\uparrow, n_\downarrow], \vec{r})\right)\psi_{\alpha\sigma}(\vec{r}) = \epsilon_{\alpha\sigma}\psi_{\alpha\sigma}, \quad (3.19)$$

$$n_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \theta(\mu - \epsilon_{\alpha\sigma}) |\psi_{\alpha\sigma}(\vec{r})|^2, \quad (3.20)$$

onde θ é uma função de step que garante que orbitais kohn-sham de energia $\epsilon_{\alpha\sigma} > \mu$ estão vazios (caso em que $\theta(\mu - \epsilon_{\alpha\sigma}) = 0$), v_{xc}^{σ} é um potencial de troca-correlação dependente do spin que é funcional das densidades de spin.

A função u denominada potencial de Hartree é definida da seguinte forma

$$u([n], \vec{r}) = \int d^3r' \frac{n(r')}{\|r - r'\|}, \quad (3.21)$$

em que n é a densidade eletrônica ou

$$n(\vec{r}) = n_{\uparrow}(\vec{r}) + n_{\downarrow}(\vec{r}). \quad (3.22)$$

O potencial químico μ é escolhido de forma a satisfazer

$$\int d^3r n(\vec{r}) = N. \quad (3.23)$$

A relação entre energia de troca-correlação e v_{xc}^{σ} é

$$v_{xc}^{\sigma}([n_{\uparrow}, n_{\downarrow}], \vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n_{\sigma}(\vec{r})}. \quad (3.24)$$

A energia de troca-correlação recebe esse nome devido as contribuições da energia de troca e da energia de correlação. A energia de troca está relacionada a orientação do spin que permite a formação de ligações covalentes como por exemplo no H_2 [42]. A energia de correlação está relacionado a contribuição energética das correlações quânticas entre elétrons de spins opostos para o sistema além do que já está incluído no termo de troca. A energia de troca-correlação contribui para energia de ligação e atomização (energia necessária para dissociar o sistema) [6]. Por não haver uma expressão exata para energia de troca-correlação, aproximações precisas são essenciais para descrever um sistema.

Uma aproximação comum é denominada densidade de spin local (LSD, do inglês *local spin density*), ou

$$E_{xc}^{LSD}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n(\vec{r}) e_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}). \quad (3.25)$$

Uma aproximação mais precisa pertenceria a família de aproximações de gradiente generalizado (GGA, do inglês *generalized gradient approximations*), ou

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r f_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}). \quad (3.26)$$

A densidade eletrônica (3.20) se trata de uma função periódica na rede de Bravais,

logo deve ser decomposta em uma base que satisfaz 3.17. Note que densidade eletrônica não depende da fase da função de onda, logo o único componente da função de onda que não precisa ter a periodicidade do cristal é a fase. Isso faz com que existam soluções da equação de kohn-sham [2]

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} s_{nk}(\vec{r}) \quad (3.27)$$

com s sendo uma função periódica do cristal para cada vetor $\vec{k}$ na zona de Brillouin com uma energia relacionada a esse vetor. Para cada vetor de onda na zona de Brillouin, a equação de Kohn-Sham fornece um conjunto de autovalores de energia definindo assim uma função $\epsilon_n(\vec{k})$ denominada banda de energia. Na notação usada por [6] o parâmetro α encapsula tanto os parâmetros n quanto $\vec{k}$.

Como estamos trabalhando com vetores de onda de 3 dimensões não é possível gerar um gráfico da energia em função do vetor de onda, logo é prática comum gerar o gráfico 2D da estrutura de bandas ao longo de um caminho pré-definido que conectam pontos especiais denominados pontos de alta simetria.

O nível de Fermi corresponde à energia do último estado ocupado no zero absoluto. Em semicondutores por exemplo, o nível de Fermi separa a banda de energia correspondendo a camada de valência daquela correspondendo a camada de condução. A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução define o band gap, cuja magnitude determina as propriedades elétricas do material, como sua condutividade ou comportamento isolante.

3.6 Descida de gradiente

A abordagem da descida de gradiente [35] busca minimizar uma função objetivo partindo de uma coordenada inicial e alterando-a de forma iterada. A cada iteração ele move a coordenada para um ponto na vizinhança na direção que ocorre maior minimização.

Formalmente, se na k -ésima iteração o algoritmo se encontra na posição $\vec{x}_k$, pretende-se escolher um vetor unitário $\vec{v}_k$ tal que

$$\min_{\|\vec{v}_k\|=1} f(\vec{x}_k + \epsilon \vec{v}_k), \quad (3.28)$$

de forma a obter uma nova coordenada para próxima iteração, isso é

$$\vec{x}_{k+1} = \vec{x}_k + \epsilon \vec{v}_k. \quad (3.29)$$

O parâmetro ϵ representa a taxa de aprendizado que seria o tamanho do passo a cada iteração.

Tem-se por expansão da série de Taylor que

$$f(\vec{x}_k + \epsilon \vec{v}_k) = f(\vec{x}_k) + \epsilon \vec{v}_k^T \nabla f(\vec{x}_k) + O(\epsilon^2). \quad (3.30)$$

Logo para uma pequena perturbação ϵ , o problema de minimizar a função objetivo ao descartar termos de segunda ordem pode ser descrito por

$$\min_{\|\vec{v}_k\|=1} f(\vec{x}_k) + \epsilon \vec{v}_k^T \nabla f(\vec{x}_k) \quad (3.31)$$

O primeiro termo de 3.31 é uma constante, logo $\vec{v}_k$ que minimiza 3.31 também minimiza

$$\min_{\|\vec{v}_k\|=1} \vec{v}_k^T \nabla f(\vec{x}_k). \quad (3.32)$$

Tem-se que

$$\vec{v}_k^T \nabla f(\vec{x}_k) = \|\vec{v}_k\| \|\nabla f(\vec{x}_k)\| \cos(\theta), \quad (3.33)$$

onde θ é o ângulo entre os vetores. O mínimo de 3.32 ocorre somente se $\theta = 180^\circ$ ou se os vetores forem antiparalelos. Como $\vec{v}_k$ tem que ser unitário, tem-se

$$\vec{v}_k = -\nabla f(\vec{x}_k) / \|\nabla f(\vec{x}_k)\| \quad (3.34)$$

.

A equação 3.34 junto a 3.29 descreve a regra de atualização a cada iteração da descida de gradiente.

3.7 Método de Newton

A cada iteração, a descida de gradiente avança na direção que minimiza a função com base nos termos de primeira ordem. No entanto, essa abordagem não se trata da mais eficiente para alcançar um mínimo. Uma abordagem mais precisa envolve a consideração de termos de segunda ordem.

Um exemplo dessa abordagem seria o método de Newton [41], em que a função objetivo na vizinhança de um ponto pode ser aproximada por

$$f(\vec{x}_k + \vec{p}) \simeq f(\vec{x}_k) + \vec{p}^T \nabla f(\vec{x}_k) + \frac{1}{2} \vec{p}^T \nabla^2 f(\vec{x}_k) \vec{p}. \quad (3.35)$$

Logo busca-se um $\vec{p}$ tal que

$$\min_{\vec{p}} f(\vec{x}_k) + \vec{p}^T \nabla f(\vec{x}_k) + \frac{1}{2} \vec{p}^T \nabla^2 f(\vec{x}_k) \vec{p}. \quad (3.36)$$

A solução do problema é

$$p_k = - \left(\nabla^2 f(\vec{x}_k) \right)^{-1} \nabla f(\vec{x}_k). \quad (3.37)$$

Dessa maneira, a regra de atualização no método de Newton é dada por

$$x_{k+1} = x_k + p_k. \quad (3.38)$$

O método de Newton possui convergência superlinear, ou seja, dado o ótimo L que a sequência converge, tem-se que

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{x_{k+1} - L}{x_k - L} = 0 \quad (3.39)$$

3.8 BFGS

O algoritmo de Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) [36] se trata de um algoritmo de quasi-Newton que utiliza aproximações iterativas da matriz hessiana que assim como o método de Newton, também podem alcançar convergência superlinear. O algoritmo é extensivamente utilizado para otimização de superfícies de energia em química quântica e aprendizado de máquina.

O BFGS se trata de uma variação do método de Newton com a vantagem de calcular uma aproximação da matriz hessiana de forma iterativa ao invés de utilizar sua forma exata. Essa abordagem é adotada porque o uso da matriz hessiana completa pode levar a não convergência do algoritmo.

O método de Newton é confiável apenas se a função objetivo não difere significativamente de sua aproximação quadrática. Além disso, para que a direção de Newton exista, a matriz hessiana deve ser semidefinida positiva, o que não há garantias que ocorra para todo problema de otimização. Além disso, o cálculo da matriz hessiana é de alto custo computacional, assim como complexo e sujeito a erros.

Especificamente, os métodos quasi-Newton buscam aproximar a matriz hessiana $\nabla^2 f$ com matrizes B_k a cada iteração k para uma função objetivo f . Essas aproximações

seguem a condição secante da hessiana, ou seja

$$B_{k+1}s_k = y_k \quad (3.40)$$

onde

$$s_k = x_{k+1} - x_k, \quad (3.41)$$

$$y_k = \nabla f_{k+1} - \nabla f_k. \quad (3.42)$$

No método BFGS, a atualização da matriz B_k é dada pela equação iterativa

$$B_{k+1} = B_k - \frac{B_k s_k s_k^T B_k}{s_k^T B_k s_k} + \frac{y_k y_k^T}{y_k^T s_k}. \quad (3.43)$$

Essa matriz é então usada para encontrar a direção de quasi-Newton

$$p_k = -B_k^{-1} \nabla f_k \quad (3.44)$$

A principal vantagem do método BFGS é que, se a aproximação inicial B_0 for semi-definida positiva e $s_k^T y_k > 0$, a matriz B_k permanecerá semidefinida positiva ao longo das iterações [5].

Capítulo 4

Algoritmo

O algoritmo tem como objetivo gerar, otimizar e calcular a estrutura de bandas de estruturas 2D ao ser fornecido pelo usuário *linkers* (também chamado de precursor) e pontos de conexão. Fica também a critério do usuário qual será o grupo de simetria da estrutura gerada que pode ser P_3 ou P_4 assim como quais parâmetros serão utilizados durante a otimização e cálculo da estrutura de bandas.

O algoritmo foi implementado em python e utiliza a biblioteca `argparse` para receber as entradas do usuário e o programa é executado pelo terminal. O algoritmo faz uso da biblioteca `GPAW` para fazer a otimização e cálculo de gap.

Neste capítulo irá ser descrito cada componente em detalhes do que se tornou um único algoritmo consolidado.

4.1 Dimensões da célula unitária P_3

Uma ilustração da rede é apresentada na figura 4.1. A estrutura de simetria P_3 é formada por *linkers* que criam um padrão hexagonal. É importante observar que há um espaço entre os *linkers* para que os pontos de conexão possam se conectar através de uma ligação covalente simples. Como resultado, forma-se um padrão triangular em torno de cada vértice de cada hexágono da estrutura.

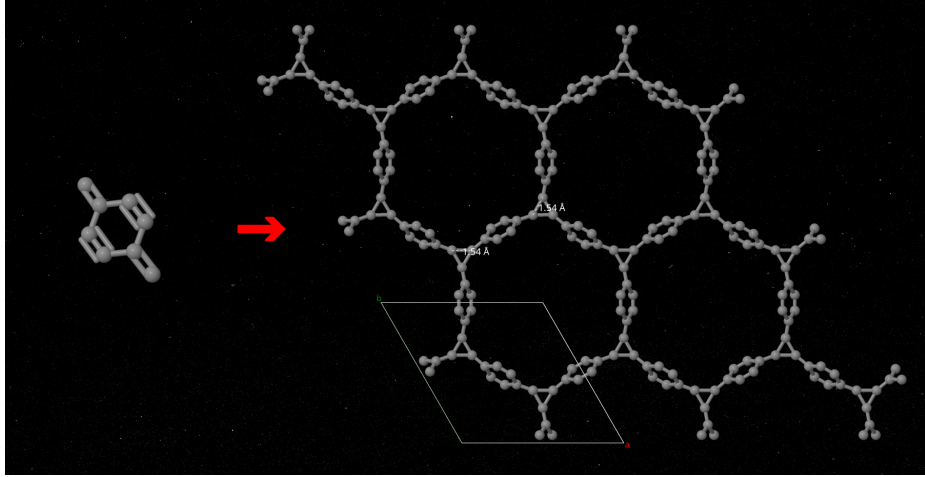


Figura 4.1: Exemplo de uma estrutura gerada (direita) a partir de um *linker* (esquerda)

O problema que desejamos resolver nesta seção é determinar o módulo dos vetores da rede dado o tamanho do *linker*. Posteriormente, será descrito como o *linker* é posicionado na rede, mas por enquanto nos concentramos apenas neste problema inicial.

A figura 4.2 ilustra a geometria de uma estrutura de simetria P_3 como a da figura 4.1, que será utilizada para resolver o principal problema desta seção. Por simplicidade, durante todo o artigo uma seta superior indica a coordenada de um ponto, portanto, por exemplo, a coordenada de A é $\vec{A}$.

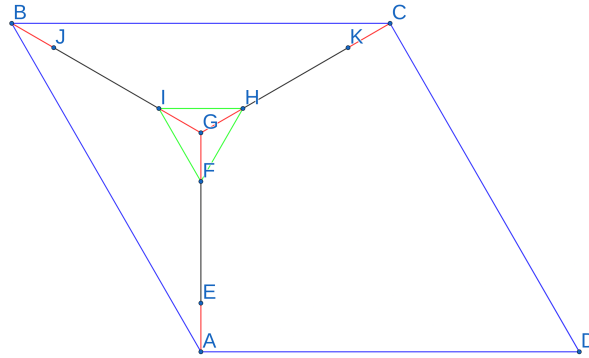


Figura 4.2: Geometria da célula unitária de uma estrutura P_3 gerada pelo algoritmo. Segmentos pretos como HK representam os *linkers*. Segmentos azuis como AD representam a célula unitária. Segmentos vermelhos como FG representam espaços vazios necessários para manter os *linkers* a uma certa distância. Segmentos verdes como HF representam a ligação simples formada por dois pontos de conexão distintos de *linkers*.

Segmentos pretos como HK representam os *linkers*. Segmentos azuis como AD representam a célula unitária. Portanto, se definirmos

$$l := |IJ| = |HK| = |EF|, \quad (4.1)$$

os vetores da rede

$$\vec{a} = \vec{D} - \vec{A} \quad (4.2)$$

e

$$\vec{b} = \vec{B} - \vec{A} \quad (4.3)$$

devem ter o mesmo comprimento

$$r = \|\vec{a}\| = \|\vec{b}\|. \quad (4.4)$$

Dada a simetria P_3 da estrutura, que força o vetor $\vec{b}$ a ser

$$\vec{b} = r \begin{pmatrix} -1/2 \\ \sqrt{3}/2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (4.5)$$

quando definimos $\vec{a}$ paralelo ao eixo x , ou seja

$$\vec{a} = r \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

por simplicidade, então o problema que desejamos resolver pode ser reformulado como expressar a variável r em função de l .

Segmentos vermelhos como FG representam espaços vazios necessários para manter os *linkers* a uma certa distância, pois não queremos que um ponto de conexão de um *linker* ocupe a mesma posição de outro. A distância deve ser tal que pontos de conexão adjacentes de *linkers* diferentes formem uma ligação simples, representada pelos segmentos verdes na figura 4.2. Portanto, eles devem estar a uma distância

$$D_C := 1,54\text{\AA}. \quad (4.7)$$

Em outras palavras, a distância

$$x := |IG| = |GH| = |GF| \quad (4.8)$$

deve ser tal que satisfaz

$$D_C = |IF| = |IH| = |FH|. \quad (4.9)$$

Sabemos que

$$r^2 = \|\vec{B} - \vec{A}\|^2 = \|(\vec{B} - \vec{G}) + (\vec{G} - \vec{A})\|^2, \quad (4.10)$$

portanto

$$r^2 = \|\vec{B} - \vec{G}\|^2 + \|\vec{G} - \vec{A}\|^2 + 2(\vec{B} - \vec{G}) \cdot (\vec{G} - \vec{A}). \quad (4.11)$$

Há dois espaços vazios vermelhos de tamanho x e um *linker* no segmento AG. Portanto, o comprimento do segmento é

$$|AG| = \|\vec{G} - \vec{A}\| = l + 2x. \quad (4.12)$$

Da simetria P_3 também sabemos que

$$|AG| = |BG| = |CG| \quad (4.13)$$

e que eles formam ângulos de 120° entre si, o que implica que

$$(\vec{B} - \vec{G}) \cdot (\vec{A} - \vec{G}) = \|\vec{B} - \vec{G}\| \|\vec{A} - \vec{G}\| \cos(120^\circ), \quad (4.14)$$

portanto

$$(\vec{B} - \vec{G}) \cdot (\vec{G} - \vec{A}) = \frac{1}{2}(l + 2x)^2. \quad (4.15)$$

Substituindo as equações 4.12, 4.13 e 4.15 na equação 4.11, obtemos

$$r^2 = 3(l + 2x)^2 \rightarrow r = (l + 2x)\sqrt{3}. \quad (4.16)$$

Para finalizar, precisamos expressar x em função da distância D_C .

Temos que

$$D_C^2 = \|\vec{I} - \vec{H}\|^2 = \|(\vec{I} - \vec{G}) + (\vec{G} - \vec{H})\|^2, \quad (4.17)$$

portanto

$$D_C^2 = \|\vec{I} - \vec{G}\|^2 + \|\vec{G} - \vec{H}\|^2 + 2(\vec{I} - \vec{G}) \cdot (\vec{G} - \vec{H}). \quad (4.18)$$

Pela simetria P_3 , o segmento IG forma um ângulo de 120° com o segmento GH , logo

$$(\vec{I} - \vec{G}) \cdot (\vec{H} - \vec{G}) = \|\vec{I} - \vec{G}\| \|\vec{H} - \vec{G}\| \cos(120^\circ), \quad (4.19)$$

e consequentemente

$$(\vec{I} - \vec{G}) \cdot (\vec{G} - \vec{H}) = \frac{1}{2}x^2. \quad (4.20)$$

Utilizando 4.9 e 4.20 em 4.18, obtemos

$$D_C^2 = 3x^2 \rightarrow x = \frac{D_C}{\sqrt{3}}, \quad (4.21)$$

e aplicando este resultado em 4.16, chegamos a

$$r = l\sqrt{3} + 2D_C. \quad (4.22)$$

Agora resolveremos o mesmo problema para a estrutura com simetria P_4 e, em seguida, abordaremos o posicionamento do *linker* na rede.

4.2 Dimensões da célula unitária P_4

Uma ilustração da rede é apresentada na figura 4.1. A estrutura com simetria P_4 é formada por *linkers* que criam um padrão quadrado. Assim como nas estruturas com simetria P_3 , há um espaço entre os *linkers* para que os pontos de conexão possam se conectar através de uma ligação covalente simples.

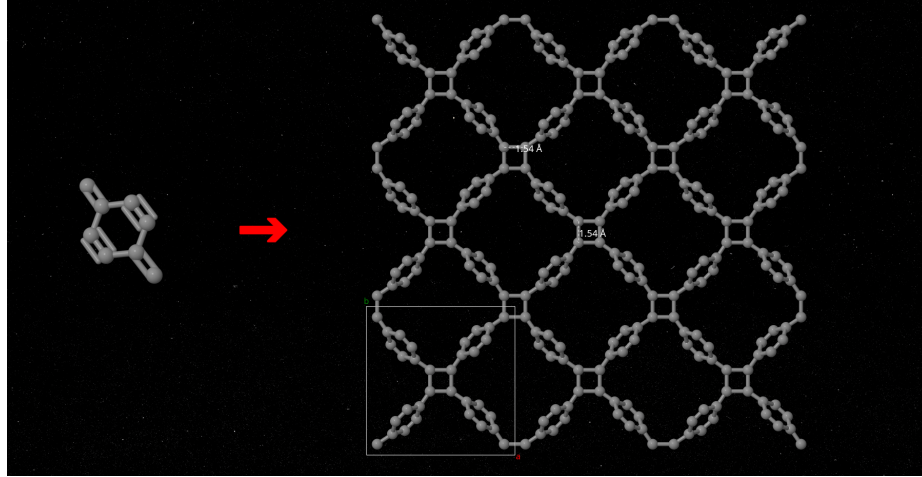


Figura 4.3: Exemplo de uma estrutura gerada (direita) a partir de um *linker* (esquerda)

Assim como na seção anterior, nosso objetivo é resolver o problema de expressar o módulo dos vetores da rede em função do comprimento do *linker*.

A figura 4.4 ilustra a geometria de uma estrutura com simetria P_4 , semelhante à apresentada na figura 4.3, que será utilizada para resolver o principal problema desta seção.

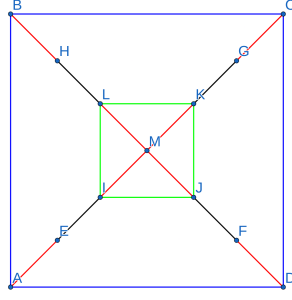


Figura 4.4: Geometria da célula unitária de uma estrutura P_3 gerada pelo algoritmo. Segmentos pretos como EI representam os *linkers*. Segmentos azuis como AD representam a célula unitária. Segmentos vermelhos como IM representam espaços vazios necessários para manter os *linkers* a uma determinada distância. Segmentos verdes como IL representam a ligação simples formada por dois pontos de conexão distintos de *linkers*.

Na imagem 4.4, segmentos azuis como AD representam a célula unitária. Segmentos pretos como EI representam os *linkers*. Portanto, se definirmos

$$l := |EI| = |HL| = |GK| = |JF| \quad (4.23)$$

e os vetores da rede

$$\vec{a} = \vec{D} - \vec{A} \quad (4.24)$$

e

$$\vec{b} = \vec{B} - \vec{A} \quad (4.25)$$

que devem ter o mesmo comprimento

$$r = \|\vec{a}\| = \|\vec{b}\|. \quad (4.26)$$

Dada a simetria P_4 da estrutura, que força o vetor $\vec{b}$ a ser

$$\vec{b} = r \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (4.27)$$

quando definimos $\vec{a}$ paralelo ao eixo x , ou seja

$$\vec{a} = r \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

por simplicidade, então o problema que desejamos resolver é expressar a variável r em função de l .

Assim como na seção anterior, segmentos vermelhos representam espaços vazios necessários para manter os pontos de conexão a uma distância D_C entre si, conforme dado pela equação 4.7. Portanto,

$$x = |AE| = |BH| = |GC| = |FD| = |IM| = |ML| = |MK| = |MJ| \quad (4.29)$$

e deve ser tal que satisfaz

$$D_C = |IL| = |LK| = |JK| = |IJ|. \quad (4.30)$$

No segmento AC há quatro espaços vazios de tamanho x e dois *linkers* de tamanho l , logo

$$|AC| = 2l + 4x. \quad (4.31)$$

O segmento AC forma um ângulo de 45° com o segmento AD e

$$r = |AB| = |BC| = |CD| = |DA|, \quad (4.32)$$

portanto

$$r\sqrt{2} = 2l + 4x \rightarrow r = \sqrt{2}(l + 2x). \quad (4.33)$$

O segmento IK possui dois espaços vazios de tamanho x e forma um ângulo de 45° com o segmento IJ , que deve ter tamanho D_C conforme 4.30. Portanto,

$$2x = \sqrt{2}D_C \rightarrow x = D_C/\sqrt{2} \quad (4.34)$$

Substituindo 4.34 na equação 4.33, obtemos

$$r = l\sqrt{2} + 2D_C \quad (4.35)$$

4.3 Alinhamento do *linker* ao eixo x

O objetivo desta seção é descrever o processo de alinhamento dos pontos de conexão do *linker* ao eixo x , que é o primeiro passo na geração de estruturas com simetrias P_3 e P_4 . Esta etapa inicial cria um padrão na posição do *linker* que simplifica a sequência de instruções que o algoritmo deve seguir para posicionar o *linker* corretamente.

Dados os pontos de conexão A e B do *linker* que desejamos alinhar, para alinhá-lo ao eixo x , primeiro subtraímos a posição de todos os átomos do *linker* pelas coordenadas de

A , de modo que A fique situado na origem. Esta translação posiciona o ponto de conexão A no eixo x , já que a origem está situada no eixo x .

Para posicionar B no eixo x , precisaremos de uma matriz de rotação que, quando aplicada ao *linker*, coloque B no eixo x . A origem é invariante a qualquer rotação em torno dela mesma e, portanto, A permanecerá inalterado por esta rotação. O resultado combinado da translação com esta rotação específica será ambos os pontos A e B situados no eixo x . Para calcular esta matriz de rotação, precisaremos do seguinte teorema:

Teorema 1. Dado um vetor unitário arbitrário $\vec{u}$ não paralelo ao eixo x e os vetores

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (4.36)$$

$$\vec{r}' = \vec{\alpha} - (\vec{\alpha} \cdot \vec{u})\vec{u}, \quad (4.37)$$

$$\vec{r} = \vec{r}' / \|\vec{r}'\|, \quad (4.38)$$

$$\vec{s}' = \vec{u} \times \vec{\alpha} \quad (4.39)$$

e

$$\vec{s} = \vec{s}' / \|\vec{s}'\|, \quad (4.40)$$

então a matriz

$$R = \begin{pmatrix} \vec{u} & \vec{r} & \vec{s} \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

pertence a $SO(3)$.

Prova. Os vetores $\{\vec{u}, \vec{r}, \vec{s}\}$ são todos vetores unitários, como pode ser visto em suas definições. Temos também que

$$\vec{u} \cdot \vec{r}' = \vec{u} \cdot \vec{\alpha} - (\vec{\alpha} \cdot \vec{u})\|\vec{u}\|^2 = 0 \rightarrow \vec{u} \perp \vec{r}' \rightarrow \vec{u} \perp \vec{r}, \quad (4.42)$$

$$\vec{u} \cdot \vec{s}' = \vec{u} \cdot (\vec{u} \times \vec{\alpha}) = 0 \rightarrow \vec{u} \perp \vec{s}' \rightarrow \vec{u} \perp \vec{s} \quad (4.43)$$

e

$$\vec{r}' \cdot \vec{s}' = (\vec{\alpha} - (\vec{\alpha} \cdot \vec{u})\vec{u}) \cdot (\vec{u} \times \vec{\alpha}) = 0 \rightarrow \vec{r}' \perp \vec{s}' \rightarrow \vec{r} \perp \vec{s}. \quad (4.44)$$

Portanto, os vetores $\{\vec{u}, \vec{r}, \vec{s}\}$ formam uma base ortonormal e disso segue que

$$R^T R = \begin{pmatrix} \vec{u} \cdot \vec{u} & \vec{u} \cdot \vec{r} & \vec{u} \cdot \vec{s} \\ \vec{r} \cdot \vec{u} & \vec{r} \cdot \vec{r} & \vec{r} \cdot \vec{s} \\ \vec{s} \cdot \vec{u} & \vec{s} \cdot \vec{r} & \vec{s} \cdot \vec{s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.45)$$

A identidade 4.45 implica que

$$\det(R^T R) = \det(R)^2 = 1 \rightarrow \det R = \pm 1, \quad (4.46)$$

portanto, para provar que $R \in SO(3)$, só precisamos mostrar que o determinante é maior que zero, já que seus únicos valores permitidos são ± 1 .

Temos que

$$\det(R) = \det \begin{pmatrix} \vec{u} & \frac{\vec{r}'}{\|\vec{r}'\|} & \frac{\vec{s}'}{\|\vec{s}'\|} \end{pmatrix} = \frac{1}{\|\vec{r}'\| \|\vec{s}'\|} \det \begin{pmatrix} \vec{u} & \vec{r}' & \vec{s}' \end{pmatrix}. \quad (4.47)$$

Sabemos que $\|\vec{r}'\| > 0$ e $\|\vec{s}'\| > 0$, portanto a equação acima implica que

$$\det(R) > 0 \leftrightarrow \det \begin{pmatrix} \vec{u} & \vec{r}' & \vec{s}' \end{pmatrix} > 0. \quad (4.48)$$

Se definirmos o ângulo entre $\vec{u}$ e $\vec{\alpha}$ como θ e, consequentemente,

$$\vec{u} \cdot \vec{\alpha} = \|\vec{u}\| \|\vec{\alpha}\| \cos(\theta) = \cos(\theta), \quad (4.49)$$

então, usando a identidade

$$\det \begin{pmatrix} \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \end{pmatrix} = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) \quad (4.50)$$

segue que

$$\det \begin{pmatrix} \vec{u} & \vec{r}' & \vec{s}' \end{pmatrix} = \vec{u} \cdot ((\vec{\alpha} - (\vec{\alpha} \cdot \vec{u})\vec{u}) \times (\vec{u} \times \vec{\alpha})). \quad (4.51)$$

Usando a identidade

$$\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - \vec{c}(\vec{a} \cdot \vec{b}) \quad (4.52)$$

temos que

$$\vec{\alpha} \times (\vec{u} \times \vec{\alpha}) = \vec{u} - \vec{\alpha} \cos(\theta) \quad (4.53)$$

onde usamos 4.49, e também temos

$$\vec{u} \times (\vec{u} \times \vec{\alpha}) = \vec{u} \cos(\theta) - \vec{\alpha}, \quad (4.54)$$

portanto

$$\begin{aligned} (\vec{\alpha} - (\vec{\alpha} \cdot \vec{u})\vec{u}) \times (\vec{u} \times \vec{\alpha}) &= \vec{u} - \vec{\alpha} \cos(\theta) - \cos(\theta)(\vec{u} \cos(\theta) - \vec{\alpha}) = \\ &= (1 - \cos^2(\theta))\vec{u} = \sin^2(\theta)\vec{u}. \end{aligned} \quad (4.55)$$

O que implica que

$$\det \begin{pmatrix} \vec{u} & \vec{r} & \vec{s} \end{pmatrix} = \vec{u} \cdot \vec{u} \sin^2(\theta) = \sin^2(\theta) > 0 \quad (4.56)$$

e, portanto, de 4.48 segue que

$$\det(R) > 0 \rightarrow \det(R) = 1. \quad (4.57)$$

Se considerarmos o vetor $\vec{u}$ do Teorema 1 como paralelo à coordenada de B , ou seja,

$$\vec{u} = \frac{\vec{B}}{\|\vec{B}\|} \quad (4.58)$$

e gerarmos uma matriz de rotação R conforme dado pelo Teorema 1, então a matriz de rotação será tal que

$$R^T \vec{u} = \begin{pmatrix} \vec{u} \cdot \vec{u} \\ \vec{r} \cdot \vec{u} \\ \vec{s} \cdot \vec{u} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \vec{\alpha} \quad (4.59)$$

e consequentemente

$$R^T \vec{B} = \vec{\alpha} \|\vec{B}\|. \quad (4.60)$$

Portanto, a aplicação de R^T envia B para o eixo x . A rotina de alinhamento seria:

Input: molécula `mol`, índices `a`, `b`

Output: array de coordenadas atômicas do *linker* `pos` com pontos de conexão alinhados ao eixo x

```

pos ← mol_pos(mol)
pos ← pos - pos[a]
u ← pos[b] / norm(pos[b])
if u[1] == u[2] == 0 then
    if pos[b][0] < 0 then
        | pos ← -pos
    end
    return pos // Already aligned
end
s ← array([0, u[2], -u[1]])
s ← s / norm(s)
r ← array([1, 0, 0]) - u[0] · u
r ← r / norm(r)
R ← array(
    [
        u[0]  r[0]  s[0]
        u[1]  r[1]  s[1]
        u[2]  r[2]  s[2]
    ]
)
pos ← RT · pos
if pos[b][0] < 0 then
    | pos ← -pos
end
return pos

```

Algorithm 1: Rotina para alinhar os pontos de conexão de um *linker* ao eixo x . A função `mol_pos` retorna a lista de coordenadas de cada átomo do *linker*.

4.4 Geração de estruturas de simetria P_3 e P_4

Nesta seção, utilizaremos as ideias das subseções anteriores e as combinaremos em um algoritmo para gerar estruturas com simetria P_3 e outro para gerar estruturas com simetria P_4 .

O algoritmo para gerar estruturas com simetria P_3 é o seguinte:

Input: *linker* inicial

Output: Arquivo `.cif` contendo a célula unitária

Alinhe os pontos de conexão do *linker* com o eixo x usando o algoritmo 1

Transladar o *linker* ao longo do eixo x por uma distância $x = \frac{D_C}{\sqrt{3}} \text{\AA}$ a partir da origem (equação 4.21)

Rotacionar em 90° (correspondente ao segmento EF na Figura 4.2)

Gerar a célula unitária (vetores dados por 4.5 e 4.6 e r dado por 4.22)

Salvar as informações da célula em um arquivo `.cif`

Algorithm 2: Geração da célula unitária com simetria P_3

Observe que o algoritmo utiliza a rotina de alinhamento da seção anterior no primeiro passo. O mesmo vale para o algoritmo de simetria P_4 que é

Input: Linker inicial

Output: Arquivo `.cif` contendo a célula unitária

Alinhe os pontos de conexão do *linker* com o eixo x usando o algoritmo 1

Transladar o *linker* ao longo do eixo x por uma distância $x = \frac{D_C}{\sqrt{2}} \text{\AA}$ a partir da origem (equação 4.34)

Rotacionar em 45° (correspondente ao segmento EI na Figura 4.4)

Gerar a célula unitária (vetores dados por 4.27 e 4.28 e r dado por 4.35)

Salvar as informações da célula em um arquivo `.cif`

Algorithm 3: Geração da célula unitária com simetria P_4

Esses dois últimos algoritmos serão responsáveis pela geração das estruturas deste artigo.

4.5 Algoritmo de otimização

A escolha se será ou não feita a otimização fica a critério do usuário através da opção *optimize* em que será utilizado o funcional PBE para otimizar a célula unitária e coordenadas atômicas por meio do método de BFGS para minimizar a energia do sistema. O parâmetro *fmax* define o critério de convergência de força máxima experienciada pelos átomos do sistema (*fmax*).

Os parâmetros *mixer*, *mixerdif* e *mixersum* recebem três valores numéricos que especificam respectivamente β , n_{maxold} e o peso w , os quais controlam o tipo e as características do algoritmo de mixing. O parâmetro *cutoff* define o valor de corte das ondas planas, enquanto o parâmetro *spin* indica se o cálculo incluirá polarização de spin. O parâmetro *smearing* define a temperatura de smearing em eV com distribuição de Fermi-Dirac.

A opção *kpoints* aceita três inteiros que definem a malha de k-pontos usada para a integração no espaço recíproco. Ao utilizar a opção *gamma*, o cálculo será realizado com o ponto Γ .

Como resultado da otimização, o algoritmo gera um arquivo “.cif” com o nome especificado pelo parâmetro *output*, contendo a estrutura periódica otimizada, e um arquivo “.gpw”. A energia de Fermi do sistema é registrada em um arquivo nomeado “EFermi”.

As informações detalhadas sobre o cálculo de otimização são gravadas no arquivo *output.txt*, e o progresso da otimização pelo método BFGS é registrado em tempo real no arquivo *relax.log*, permitindo o acompanhamento contínuo pelo usuário.

4.6 Estrutura de bandas

Ao especificar o parâmetro *bands*, é feito o cálculo de estrutura de bandas da estrutura gerada. Se a estrutura já foi otimizada previamente, é possível fornecer o nome do arquivo .cif correspondente, especificando-o por meio do parâmetro *cif* para que seja feito o cálculo de bandas sem a necessidade de gerar ou otimizar novamente a estrutura.

No cálculo da estrutura de bandas, é possível definir os critérios de convergência. O parâmetro *energy* especifica a variação de energia por átomo necessária para a convergência. O parâmetro *density* define o critério de convergência com base na densidade, enquanto *eigenstates* estabelece o critério para os resíduos dos autovalores. O parâmetro *band_convergence* indica quantas bandas precisam ser convergidas, podendo receber um número específico, ou *all* para convergir todas as bandas ou *occupied* para convergir apenas as bandas ocupadas.

O parâmetro *npoints* determina o número de pontos ao longo do caminho GMKG em que as bandas serão calculadas.

Capítulo 5

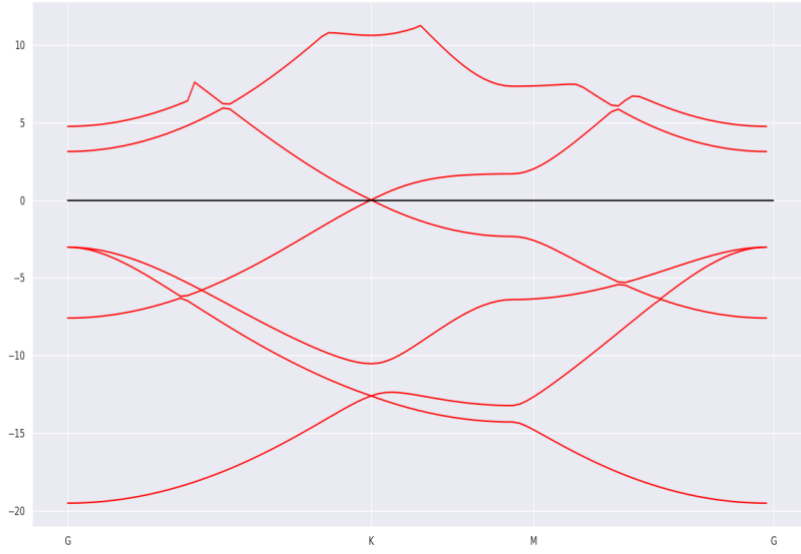
Resultados

Em primeiro lugar foi avaliado se a biblioteca GPAW seria capaz de replicar resultados previamente reportados na literatura. Para isso verificou-se se a energia da estrutura otimizada assim como a sua estrutura de bandas estavam de acordo com os valores esperados.

Na otimização da estrutura, foi utilizada uma malha de k-pontos de 13x13, considerando o ponto Γ e o método de mixing MixerDif, com os parâmetros: $\beta = 0.2$, $n_{\text{maxold}} = 5$ e peso de 100. Para o critério de convergência do algoritmo BFGS, foi utilizado um valor de $f_{\text{max}} = 0.01$. Como resultado, foi obtida uma energia de coesão de -9.14 eV por átomo, enquanto o valor esperado de acordo com a literatura é de -9.2 eV [23].

Além disso, foi realizado o cálculo da estrutura de bandas utilizando o algoritmo desenvolvido. Os resultados da estrutura de bandas estão de acordo com o que foi encontrado em [4] como pode ser observado na Figura 5.1, onde os gráficos obtidos e os calculados no artigo são comparados lado a lado.

(A)



(B)

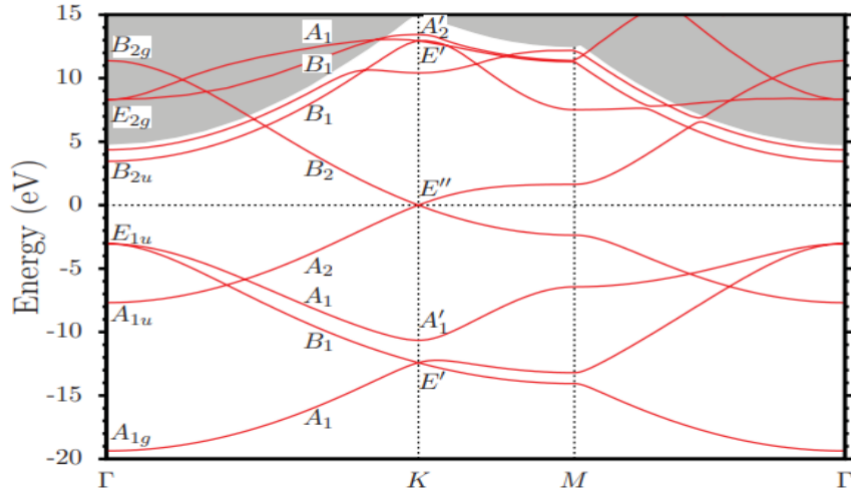


Figura 5.1: Comparação entre o resultado obtido pelo algoritmo desenvolvido (a) com o que foi reportado na literatura (b) em [4] ao longo do caminho de integração $\Gamma \rightarrow K \rightarrow M \rightarrow \Gamma$

Após verificar que a biblioteca GPAW produz resultados consistentes, decidiu-se testar o funcionamento do algoritmo para a geração de estruturas periódicas. O algoritmo foi então aplicado para criar algumas estruturas utilizando os seguintes *linkers*:

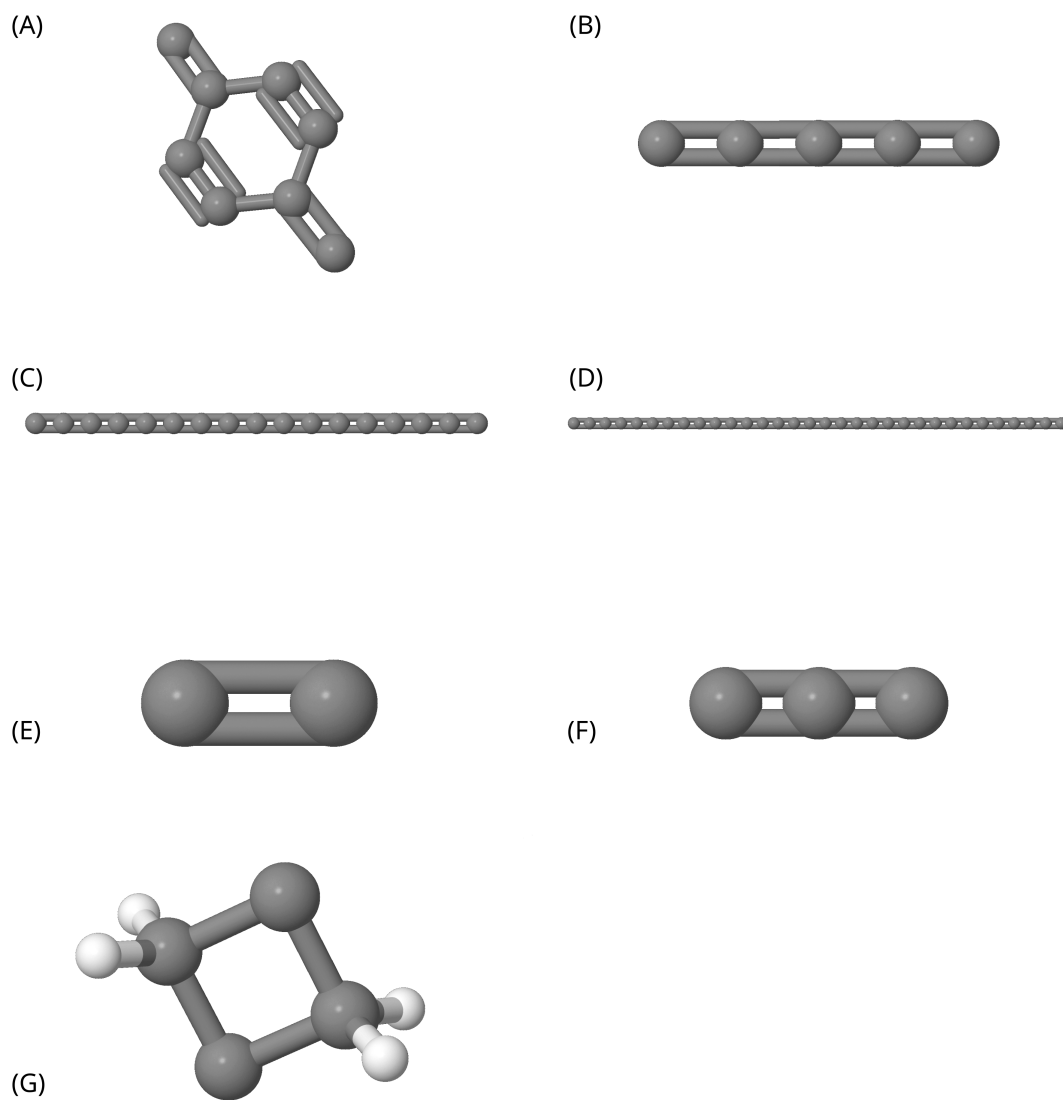


Figura 5.2: Linkers utilizados pelo algoritmo.

As figuras 5.3-5.15 mostram o resultado da aplicação do *linker* no algoritmo

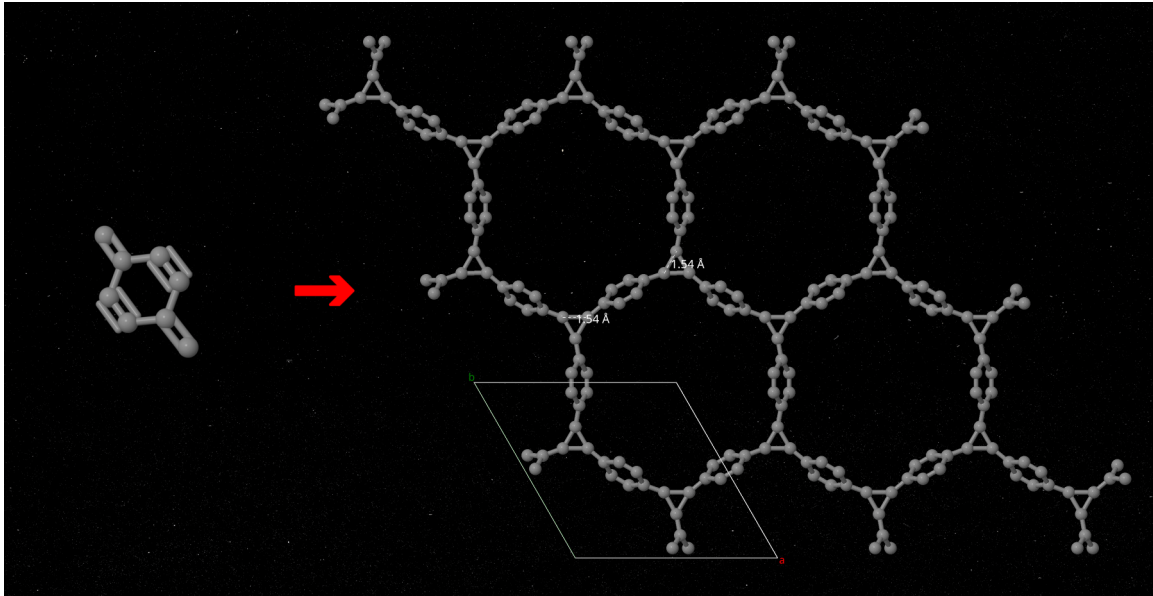


Figura 5.3: Aplicação do algoritmo para gerar uma célula unitária com simetria P_3 , utilizando o *linker* (A). A estrutura resultante apresenta 1,54 Å de distância entre pontos de conexão de *linkers* distintos. Esta figura já foi apresentada na Seção 4.1, Figura 4.1, para fins de ilustração do método, e é reutilizada aqui para análise dos resultados obtidos.

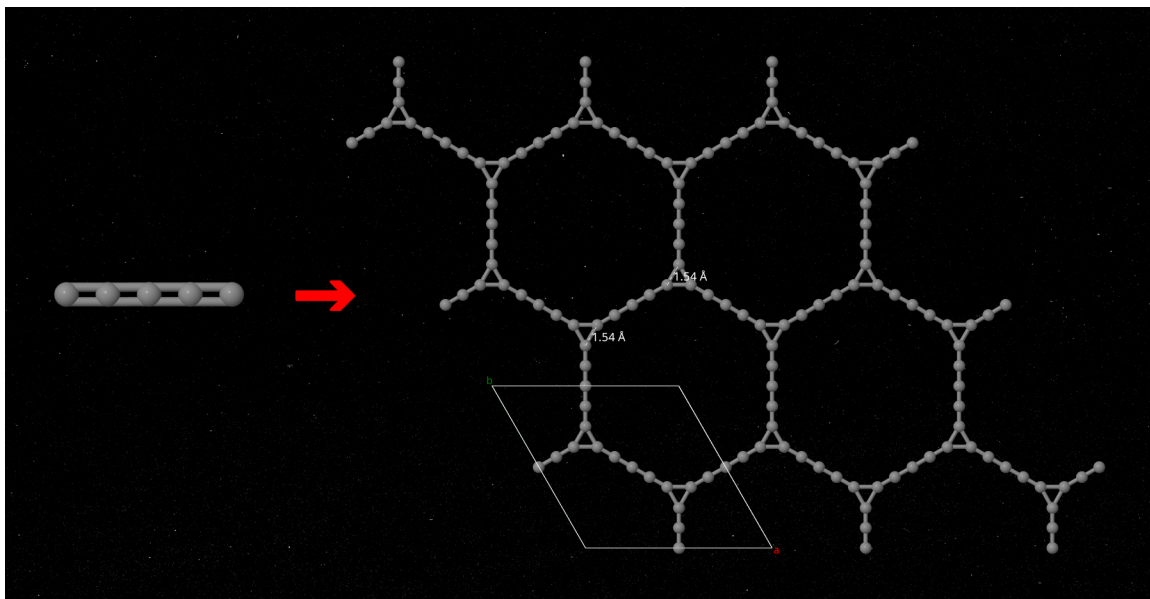


Figura 5.4: Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_3 para o *linker* (B) em que foi obtido 1.54 Å de distância entre pontos de conexão de *linkers* distintos

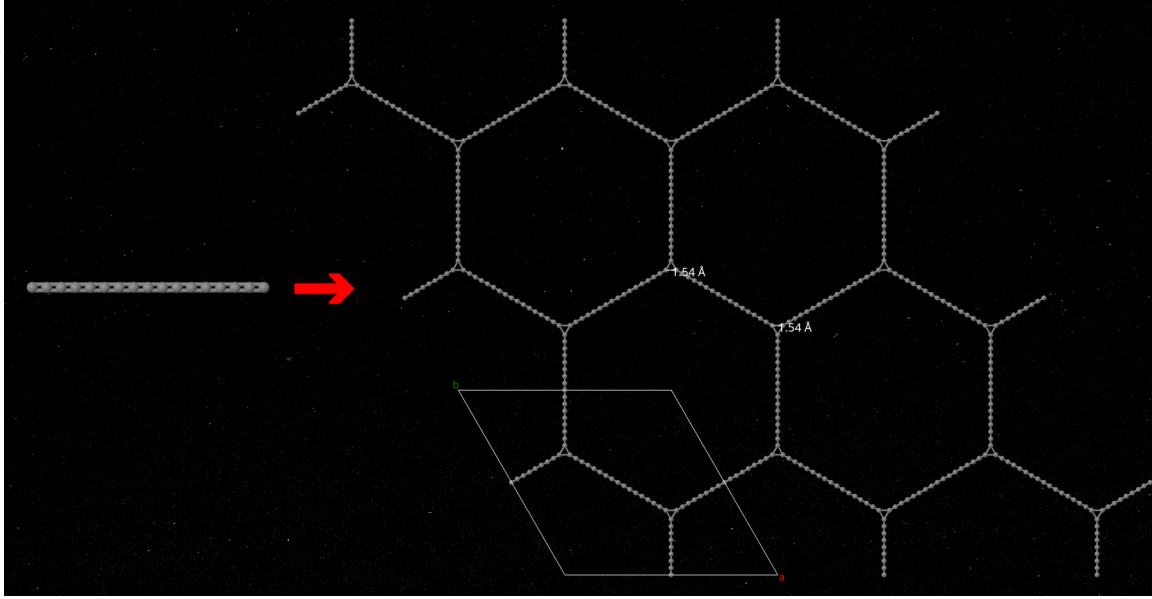


Figura 5.5: Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_3 para o *linker* (C) em que foi obtido $1.54\text{\AA}$ de distância entre pontos de conexão de *linkers* distintos

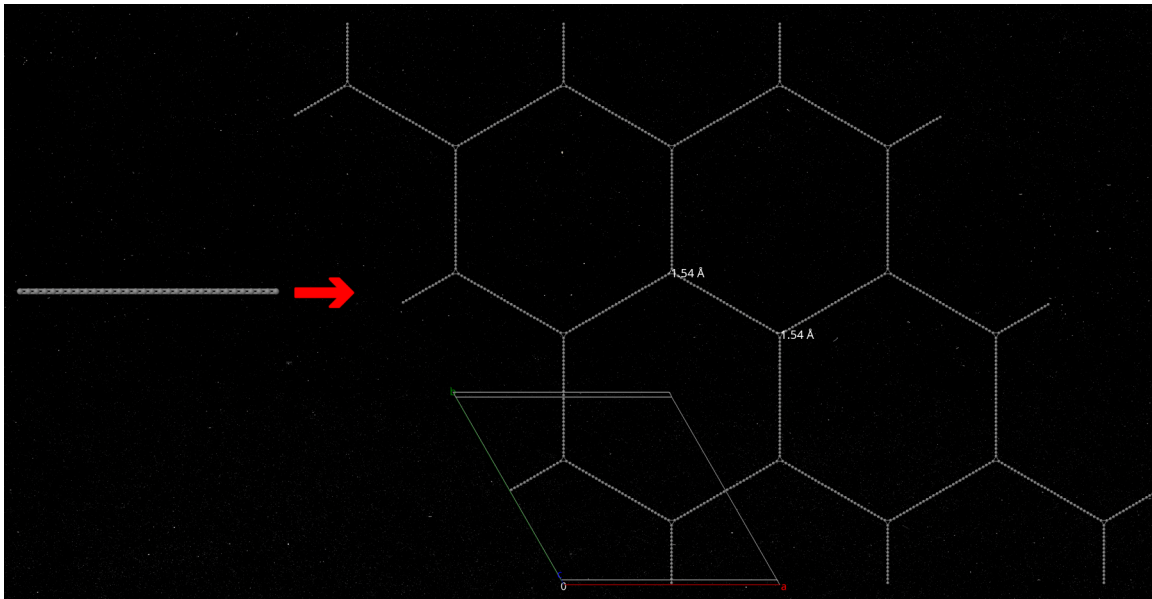


Figura 5.6: Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_3 para o *linker* (D) em que foi obtido $1.54\text{\AA}$ de distância entre pontos de conexão de *linkers* distintos

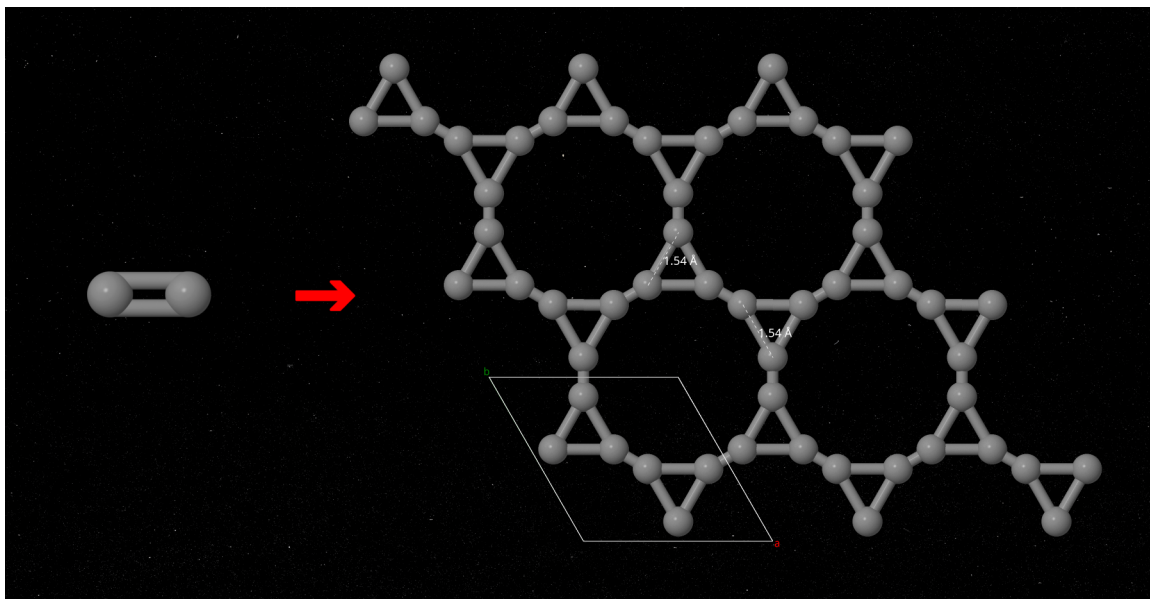


Figura 5.7: Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_3 para o *linker* (E) em que foi obtido 1.54Å de distância entre pontos de conexão de *linkers* distintos

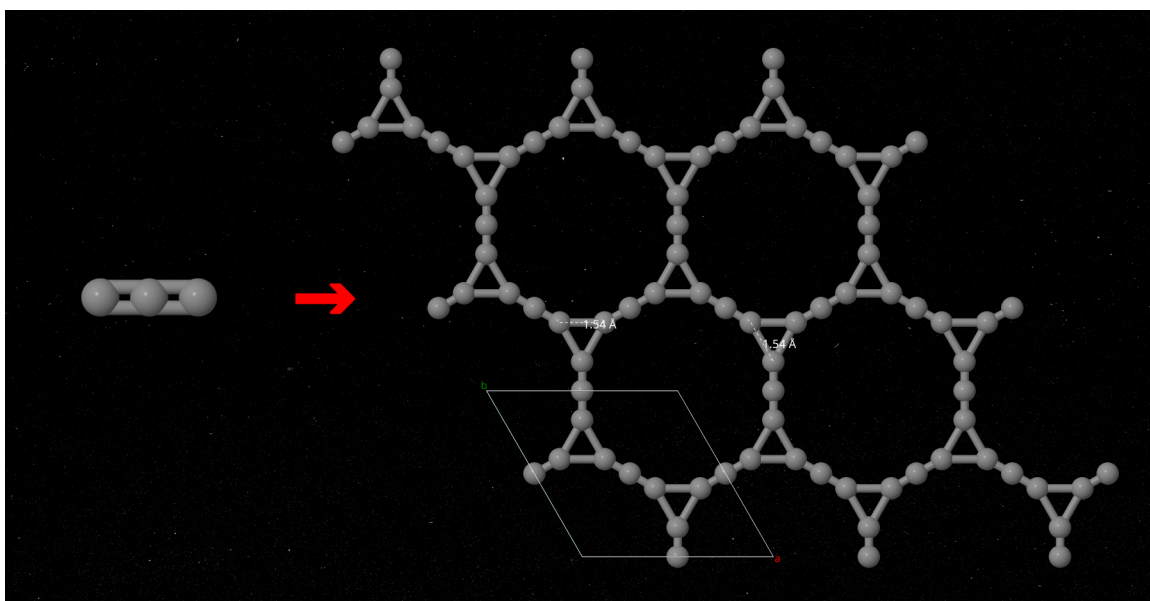


Figura 5.8: Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_3 para o *linker* (F) em que foi obtido 1.54Å de distância entre pontos de conexão de *linkers* distintos

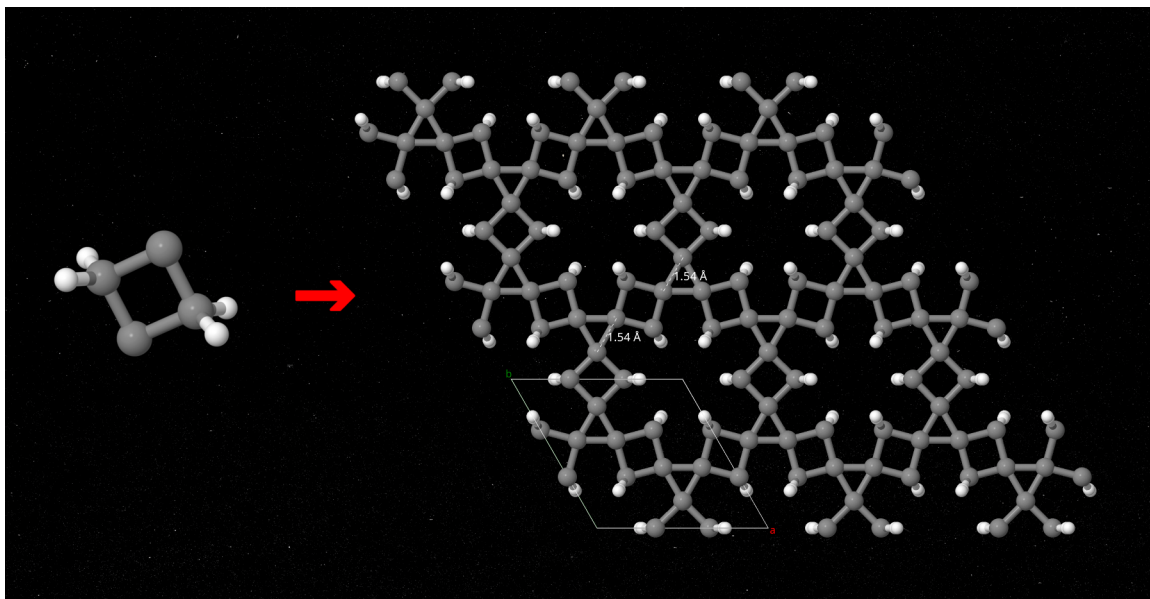


Figura 5.9: Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_3 para o *linker* (G) em que foi obtido 1.54Å de distância entre pontos de conexão de *linkers* distintos

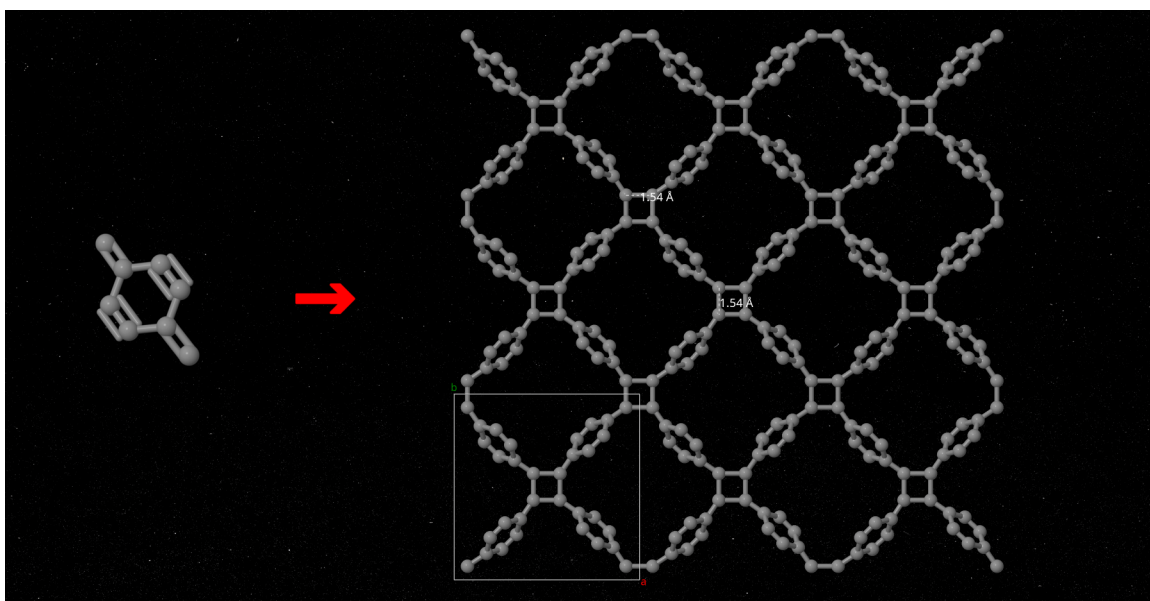


Figura 5.10: Aplicação do algoritmo para gerar uma célula unitária com simetria P_4 , utilizando o *linker* (A). A estrutura resultante apresenta 1,54 Å de distância entre pontos de conexão de *linkers* distintos. Esta figura já foi apresentada na Seção 4.2, Figura 4.3, para fins de ilustração do método, e é reutilizada aqui para análise dos resultados obtidos.

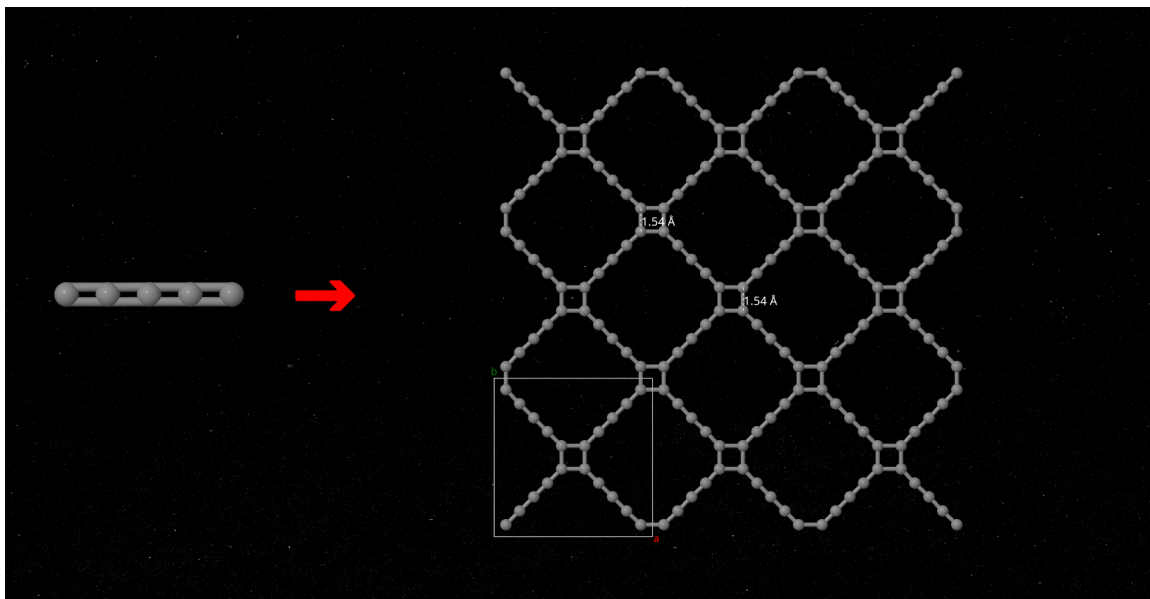


Figura 5.11: Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_4 para o *linker* (B) em que foi obtido $1.54\text{\AA}$ de distância entre pontos de conexão de *linkers* distintos

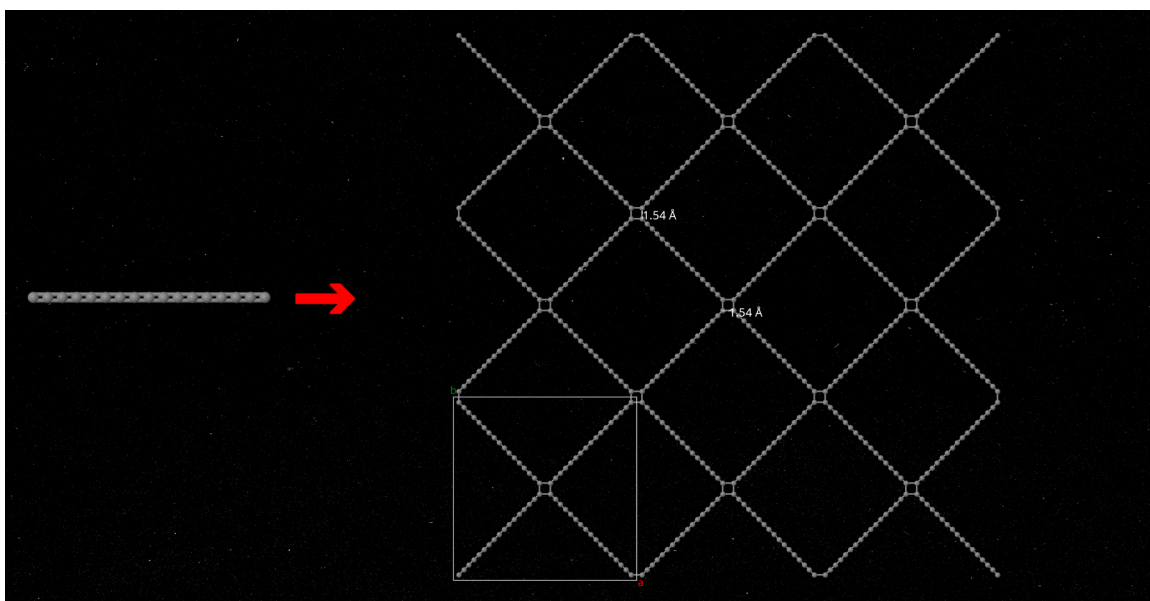


Figura 5.12: Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_4 para o *linker* (C) em que foi obtido $1.54\text{\AA}$ de distância entre pontos de conexão de *linkers* distintos

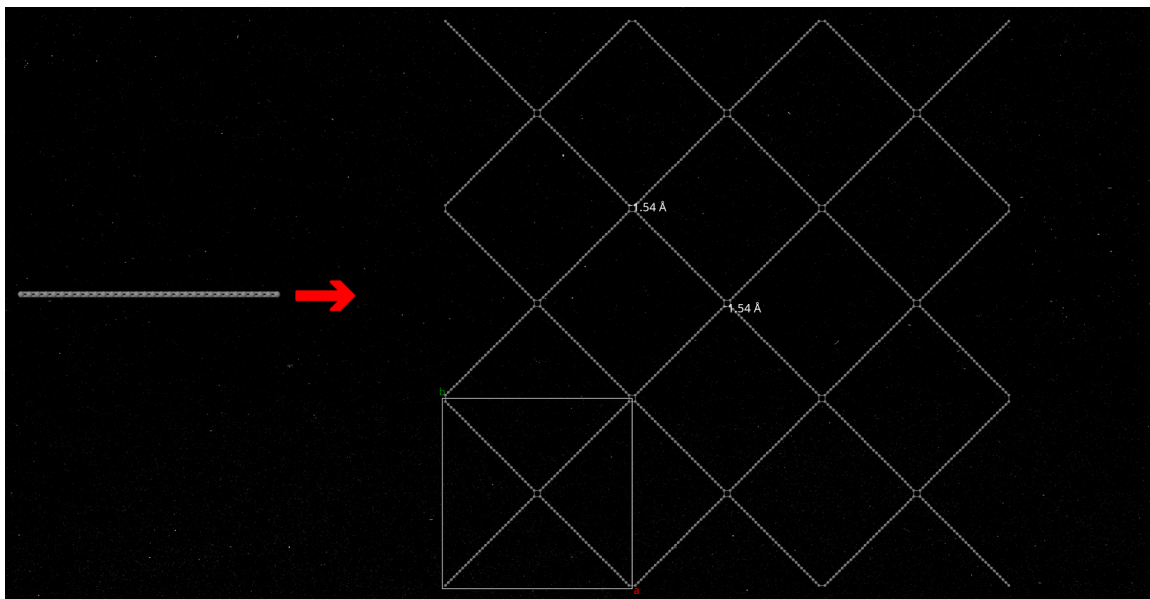


Figura 5.13: Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_4 para o *linker* (D) em que foi obtido $1.54\text{\AA}$ de distância entre pontos de conexão de *linkers* distintos

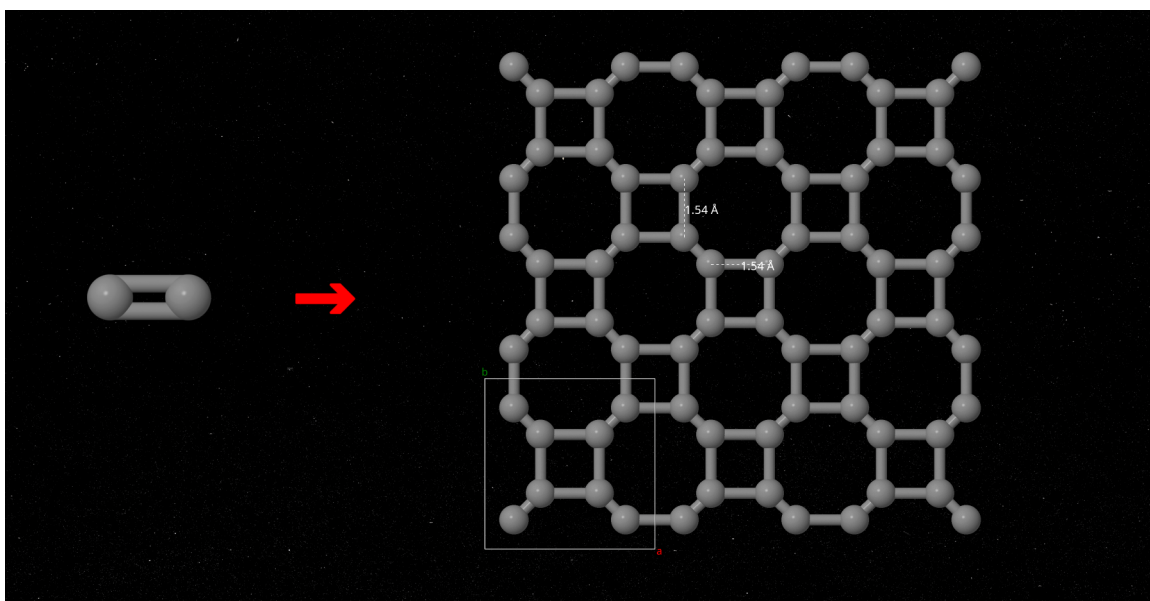


Figura 5.14: Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_4 para o *linker* (E) em que foi obtido $1.54\text{\AA}$ de distância entre pontos de conexão de *linkers* distintos

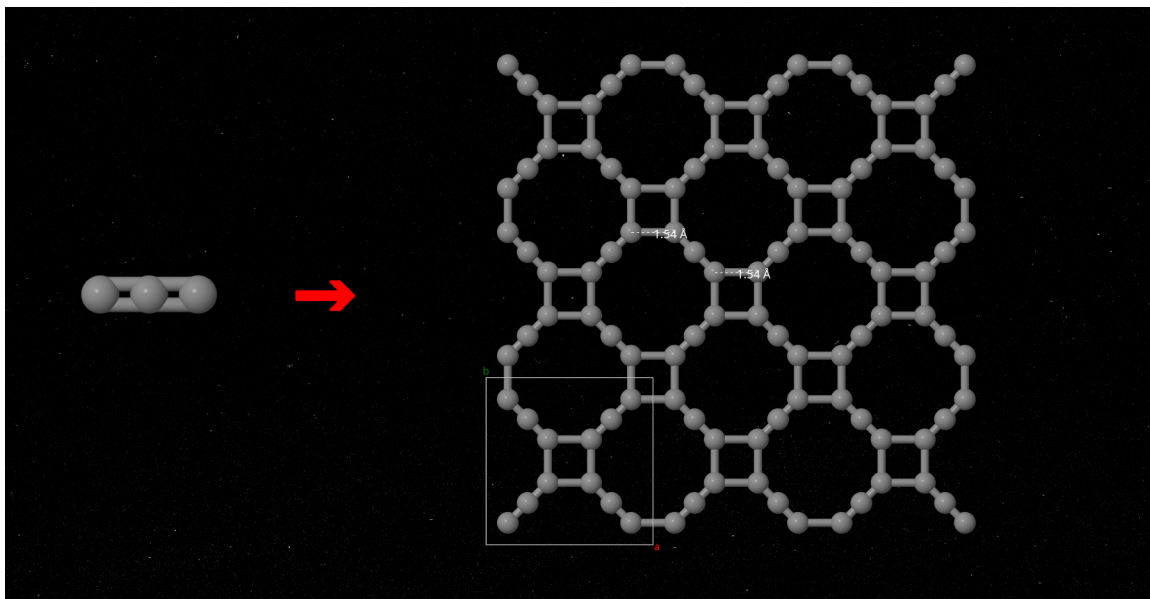


Figura 5.15: Aplicação do algoritmo para gerar célula unitária de simetria P_4 para o *linker* (F) em que foi obtido $1.54\text{\AA}$ de distância entre pontos de conexão de *linkers* distintos

Na primeira etapa do algoritmo é apenas gerado uma estrutura periódica inicial. Posteriormente o algoritmo fará uma otimização da estrutura cristalina com funcional PBE caso o usuário deseje e também cálculo da estrutura de bandas.

Vale salientar que as imagens 5.3-5.15 apenas demonstram o funcionamento do algoritmo e não necessariamente que as moléculas geradas são novidades na literatura. Por exemplo, na primeira linha e terceira coluna da figura 2 de [3] é encontrado a molécula representada pela figura 5.7 que no artigo citado foi denominada K-GRA.

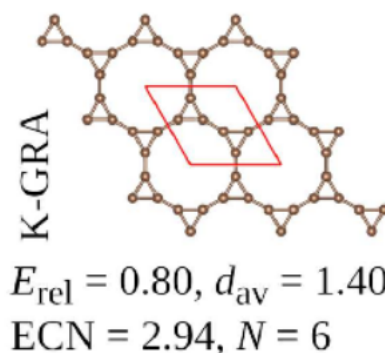


Figura 5.16: Imagem do alótropo de carbono encontrado em [3] correspondente a molécula gerada pelo algoritmo desenvolvido representada na figura 5.7.

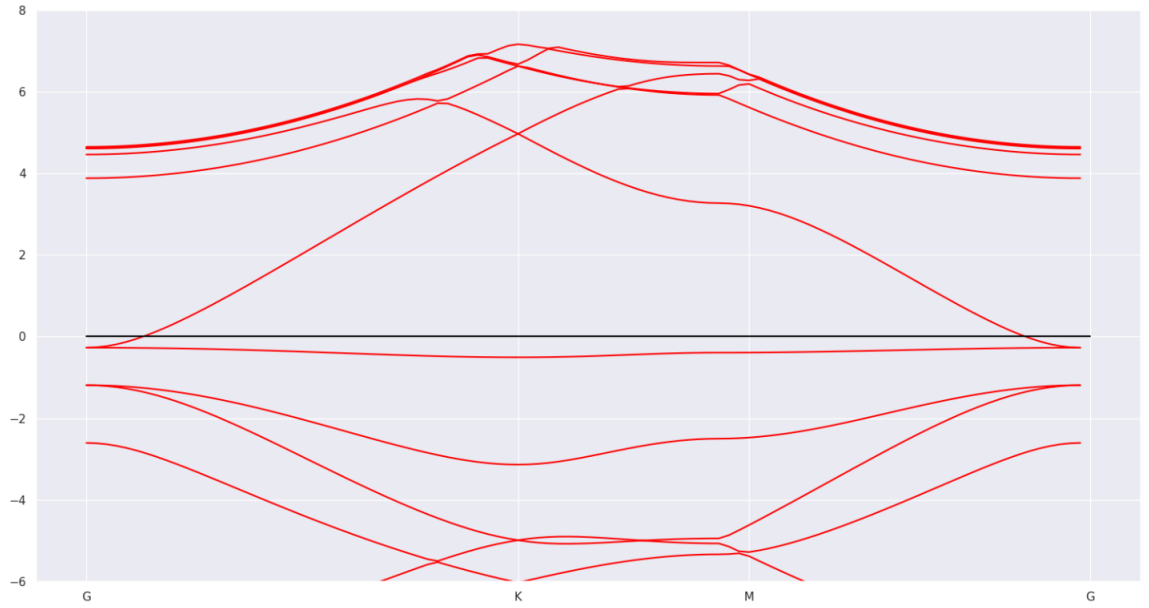
Foi realizado o cálculo da estrutura de bandas da estrutura K-GRA para comparação com os resultados obtidos em [3].

Os parâmetros de otimização da estrutura K-GRA incluíram um cutoff de ondas planas de 400 eV e uma malha de k-pontos de dimensões $13 \times 13 \times 1$ com uso do ponto Γ . O

mixer foi configurado com os parâmetros $\beta = 0.25$, $n_{\text{maxold}} = 5$ e peso $w = 0.1$. O critério de convergência para o BFGS foi definido como $f_{\text{max}} = 0.01$.

Para o cálculo da estrutura de bandas da K-GRA, foram utilizadas 150% do número de bandas necessárias, e o número de pontos no caminho de Brillouin foi $n_{\text{points}} = 100$.

(A)



(B)

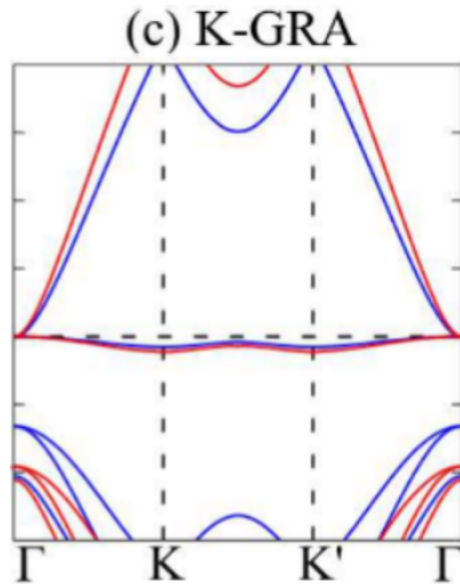


Figura 5.17: Imagem (A) representa a estrutura de bandas obtidas pelo algoritmo desenvolvido usando GPAW com funcional PBE pelo caminho $\Gamma \rightarrow K \rightarrow M \rightarrow \Gamma$. Imagem (B) representa estrutura de bandas eletrônica pelos funcionais em HSE06 (vermelho) e PBE (azul) obtida em [3] ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow K \rightarrow K' \rightarrow \Gamma$.

Considerando os resultados de bandas obtidos por GGA-PBE da molécula gerada pelo algoritmo estão de acordo com o previsto na literatura como é possível ver na figura 5.17 tendo em vista que ambas as análises preveem que a molécula seja metálica.

Foi aplicado o mesmo algoritmo de otimização seguido de cálculo de gap para a molécula correspondente a figura 5.9 em que se obteve que a molécula se trata de um isolante com gap de aproximadamente 4.110eV. Seguiu-se um cálculo da estrutura de banda utilizando o módulo CASTEP do Materials Studio, resultando num intervalo de banda de 3.865 eV. O cálculo CASTEP utilizou método Pulay de mixing com mixing length de 20 e um um cutoff de 450 eV.

A estrutura correspondendo a figura 5.9 após otimização terá a seguinte forma

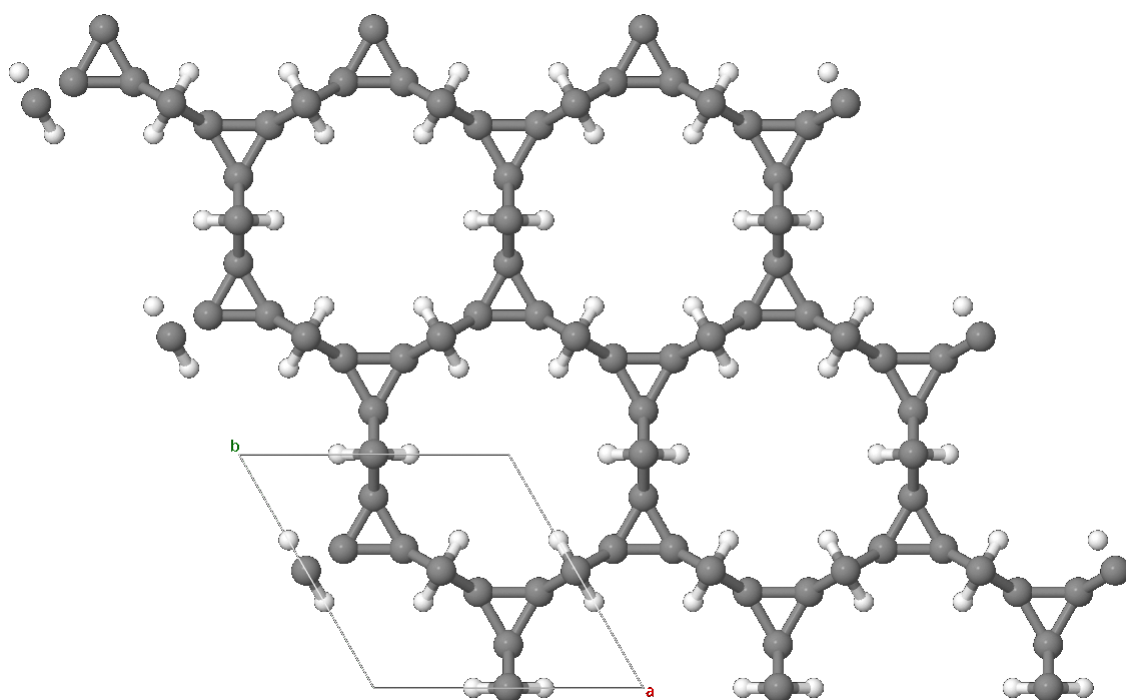


Figura 5.18: A estrutura correspondendo a figura 5.9 após otimização

Por fim tentou-se gerar a estrutura de simetria P_4 com o linker (g) da figura 5.2, porém foi obtido uma estrutura em que carbonos que não deveriam ter ligação ficaram próximos o suficiente para ser interpretados até pelo próprio jmol como possuindo ligação. Além disso, os hidrôgenios nessa estrutura ficaram próximos o suficiente para que seja interpretados como possuindo ligação entre si quando não era isso o desejado. Pelas posições atômicas não serem coerentes com o que foi desejado, teve-se que descartar a estrutura.

Capítulo 6

Conclusão

Neste trabalho foi mostrado um algoritmo que pode auxiliar na descoberta de novos materiais 2D de forma automatizada. O algoritmo gera estruturas de simetria P_3 e P_4 e pode realizar a otimização da estrutura juntamente com o cálculo do bandgap através do uso da biblioteca GPAW.

As dimensões da célula unitária e a posição do *linker* nessa célula unitária tiveram de ser derivadas matematicamente. Foi demonstrado empiricamente, para uma variedade de *linkers*, que o algoritmo é de fato capaz de gerar estruturas periódicas.

Os cálculos da energia de coesão e do bandgap efetuados pelo algoritmo foram comparados com os resultados encontrados na literatura para polímeros conhecidos, como o grafeno e o K-GRA, tendo-se verificado uma concordância entre ambos. Os cálculos efetuados com diferentes softwares como o CASTEP também concordaram com os realizados pelo algoritmo.

A utilização dos grupos de simetria P_3 e P_4 contribui para a geração de estruturas complexas, o que torna mais provável como produto do algoritmo desenvolvido a criação de estruturas inusitadas na literatura.

A ferramenta desenvolvida pode também ser aplicada em conjunto com algoritmos evolutivos para procurar estruturas planas que tenham propriedades de interesse para a indústria e de baixo custo de produção.

Mas lembre-se que foram geradas estruturas com dois grupos de simetria diferentes, mas existem no total 17 “wallpaper groups” e em cada um desses grupos pode haver mais do que uma forma de gerar uma estrutura periódica. Dessa forma, deve haver uma variedade de algoritmos que ainda não foram explorados para gerar estruturas 2D que poderiam ser incluídos em uma versão aprimorada desse trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] Clayden, Jonathan, et al. “Structure of Molecules.” Organic Chemistry, Oxford University Press, 2012., pg 144
- [2] Martin, R. M. (2012). Electronic structure: Basic theory and practical methods. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511805769> 7, 11, 13
- [3] Cavaleheiro Dias, Alexandre, et al. “Can 2D Carbon Allotropes Be Used as Photovoltaic Absorbers in Solar Harvesting Devices?” ACS Applied Energy Materials, 2024, doi:10.1021/acsaem.4c01544 x, 4, 40, 41
- [4] Kogan, E., and V. U. Nazarov. “Symmetry Classification of Energy Bands in Graphene.” Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics, vol. 85, no. 11, 2012, doi:10.1103/physrevb.85.115418. viii, 31, 32
- [5] Nocedal, J., Wright, S. J. (2006). Numerical Optimization (2nd ed.). Springer. 16
- [6] Perdew, J.P. and Kurth, S. (2003). Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century. Lecture notes in physics, pp.1–55. doi:https://doi.org/10.1007/3-540-37072-2_1. 11, 12, 13
- [7] The Computational 2D Materials Database: High-Throughput Modeling and Discovery of Atomically Thin Crystals, Sten Haastrup, Mikkel Strange, Mohnish Pandey, Thorsten Deilmann, Per S. Schmidt, Nicki F. Hinsche, Morten N. Gjerding, Daniele Torelli, Peter M. Larsen, Anders C. Riis-Jensen, Jakob Gath, Karsten W. Jacobsen, Jens Jørgen Mortensen, Thomas Olsen, Kristian S. Thygesen, 2D Materials 5, 042002 (2018) 3
- [8] Recent Progress of the Computational 2D Materials Database (C2DB), M. N. Gjerding, A. Taghizadeh, A. Rasmussen, S. Ali, F. Bertoldo, T. Deilmann, U. P. Holguin, N. R. Knøsgaard, M. Kruse, A. H. Larsen, S. Manti, T. G. Pedersen, T. Skovhus, M. K. Svendsen, J. J. Mortensen, T. Olsen, K. S. Thygesen, 2D Materials 8, 044002 (2021) 3

- [9] Liu, C., Chen, H., Wang, S., Liu, Q., Jiang, Y.-G., Zhang, D.W., Liu, M. and Zhou, P. (2020). Two-dimensional materials for next-generation computing technologies. *Nature Nanotechnology*, 15(7), pp.545–557. doi:<https://doi.org/10.1038/s41565-020-0724-3>. 4
- [10] Zhou, J., Shen, L., Costa, M.D., Persson, K.A., Ong, S.P., Huck, P., Lu, Y., Ma, X., Chen, Y., Tang, H. and Feng, Y.P. (2019). 2DMatPedia, an open computational database of two-dimensional materials from top-down and bottom-up approaches. *Scientific Data*, 6(1). doi:<https://doi.org/10.1038/s41597-019-0097-3>. 3
- [11] Jennings, P.C., Lysgaard, S., Hummelshøj, J.S., Vegge, T. and Bligaard, T. (2019). Genetic algorithms for computational materials discovery accelerated by machine learning. *npj Computational Materials*, 5(1). doi:<https://doi.org/10.1038/s41524-019-0181-4>. 3
- [12] Bandyopadhyay, A., Ghosh, D. and Pati, S.K. (2018). Shining Light on New-Generation Two-Dimensional Materials from a Computational Viewpoint. *PubMed*, 9(7), pp.1605–1612. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00044>. 4
- [13] Song, Y., Edirisuriya M. Dilanga Siriwardane, Zhao, Y. and Hu, J. (2020). Computational discovery of new 2D materials using deep learning generative models. *arXiv (Cornell University)*. doi:<https://doi.org/10.48550/arxiv.2012.09314>.
- [14] Yabo Dan, Yong Zhao, Xiang Li, Shaobo Li, Ming Hu, and Jianjun Hu. Generative adversarial networks (gan) based efficient sampling of chemical composition space for inverse design of inorganic materials. *npj Computational Materials*, 6(1):1–7, 2020. 4
- [15] Mrozek, A.D.A.M., Kuś, W. and Burczyński, T., 2015. Hybrid parallel evolutionary algorithm in optimization of 2d graphene-like materials. *Comput. Methods Mater. Sci*, 15(1), pp.103-110. 3
- [16] Burczyński, T., Poteralski, A. and Szczepanik, M. (2003). Genetic generation of 2D and 3D structures. *Computational Fluid and Solid Mechanics 2003*, pp.2221–2225. doi:<https://doi.org/10.1016/b978-008044046-0.50545-5>. 3
- [17] Chaves, A., Azadani, J.G., Alsalman, H. et al. Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials. *npj 2D Mater Appl* 4, 29 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41699-020-00162-4> 4
- [18] Ma, Q., Ren, G., Xu, K. and Ou, J.Z. (2020). Tunable Optical Properties of 2D Materials and Their Applications. *Advanced Optical Materials*, 9(2), p.2001313. doi:<https://doi.org/10.1002/adom.202001313>. 4

- [19] Tipler, P.A. and Llewellyn, R., 2007. Modern physics. Macmillan Higher Education, isbn 978-0-7167-7550-8 9, 10
- [20] Rassolov, V.A. and Garashchuk, S. (2008). Computational complexity in quantum chemistry. Chemical Physics Letters, 464(4-6), pp.262–264. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.09.026>. 10
- [21] Lim, S., Park, H.-S., Yamamoto, G., Lee, C. and Ji Won Suk (2021). Measurements of the Electrical Conductivity of Monolayer Graphene Flakes Using Conductive Atomic Force Microscopy. [online] 11(10), pp.2575–2575. doi:<https://doi.org/10.3390/nano11102575>. 1
- [22] Song, Y.S. (2024). Graphene-Based Interconnect for Semiconductor-Plausible Goal or Elusive Goal? pp.895–914. doi:https://doi.org/10.1007/978-981-99-6649-3_61. 1
- [23] Yazyev, O. V., Louie, S. G. (2010). "Electronic transport in polycrystalline graphene."Nature Materials, 9, 806-809. This work discusses various properties of graphene, including its electronic structure and stability. 31
- [24] Geim, A. K., Novoselov, K. S. (2004). "Electric field effect in atomically thin carbon films."Science, 306(5696), 666-669.DOI: 10.1126/science.1102896 1
- [25] Jens Jørgen Mortensen, Ask Hjorth Larsen, Mikael Kuisma et al. GPAW: An open Python package for electronic structure calculations featured J. Chem. Phys. 160, 092503 (2024) 2
- [26] Ask Hjorth Larsen, Jens Jørgen Mortensen, Jakob Blomqvist, Ivano E. Castelli, Rune Christensen, Marcin Dułak, Jesper Friis, Michael N. Groves, Bjørk Hammer, Cory Hargus, Eric D. Hermes, Paul C. Jennings, Peter Bjerre Jensen, James Kermode, John R. Kitchin, Esben Leonhard Kolsbjerg, Joseph Kubal, Kristen Kaasbjerg, Steen Lysgaard, Jón Bergmann Maronsson, Tristan Maxson, Thomas Olsen, Lars Pastewka, Andrew Peterson, Carsten Rostgaard, Jakob Schiøtz, Ole Schütt, Mikkel Strange, Kristian S. Thygesen, Tejs Vegge, Lasse Vilhelmsen, Michael Walter, Zhenhua Zeng, Karsten Wedel Jacobsen The Atomic Simulation Environment—A Python library for working with atoms J. Phys.: Condens. Matter Vol. 29 273002, 2017 2
- [27] Ouyang, J., Rao, S., Liu, R., Wang, L., Chen, W., Tao, W. and Kong, N. (2022). 2D materials-based nanomedicine: From discovery to applications. Advanced Drug Delivery Reviews, [online] 185, p.114268. 1
- [28] Fedorov, E. (1891). Symmetry of Regular Systems of Figures. Zapiski Imperatorskogo Sankt-Peterburgskogo Mineralogicheskogo Obshchestva, Series 2, 28, 1–146. 7

- [29] Dummit, D.S. and Foote, R.M. (2003). Abstract Algebra, 3rd Ed. ISBN 978-0-471-43334-7 viii, 6
- [30] GEOGEBRA. GeoGebra – Dynamic Mathematics for Everyone. Disponível em: <https://www.geogebra.org/>. Acesso em: 06/01/2025.
- [31] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>
- [32] Nespolo, M. and Souvignier, B. (2009). Point groups in crystallography. *Zeitschrift für Kristallographie*, 224(3).
- [33] Wallace, P.R. (1947). The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, 71(9), pp.622–634. doi:<https://doi.org/10.1103/physrev.71.622>. 1
- [34] Bishop, D. M. (1993). Group Theory and Chemistry. Dover Publications. ISBN: 0-486-67355-3 5
- [35] Bishop, C. M. (2006). Pattern Recognition and Machine Learning. Springer. ISBN: 978-0387-31073-2 13
- [36] Broyden, C.G. (1970). The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms. *IMA Journal of Applied Mathematics*, 6(3), pp.222–231. doi:<https://doi.org/10.1093/imamat/6.3.222>. 15
- [37] Schattschneider, D. (1978). The Plane Symmetry Groups: Their Recognition and Notation. *The American Mathematical Monthly*, 85(6), pp.439–450. doi:<https://doi.org/10.1080/00029890.1978.11994612>. 7
- [38] N. F. M. Henry and K. Lonsdale, *International Tables for X-Ray Crystallography*, vol. 1, Kynoch Press, Birmingham, England, 1952. 7
- [39] Bragg William Lawrence and Gibbs Reginald Edmund, 1925, The structure of α and β quartz, *Proc. R. Soc. Lond. A* 109405–427, <http://doi.org/10.1098/rspa.1925.0135> 9
- [40] Zhao, M., Chen, W., Wu, W. and Li, B., 2021. A Novel BN Polymorph in P4/mbm Phase with a (4,4) Nanotube. *physica status solidi (b)* [online]. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.202100333>. 9
- [41] Burden, R. L., Faires, J. D. (2010). **Numerical Analysis** (9th ed.). Brooks/Cole, Cengage Learning. 14

- [42] Kittel, C. (2004). Introduction to solid state physics (8th ed.). John Wiley Sons. 12
- [43] PLANCK, Max. Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum. In: Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Jahre 1900, vol. 2, no. 17, pp. 237-245. 9
- [44] De Broglie, L. (1924) Recherches sur la théorie des quanta. PhD Thesis, Masson, Paris. <https://doi.org/10.1051/anphys/192510030022> 9
- [45] Gerlach, W., Stern, O. (1922). Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld. The European Physical Journal A, 9(1), 349–352. <https://doi.org/10.1007/bf01326983> 10
- [46] Schrödinger, E. “Quantisierung als Eigenwertproblem.” *Annalen der Physik*, vol. 384, no. 4, 1926, pp. 361–376. <https://doi.org/10.1002/andp.19263840404> 10
- [47] Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. The Physical Review, 136(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864> 11
- [48] Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; et al. *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 567–570.
- [49] BIOVIA Materials Studio, Version 2017; Dassault Systèmes: San Diego, CA, 2016.