

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Guilherme Kazuo Inui

**Perovskitas Híbridas com Moléculas Orgânicas Quirais:
Um Estudo *Ab initio* das Propriedades Físico-químicas**

São Carlos

2024

Guilherme Kazuo Inui

**Perovskitas Híbridas com Moléculas Orgânicas Quirais:
Um Estudo *Ab initio* das Propriedades Físico-químicas**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

São Carlos

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: *Guilherme K. Inui*
Data: 12/04/2024

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Inui, Guilherme Kazuo

Perovskitas híbridas com moléculas orgânicas quirais: um estudo Ab initio das propriedades físico-químicas / Guilherme Kazuo Inui. — São Carlos, 2024.
85 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2024.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

1. Perovskita quiral. 2. Propriedades físico-químicas. 3. Alinhamento de bandas. 4. DFT. I. Título.



Este trabalho é dedicado aos meus familiares e amigos que me apoiaram e sempre acreditaram em todo meu percurso.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu pai Décio Toshio Inui e minha mãe Cecília Kazumi Miyashita Inui por todo o apoio, amor e carinho que me proporcionaram todos os dias para trilhar este caminho extremamente importante da minha vida, fazendo-me desenvolver muito mais forte profissionalmente e pessoalmente. Também agradeço meus irmãos Beatriz e Henrique por todo o suporte que me deram para conseguir chegar onde cheguei e ser quem eu sou. Além disso, meu imenso agradecimento à Aline por cada momento de amor, felicidade, apoio e parceria que tivemos e por trilhar este difícil caminho tornando-o sempre cada vez mais leve.

Minha gratidão aos meus amigos de São Carlos mais próximos Leandro, Ana Carolina, Leonardo, Flávio e Letícia por todo o apoio durante toda a graduação e pós-graduação com todas as risadas e ensinamentos compartilhados que tornaram todos os problemas diários mais diminutos. Aos meus amigos Renan, Rafael, Lukas, Bruno, Roger, Leonardo e Wesley pelas horas de jogos que tornaram os dias menos estressantes.

Agradeço imensamente ao meu professor e orientador Juarez Lopes Ferreira da Silva por todos os ensinamentos, suporte, apoio e incentivo dedicados a mim e por toda a experiência compartilhada durante esses longos anos de graduação e pós-graduação. Aos meus coorientadores e colaboradores prof. Dr. Rafael Besse e Dr. José Eduardo González, meu sincero agradecimento por toda a paciência e todas as longas horas investidas com reuniões, ajudas e ensinamentos. Agradeço também toda a estrutura fornecida e a todos os integrantes do grupo QTNano.

Meus agradecimentos às agências de fomento CAPES e FAPESP pelo financiamento de todas as atividades de pesquisa e laboratório que proporcionaram. E, não menos importante, à todos os funcionários de limpeza e biblioteca da Universidade de São Paulo por me proporcionarem um local limpo, agradável e de fácil utilização para meus estudos. A todos os docentes, técnicos de laboratório e funcionários da pós-graduação por toda a atenção e tempo dedicados a minha formação profissional e pessoal. E, por fim, aos funcionários do restaurante universitário por todas as refeições proporcionados.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos.”

Isaac Newton

RESUMO

INUI, G. K. **Perovskitas Híbridas com Moléculas Orgânicas Quirais: Um Estudo *Ab initio* das Propriedades Físico-químicas.** 2024. 85p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2024.

A incorporação de moléculas quirais em materiais baseados em perovskitas híbridas abriu novos caminhos para ajustar as propriedades optoeletrônicas dessas perovskitas por meio da transferência de quiralidade para a estrutura inorgânica. No entanto, ainda há uma lacuna na compreensão da interação em escala atômica entre moléculas quirais e a composição química que contribuem na melhora das propriedades físico-químicas desses materiais. Neste estudo, utilizamos a teoria do funcional de densidade para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas de perovskitas quirais $(R-/S-NEA)_2BX_4$ ($R-/S-NEA = R-/S-1-(1-Naftil)etilamônio$, onde $B = Ge, Sn, Pb$, $X = Cl, Br, I$). Constatamos que os enantiômeros R e S e os modelos de cristais tridimensionais e *slabs* da estrutura Ruddlesden-Popper têm diferenças mínimas nas constantes de rede, parâmetros estruturais locais e propriedades eletrônicas. No entanto, os enantiômeros diferentes resultam em orientações opostas de inclinação octaédrica, decorrentes da transferência de quiralidade para a estrutura inorgânica, e, também, uma consequência da substituição da eletronegatividade do halogênio. Essa transferência também é evidente nos efeitos de acoplamento spin-órbita de Rashba-Dresselhaus na estrutura eletrônica. Além disso, demonstramos que as diferenças nos *band gap* são principalmente governadas pelos níveis de energia atômica naturais dos elementos inorgânicos, enquanto as moléculas orgânicas desempenham um papel crucial no controle do potencial iônico e afinidade eletrônica para sistemas com átomos leves. Os valores de *band gap* variam de 1,91 eV a 3,77 eV, apontando para o potencial de design de materiais optoeletrônicos avançados.

Palavras-chave: Perovskita quiral, propriedades físico-químicas, alinhamento de bandas, DFT.

ABSTRACT

INUI, G. K. **Hybrid Perovskites with Chiral Organic Molecules: An *Ab initio* Study of Physicochemical Properties**. 2024. 85p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2024.

The incorporation of chiral molecules into hybrid perovskite-based materials has paved the way for tailoring the optoelectronic properties of these perovskites through chirality transfer to the inorganic framework. However, there remains a gap in understanding the atomic-scale interaction between chiral molecules and the chemical composition driving the physicochemical properties of these materials. In this study, we employ density functional theory to investigate the structural and electronic properties of chiral perovskites $(R-/S\text{-NEA})_2BX_4$ ($R-/S\text{-NEA} = R-/S\text{-1-(1-Naphthyl)ethylammonium}$, where $B = \text{Ge, Sn, Pb}$, $X = \text{Cl, Br, I}$). We find that R- and S-enantiomers and 3D bulk and *slab* models of the Ruddlesden–Popper structure exhibit minimal differences in lattice constants, local structural parameters, and electronic properties. However, different enantiomers lead to opposite orientations of octahedral tilting due to chirality transfer to the inorganic framework, a consequence of halide electronegativity substitution. This transfer is also evident in Rashba–Dresselhaus spin-orbit coupling effects on the electronic band structure. Additionally, we demonstrate that differences in *band gap* are primarily governed by the natural atomic energy levels of inorganic elements, while organic molecules play a crucial role in controlling ionic potential and electron affinity for systems with light atoms. *Band gap* values range from 1,91 eV to 3,77 eV, pointing to the potential for designing advanced optoelectronic materials.

Keywords: Chiral perovskites, physicochemical properties, band offsets, DFT.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Evolução da fonte solar fotovoltaica no Brasil (ABSOLAR, 2023).	19
Figura 2	– Ilustração das estruturas tipo perovskitas em sua forma tridimensional (<i>bulk</i>), sua forma bidimensional (<i>slab</i>) e sua forma quiral.	21
Figura 3	– Ilustração do ciclo auto-consistente implementado no código VASP.	30
Figura 4	– Representação gráfica do acoplamento <i>spin</i> -órbita. Autoria própria.	35
Figura 5	– Estruturas cristalinas de perovskita quiral bidimensional (NEA) ₂ PbBr ₄ (NEA = 1-(1-naftil)etilamônio) para os enantiômeros R- e S-.(JANA <i>et al.</i> , 2020)	39
Figura 6	– Parâmetros de equilíbrio (a_0 , b_0 e c_0) para perovskitas quirais A_2BX_4 com cátion $A = \text{NEA}$. Valores <i>bulk</i> são representados por símbolos cheios e <i>slabs</i> por símbolos vazios. Devido ao vácuo imposto nas estruturas <i>slab</i> , foram subtraídos 15 Å do valor do parâmetro c_0	42
Figura 7	– Parâmetros de estrutura local para perovskitas quirais A_2BX_4 com $A = \text{NEA}$. $\Delta\theta$ representa a distorção do octaedro, o número de coordenação efetiva médio de átomos de metal B (ECN_{av}^B) e o maior valor para a razão de comprimentos opostos de ligação (l_1/l_2). Os valores para o <i>bulk</i> são representados por símbolos cheios e entre <i>slabs</i> por símbolos vazios.	47
Figura 8	– Cargas atômicas médias por espécie química para as perovskitas quirais (NEA) ₂ BX ₄ e energia coesiva de estruturas orgânicas e inorgânicas congeladas (E_{coe}^{org} e E_{coe}^{inorg} , respectivamente), e energia de ligação (E_b). Símbolos preenchidos representam valores de estruturas em <i>bulk</i> , e símbolos vazios são para <i>slabs</i>	53
Figura 9	– Estrutura eletrônica de bandas e densidade local de estados: (a) Estrutura de bandas eletrônicas e densidade de estados (DOS) para (NEA) ₂ SnCl ₄ em <i>bulk</i> e monocamada calculadas com PBE+D3. (b) Monocamada (NEA) ₂ SnX ₄ , onde $X = \text{Cl, Br, I}$, calculadas com DFT-PBE+D3+SOC+ χ . A máxima da banda de valência é definida como energia zero em ambas as figuras.	56
Figura 10	– <i>Spin-splitting</i> na estrutura de bandas devido ao efeito Rashba–Dresselhaus (JANA <i>et al.</i> , 2020). O painel direito mostra a correlação entre distorções interoctaédricas ($\Delta\theta$) e o parâmetro de <i>spin-splitting</i> α_{eff} , com ajuste linear correspondente ($R^2 = 0,925$).	57
Figura 11	– Espectro de absorção nas direções XX , YY e ZZ para perovskitas 2D de (S-NEA) ₂ SnI ₄ com funcional PBE+D3+SOC+ χ . As linhas tracejadas representam o valor da lacuna fundamental direta da banda.	58

Figura 12 – Posições dos alinhamentos de banda para perovskitas $(NEA)_2BX_4$ em estruturas <i>slabs</i> obtidas com os funcionais PBE+D3, PBE+D3+SOC, HSE06+D3 e PBE+D3+SOC+ χ . As energias do VBM e CBM em relação ao nível do vácuo são mostradas juntamente com as contribuições orbitais mais relevantes para as bordas das bandas. As linhas vermelhas, ou seja, os deslocamentos de banda HSE06+D3 e PBE+D3, estão descritos apenas no ponto Γ . O operador tesoura (χ) é calculado separadamente tanto para o VBM quanto para o CBM usando a equação $VBM^{PBE+D3+SOC+\chi} = VBM^{PBE+D3+SOC} + VBM^{HSE+D3} - VBM^{PBE+D3}$. A mesma equação é válida para os valores de CBM.	59
Figura 13 – Descrição detalhada do método tradicional.	73
Figura 14 – Teste de convergência dos parâmetros de volume em \AA^3 e pressão na célula unitária em kB para cada passo iônico do cálculo utilizando o método tradicional de <i>stress tensor</i> . As linhas pontilhadas representam a ressubmissão do cálculo.	73
Figura 15 – Descrição detalhada do método alternativo.	74
Figura 16 – Teste de convergência dos parâmetros de volume em \AA^3 e pressão na célula unitária em kB para cada passo iônico do cálculo utilizando o método alternativo de <i>stress tensor</i> . As linhas pontilhadas representam a ressubmissão do cálculo.	74
Figura 17 – Teste de convergência de \mathbf{k} -points realizado para a estrutura perovskita $(S-NEA)_2SnCl_4$, com os valores relativos das propriedades físicas dos parâmetros de rede (a_0 , b_0 e c_0), volume (V_0), energia por átomo (ΔE_{tot}) e <i>band gap</i> no ponto gama (E_g^Γ) em relação ao número de pontos \mathbf{k} na Zona de Brillouin.	76
Figura 18 – Teste de convergência de energia de corte realizado para a estrutura perovskita $(S-NEA)_2SnCl_4$, com os valores relativos das propriedades físicas dos parâmetros de rede (a_0 , b_0 e c_0), volume (V_0), energia por átomo (ΔE_{tot}) e do <i>band gap</i> no ponto gama (E_g^Γ) em relação ao parâmetro de entrada ENCUT, o qual é baseado na energia de corte. . .	78

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Informações estruturais nos Arquivos de Informação Cristalográfica (CIF, do inglês *Crystallographic Information Files*) com nome da estrutura, número de átomos (N_{at}), parâmetros de rede (a_0 , b_0 , c_0 , α_0 , β_0 e γ_0). NEA = 1-(1-naftil)etilamônio. Os prefixos R- e S- são utilizados para as formas levogira e dextrogira, respectivamente, designadas para enantiômeros de centros estereogênicos quirais. 38
- Tabela 2 – Os parâmetros considerados para a estrutura incluem os valores de rede (a_0 , b_0 , c_0 , α_0 , β_0 e γ_0), o volume (V_0), o número médio de coordenação efetiva para os átomos no sítio B, a energia por átomo e a energia de *band gap*, relacionados às estruturas de perovskitas quirais contendo o cátion NEA (*Naftiletilamônio*). Esses parâmetros foram calculados para uma estrutura composta por 118 átomos, utilizando uma malha de pontos \mathbf{k} de $3 \times 3 \times 1$ e uma energia de corte (ENCUT) de 841,804 eV. 40
- Tabela 3 – Fórmula estrutural, parâmetros de rede (a_0 , b_0 , c_0 , α_0 , β_0 e γ_0), energia por átomo e a energia de *band gap* para *slabs* de perovskitas quirais com o cátion *Naftiletilamônio* (NEA), 118 átomos e um vácuo de 15 Å entre as camadas. 41
- Tabela 4 – Regressão linear dos parâmetros de rede de equilíbrio com raios atômicos de halogênio para modelos *bulk* com enantiômeros R ou S e os respectivos metais bivalentes envolvem a determinação dos coeficientes angulares e lineares para ajustar a regressão linear. O coeficiente R^2 é utilizado para avaliar a medida estatística da variação, e a variação relativa (δ) dos raios dos halogênios maiores para menores é calculada pela fórmula $\delta = \frac{\text{maior}-\text{menor}}{\text{menor}} \times 100$ 43
- Tabela 5 – Regressão linear dos parâmetros de rede de equilíbrio com raios atômicos de halogênio para modelos *bulk* com enantiômeros R ou S e os respectivos metais bivalentes envolvem a determinação dos coeficientes angulares e lineares para ajustar a regressão linear. O coeficiente R^2 é utilizado para avaliar a medida estatística da variação, e a variação relativa (δ) dos raios dos halogênios maiores para menores é calculada pela fórmula $\delta = \frac{\text{maior}-\text{menor}}{\text{menor}} \times 100$ 44

Tabela 6	– Regressão linear dos parâmetros de rede de equilíbrio com raios atômicos de halogênio para modelos <i>slab</i> com enantiômeros R ou S e os respectivos metais bivalentes envolvem a determinação dos coeficientes angulares e lineares para ajustar a regressão linear. O coeficiente R^2 é utilizado para avaliar a medida estatística da variação, e a variação relativa (δ) dos raios dos halogênios maiores para menores é calculada pela fórmula $\delta = \frac{\text{maior}-\text{menor}}{\text{menor}} \times 100$	45
Tabela 7	– Regressão linear dos parâmetros de rede de equilíbrio com raios atômicos de halogênio para modelos <i>slab</i> com enantiômeros R ou S e os respectivos metais bivalentes envolvem a determinação dos coeficientes angulares e lineares para ajustar a regressão linear. O coeficiente R^2 é utilizado para avaliar a medida estatística da variação, e a variação relativa (δ) dos raios dos halogênios maiores para menores é calculada pela fórmula $\delta = \frac{\text{maior}-\text{menor}}{\text{menor}} \times 100$	46
Tabela 8	– Comparação das distâncias opostas no octaedro entre B e X em perovskitas no modelo <i>bulk</i> com o cátion <i>Naftiletilamônio</i> (NEA), onde l_1 é um comprimento de ligação e l_2 seu comprimento de ligação oposto, e l_1/l_2 é a razão entre o comprimento de ligação e seu oposto. Todas as computações foram realizadas com uma malha $3 \times 3 \times 1$ de \mathbf{k} -points e ENCUT = 841,804 eV.	48
Tabela 9	– Comparação das distâncias opostas no octaedro entre B e X em perovskitas no modelo <i>slab</i> com o cátion <i>Naftiletilamônio</i> (NEA), onde l_1 é um comprimento de ligação e l_2 seu comprimento de ligação oposto, e l_1/l_2 é a razão entre o comprimento de ligação e seu oposto. Todas as computações foram realizadas com uma malha $3 \times 3 \times 1$ de \mathbf{k} -points e ENCUT = 841,804 eV.	49
Tabela 10	– Quantificação da distorção estrutural entre octaedros inorgânicos para sistemas <i>bulk</i> de perovskitas quirais baseadas em NEA. $\Delta\theta$ é calculado com base na fórmula $\Delta\theta = \frac{ \theta_1-\theta_2 + \theta_3-\theta_4 }{2}$	50
Tabela 11	– Quantificação da distorção estrutural entre octaedros inorgânicos para sistemas <i>slab</i> de perovskitas quirais baseadas em NEA. $\Delta\theta$ é calculado com base na fórmula $\Delta\theta = \frac{ \theta_1-\theta_2 + \theta_3-\theta_4 }{2}$	51
Tabela 12	– Quantificação da distorção estrutural entre octaedros inorgânicos para sistemas <i>bulk</i> e <i>slab</i> de perovskitas quirais baseadas em NEA. $\Delta\theta$ é calculado com base na fórmula $\Delta\theta = \frac{ \theta_1-\theta_2 + \theta_3-\theta_4 }{2}$	52
Tabela 13	– Análise de Densidade Eletrostática e Química Derivada (DDEC6) para os <i>bulks</i> de perovskitas R- e S- com o cátion NEA.	54
Tabela 14	– Análise de DDEC6 para os <i>slabs</i> de perovskitas R- e S- com o cátion NEA.	55

Tabela 15 – Detalhes computacionais do Método de Onda Aumentada - Perdew-Burke-Ernzerhof (PAW-PBE). Incluem informações sobre a nomenclatura do átomo, o nome do método PAW e sua versão, a energia de corte recomendada (ENMAX (eV)) para o conjunto base das ondas planas, o número de elétrons de valência (Z_{val}) e a configuração eletrônica de valência.	71
Tabela 16 – Teste de convergência de \mathbf{k} -points realizado com ENCUT = 631,353 eV para a estrutura perovskita (S-NEA) ₂ SnCl ₄ , que contém 118 átomos. Os dados incluem o comprimento automático da malha de pontos ($R_{\mathbf{k}}$), a malha \mathbf{k} gerada, o número de pontos \mathbf{k} irredutíveis obtidos ($N_{\mathbf{k}}$), os parâmetros estruturais (parâmetros de rede a_0 , b_0 , c_0 e volume V_0), e a análise energética da energia por átomo (E_{tot}) e do <i>band gap</i> no ponto gama (E_g^Γ). Os valores relativos são expressos como Δ (por exemplo, $\Delta a_0 = a_0^i - a_0^{ref}$, onde <i>ref</i> é o maior número de pontos \mathbf{k}).	75
Tabela 17 – Teste de otimização de energia de corte realizado com uma malha de pontos \mathbf{k} de $3 \times 3 \times 1$ para a estrutura perovskita (S-NEA) ₂ SnCl ₄ , contendo 118 átomos. As informações incluem o fator multiplicador para o valor máximo recomendado (ENMAX) pelo método PAW, a energia de corte (ENCUT), os parâmetros estruturais (parâmetros de rede a_0 , b_0 , c_0 e volume V_0), onde ENCUT = $x \cdot ENMAX_{max}$, análise energética da energia por átomo (E_{tot}) e do <i>band gap</i> no ponto gama (E_g^Γ). As discrepâncias relativas são indicadas por Δ (por exemplo, $\Delta a_0 = a_0^i - a_0^{ref}$, onde <i>ref</i> = a maior energia de corte).	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LCP	Luminescência Circularmente Polarizada
R-	Enantiômero destrógeno
S-	Enantiômero levógeno
<i>rac-</i>	Mistura Racêmica
NEA	1-(1-Naftil)Etilamônio
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DDEC	<i>Density Derived Eletrostatic and Chemical</i>
CO ₂	Dióxido de Carbono
Gt	Gigatoneladas
CIGS	Liga de cobre-índio-gálio-selênio
3D	Tridimensional
2D	Bidimensional
1D	Unidimensional
0D	Zerodimensional
HOIP	Perovskitas Híbridas Orgânicas e Inorgânicas
PCE	Eficiência de Conversão de Energia
LED	Diodos Emissores de Luz
DC	Dicroísmo Circular
FL	Fotoluminescência
FE	Ferroeletricidade
CISS	Seletividade de Spin
CPGE	Efeito Galvânico Circular
RD	Rashba-Dresselhaus
MBA	Metilbenzilamina

CPEA	Clorofeniletilamônio
MA	Metilamônio
DTFMA	Deutério-Trítio-Flúor-Metilamônio
MPEA	Metilfeniletilamônio
FA	Formamidínio
VASP	<i>Vienna ab initio Simulation Package</i>
BO	Born-Oppenheimer
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Kohn-Sham
xc	Termo de Troca-Correlação
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
HSE	Heyd-Scuseria-Ernzerhof
HF	Hartree-Fock
CA	Curto Alcance
LA	Longo Alcance
vdW	van der Waals
BJ	Becke-Johnson
WS	Wigner-Seitz
PZB	Primeira Zona de Brillouin
PAW	<i>Project Augmented Wave</i>
SOC	<i>Spin-Orbit Coupling</i>
CN	Número de Coordenação
ECN	Número de Coordenação Efetivo
ENCUT	Energia de Corte
eV	Elétronvolt

NNN	Número de Vizinhos Próximos
NAC	Cargas Atômicas Efetivas
VBM	Máximo da Banda de Valência
CBM	Mínimo da Banda de Condução
Ge	Germânio
Sn	Estanho
Pb	Chumbo
Cl	Cloro
Br	Bromo
I	Iodo
Cs	Césio
Cu	Cobre
Ag	Prata
Bi	Bismuto
Sb	Antimônio
Cd	Cádmio
Te	Telúrio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Motivação: O Potencial de Materiais com Estruturas tipo Perovskitas	18
1.2	Justificativa: As Possibilidades das Estruturas tipo Perovskitas	20
1.3	Revisão da Literatura: Estruturas Perovskitas com Moléculas Quirais	22
1.4	Objetivos	23
2	METODOLOGIA	25
2.1	Equação de Schrödinger e Problema de Muitos Corpos	25
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	27
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	28
2.3.1	Hohenberg-Kohn	28
2.3.2	Formalismo de Kohn-Sham	28
2.3.3	Aproximação do Gradiente Generalizado	30
2.3.4	Funcionais Híbridos	31
2.4	Correção de van der Waals	32
2.5	Sistemas Periódicos e Funções de Ondas Planas	33
2.6	Método do Projetor Aumentado de Onda	34
2.7	Acoplamento <i>Spin</i>-Órbita	35
2.7.1	Efeito Rashba-Dresslhaus	36
2.8	Implementação Computacional	36
3	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	38
3.1	Configurações Estruturais	38
3.2	Influência dos Enantiômeros e das Interações entre Camadas nos Parâmetros Estruturais	40
3.3	Efeitos Estruturais Induzidos pelo Haleto e pela Substituição dos Cátions	41
3.4	Mecanismos de Energia de Ligação	51
3.5	Caracterização dos Estados Eletrônicos	54
3.6	Efeitos Induzidos pelo <i>Spin-Orbit Coupling</i> e Efeito Rashba–Dresselhaus	55
3.7	Alinhamentos de Bandas Eletrônicas	57
4	CONCLUSÃO	60
	REFERÊNCIAS	61

APÊNDICES	70
APÊNDICE A – PROJETORES PAW	71
APÊNDICE B – OTIMIZAÇÃO DOS CÁLCULOS DE <i>STRESS</i> <i>TENSOR</i>	72
APÊNDICE C – TESTES DE CONVERGÊNCIA	75
APÊNDICE D – EXEMPLO DE INCAR	79
APÊNDICE E – EXEMPLO DE POSCAR	81
APÊNDICE F – EXEMPLO DE KPOINTS	85

1 INTRODUÇÃO

Nesta seção, abordaremos três aspectos fundamentais para a introdução deste estudo: (i) a motivação geral, (ii) a justificativa e (iii) uma revisão da literatura sobre perovskitas contendo moléculas quirais.

1.1 Motivação: O Potencial de Materiais com Estruturas tipo Perovskitas

O aumento da temperatura global tem sido amplamente discutido como um dos desafios significativos deste século (VICTORIA *et al.*, 2021). Até 2018, a maioria, mais de 80 %, da energia primária provinha da queima de combustíveis fósseis (ZOU *et al.*, 2016; GUSTAVSSON *et al.*, 2021), resultando na emissão de grandes quantidades de CO₂ na atmosfera e contribuindo para o agravamento do efeito estufa (MITCHELL, 1989). Nesse sentido, as energias renováveis surgem como alternativas viáveis para substituir essas fontes prejudiciais ao meio ambiente, destacando-se a energia solar, a energia eólica e a bioenergia (GIBSON; WILMAN; LAURANCE, 2017). A energia solar, em particular, tem recebido grande atenção e experimentado um aumento significativo nos últimos anos (GIBSON; WILMAN; LAURANCE, 2017), o que pode impulsionar seu desenvolvimento de forma sustentável. Para que essa forma de geração de energia se torne globalmente viável, é crucial abordá-la de maneira adequada, com ênfase na melhoria da eficiência, aumento da captação solar e redução dos custos de produção dos materiais necessários (VICTORIA *et al.*, 2021).

A indústria de energia solar no Brasil tem apresentado um crescimento notável nos últimos anos. De acordo com estimativas recentes, a capacidade total instalada de energia solar no país atingiu cerca de 21 GW em outubro de 2022 (ESTADÃO, 2022). Essa capacidade é capaz de gerar aproximadamente 2,70 % da demanda de eletricidade do Brasil (ABSOLAR, 2023), o que representa um aumento significativo em relação à contribuição de 0,70 % registrada em 2018.

É estimado que até 2050, cerca de 11 % da energia elétrica mundial seja proveniente de fonte solar, o que poderia evitar a emissão de aproximadamente 2,3 Gt de CO₂ na atmosfera (RAGOUSI; TORRES, 2015). Esse avanço nas células solares é classificado em três gerações de fotovoltaicos, sendo as células solares de silício monocristalino da primeira geração as mais amplamente utilizadas (LAMEIRINHAS; TORRES; CUNHA, 2022). Em 2020, essas células representaram cerca de 95 % do mercado global, com uma eficiência média de aproximadamente 27,6 % (NREL, 2023). No entanto, o custo de produção dessas células ainda é alto, em torno de US150 m⁻² (GREEN, 2001; CONIBEER, 2007).

A segunda geração de células solares, menos difundida que a primeira, é composta

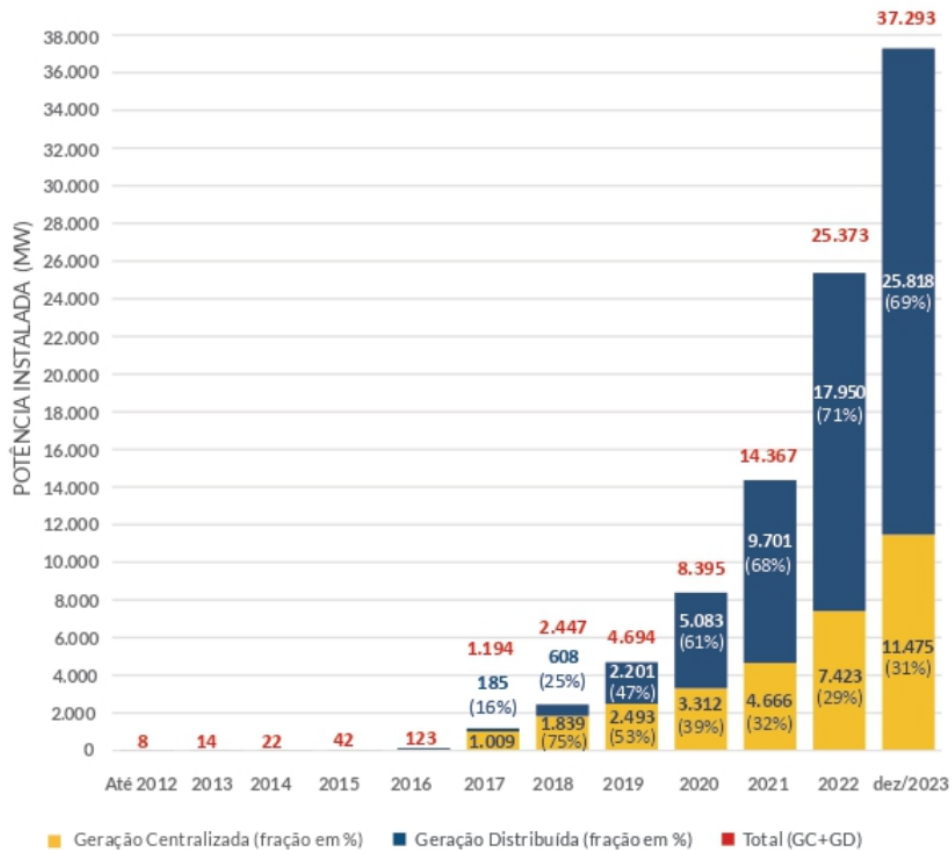


Figura 1 – Evolução da fonte solar fotovoltaica no Brasil (ABSOLAR, 2023).

por filmes finos (GREEN, 2001), com um custo de cerca de $US30\text{ m}^{-2}$. Esta categoria inclui estruturas como os filmes finos de calcogenetos, como o CdTe, que alcançaram uma eficiência de conversão de energia de 22,1%, e as células de cobre, índio, gálio e selênio (CIGS), que atingiram 23,4% de eficiência. Os "quantum dots" também foram mencionados, com uma eficiência de 18,1%. Além disso, as heterojunções de vários filmes finos alcançaram uma eficiência impressionante de 47,1%, embora com um custo mais elevado (NREL, 2023).

Devido aos custos de produção elevados da primeira e segunda geração de células solares, busca-se alternativas. Nesse sentido, as estruturas perovskitas, consideradas a terceira geração, têm recebido grande atenção da comunidade científica devido ao seu rápido avanço e suas propriedades atrativas para aplicações fotovoltaicas, alcançando eficiências superiores a 25% (LIN *et al.*, 2019) e um custo de produção mais baixo, aproximadamente $US28,7\text{ m}^{-2}$ (SONG *et al.*, 2018). Novas características das perovskitas podem ser exploradas com a adição de diversas moléculas orgânicas, incluindo as quirais, visando otimizar suas propriedades ópticas (MA *et al.*, 2019; ISHII; MIYASAKA, 2020), magnéticas (JANA *et al.*, 2020), estruturais (YE *et al.*, 2021) e eletrônicas (LI *et al.*, 2021). Assim, as moléculas quirais apresentam propriedades físico-químicas interessantes para serem investigadas em perovskitas híbridas orgânicas e inorgânicas, contribuindo para futuras aplicações em células fotovoltaicas de diferentes dimensionalidades. Portanto,

uma compreensão mais aprofundada e o desenvolvimento de materiais adequados para essa geração de energia podem viabilizar uma fonte global, desde que feito de maneira apropriada, com foco na melhoria da eficiência, absorção solar e redução dos custos de produção dos materiais (VICTORIA *et al.*, 2021).

1.2 Justificativa: As Possibilidades das Estruturas tipo Perovskitas

As perovskitas híbridas orgânicas e inorgânicas (HOIPs) tridimensionais (KIM *et al.*, 2012; IM *et al.*, 2011) possuem uma fórmula química geral ABX_3 , que permite uma ampla gama de combinações, onde A representa um cátion orgânico (como metilamônio (MA^+), formamidínio (FA^+) e/ou céσιο (Cs^+)), B um cátion inorgânico (como chumbo II (Pb^{2+}), estanho II (Sn^{2+}) e/ou germânio II (Ge^{2+})) e X um haleto (como cloreto (Cl^-), brometo (Br^-) e/ou iodeto (I^-)). A estrutura é composta por octaedros formados pelo cátion bivalente e os haletos, que são conectados por vértices, formando camadas separadas por cátions orgânicos para equilibrar as cargas.

Devido à diversidade de composições químicas, a pesquisa das ligas das perovskitas é crucial para avançar essa tecnologia, permitindo explorar diferentes combinações de A, B e X para otimizar as propriedades desejadas, como estabilidade e eficiência na conversão de energia solar (SILVEIRA; DA SILVA, 2020). Essas estruturas já demonstraram eficiências de conversão de energia (PCE, do inglês *power conversion energy*) superiores a 25 % com composições como $Cs_{0,2}FA_{0,8}PbI_{1,8}Br_{1,2}$ (LIN *et al.*, 2019), e alta mobilidade de carga com $MAPbI_{3-x}Cl_x$ (STRANKS *et al.*, 2013), com diversas aplicações em fotovoltaica e LEDs.

Embora as HOIPs de chumbo e iodo apresentem boas propriedades de absorção de luz (KOJIMA *et al.*, 2009) e transporte de carga (IM *et al.*, 2011), juntamente com altas PCEs, também são suscetíveis a instabilidades estruturais devido à degradação por umidade, luz e calor (RONG *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2016b), o que pode dificultar sua comercialização. Para contornar essas limitações, as estruturas HOIPs bidimensionais (2D) (com fórmula geral A_2BX_4) têm sido objeto de estudo devido à sua maior estabilidade ambiental (CHEN *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2022). As HOIPs 2D também oferecem uma versatilidade estrutural e composicional considerável, com uma variedade de cátions orgânicos A (MAO; STOUMPOS; KANATZIDIS, 2018), ampliando suas aplicações em fotovoltaica (MAO *et al.*, 2018; QUAN *et al.*, 2016; SMITH *et al.*, 2014), LEDs (WANG *et al.*, 2016a; QUAN *et al.*, 2017), transistores de efeito de campo (KAGAN; MITZI; DIMITRAKOPOULOS, 1999) e fotodetectores (SUN *et al.*, 2018).

Com a necessidade de aprimorar as propriedades ópticas dos materiais em questão, surgiu o interesse em introduzir moléculas orgânicas opticamente ativas (BILLING; LEMMERER, 2003), como as moléculas quirais, que possuem centros de carbono com diferentes ligantes, resultando em estruturas tanto R- quanto S-, dependendo da estereoquímica. Esses enantiômeros têm mostrado propriedades ópticas impressionantes, mas devido ao

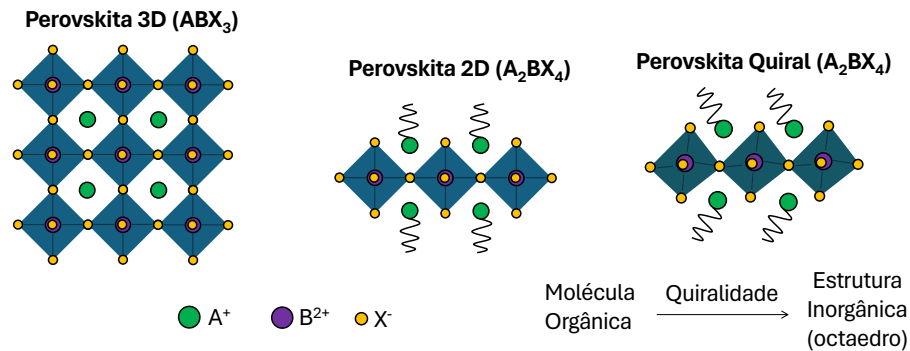


Figura 2 – Ilustração das estruturas tipo perovskitas em sua forma tridimensional (*bulk*), sua forma bidimensional (*slab*) e sua forma quiral.

seu tamanho, não podem ser acomodados na estrutura tridimensional, uma vez que o sítio octaédrico é muito pequeno para tais moléculas (LONG *et al.*, 2019). O maior cátion que pode ser introduzido no sítio A é a molécula MA substituída por deutério, cloro e flúor (LONG *et al.*, 2019), ligada ao carbono da molécula, resultando em estruturas predominantes de menor dimensionalidade, como 2D (A_2BX_4), *quasi*-2D, 1D (ABX_3 , ABX_4 e ABX_5) e 0D (A_2BX_4).

Essa diversidade dimensional permitiu a utilização de vários cátions quirais (GUO *et al.*, 2022), resultando em diversas aplicações. Com a incorporação de moléculas quirais, o dicroísmo circular (DC) tem sido observado como propriedade dominante (MA *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020; ZHENG; XU; BU, 2021; HU *et al.*, 2020), resultante da polarização da luz devido aos cátions enantioméricos. Além disso, outras propriedades têm sido exploradas, como a luminescência circularmente polarizada (LCP) (ISHII; MIYASAKA, 2020), fotoluminescência (FL) (YUAN *et al.*, 2018), ferroeletricidade (FE) (GAO *et al.*, 2020), seletividade de spin (CISS) (LU *et al.*, 2020), efeito galvânico circular (CPGE) (HUANG *et al.*, 2021), além de efeitos antibacterianos (SALAH *et al.*, 2016), fotovoltaicos autoalimentados para detecção de LCP (LI *et al.*, 2021), termocromismo (XIONG *et al.*, 2020), piezoeletricidade (SHEN *et al.*, 2021), entre outros.

A crescente busca pelo conhecimento das perovskitas com moléculas quirais (GUO *et al.*, 2022) destaca a necessidade de uma descrição mais abrangente de suas composições, estruturas e suas relações com as propriedades. Apesar do grande número de estudos na literatura, o entendimento atômico do papel da estrutura e composição em suas propriedades, como estabilidade e *band gap*, ainda não é completo. Portanto, o uso de métodos teóricos pode contribuir para avançar nosso conhecimento sobre esses materiais. O estudo atômico de perovskitas com cátions quirais tem o potencial de orientar a exploração e o design desses materiais emergentes para pesquisa fundamental e aplicações práticas.

1.3 Revisão da Literatura: Estruturas Perovskitas com Moléculas Quirais

O primeiro estudo sobre perovskitas quirais na literatura data de 2003 (BILLING; LEMMERER, 2003), onde foi relatada a síntese laboratorial da estrutura 1D de (S-MBA)PbBr₃. Posteriormente, o mesmo autor, em 2006, descreveu a estrutura do composto (R/S-MBA)₂PbI₄ (BILLING; LEMMERER, 2006), marcando a primeira aparição de estruturas 2D de perovskitas quirais. Desde então, houve uma busca contínua por estruturas semelhantes, envolvendo diferentes cátions e composições, como (R/S-NEA)₂CuCl₄ (MANDE; GHALSASI; NAVAMONEY, 2015) e (R/S-CPEA)₃CoCl₅ (MANDE; GHALSASI; ARULSAMMY, 2015) em 2015. Com os avanços na síntese desses materiais, os esforços foram concentrados em uma compreensão mais aprofundada de suas propriedades e possíveis aplicações.

A literatura descreve uma variedade de estruturas com diferentes composições, propriedades e aplicações. A maioria delas, devido ao uso de moléculas opticamente ativas, exibe propriedades como dicroísmo circular (MOON; OH; OK, 2018; LU *et al.*, 2021; YAO *et al.*, 2021; ZHAO *et al.*, 2021; YUAN *et al.*, 2018; JANA *et al.*, 2020; ZHENG; XU; BU, 2021) e luminescência circularmente polarizada (YAO *et al.*, 2020; HE *et al.*, 2021; GAO *et al.*, 2021; GAO *et al.*, 2020), com uma variedade de cátions e dimensionalidades. Portanto, nesta revisão, serão analisados apenas os casos menos comuns em termos de propriedades e aplicações.

Em 2016, a estrutura bidimensional de (R/S/*rac*-MBA)₂CuCl₄ (SALAH *et al.*, 2016) foi relatada, destacando-se pelas atividades biológicas associadas ao uso de cobre em conjunto com as moléculas quirais. Essa estrutura demonstrou propriedades antioxidantes e anti-hipertensivas, além de atividade supressora contra os microrganismos *Salmonella enterica* e *Salmonella typhimurium*. Portanto, essa estrutura apresenta aplicações promissoras em alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos (SALAH *et al.*, 2016).

Em 2019, um estudo teórico foi conduzido com base na bem conhecida estrutura tridimensional do MAPbI₃, na qual os hidrogênios do cátion MA⁺ foram substituídos por outros átomos, como deutério, trítio, cloro e flúor, para formar os compostos (R/S-DTFMA)PbI₃ e (R/S-DCIFMA)PbI₃. Esses compostos demonstraram estabilidade termodinâmica e cinética, com potenciais aplicações em LEDs, fotodetectores, lasers, detectores de raios-X e γ , spintrônicos, entre outros (LONG *et al.*, 2019). De acordo com os autores, o sítio octaédrico dessa perovskita não é capaz de acomodar cátions maiores do que os analisados (LONG *et al.*, 2019), o que explica a predominância de estruturas de perovskitas quirais que são principalmente 2D ou *quasi*-2D.

A estrutura *quasi*-2D de (R/S-MPEA)₂(MA)Pb₂I₇, composta por camadas de *bulk* de MAPbI₃ separadas por moléculas orgânicas quirais de R/S-MPEA, foi sintetizada em laboratório (HUANG; TANIGUCHI; MIYASAKA, 2019). Observou-se que o efeito

fotovoltaico depende da direção da polarização elétrica, resultante do alinhamento dos momentos de dipolo elétrico nos cátions orgânicos, e que essa estrutura apresenta um *bandgap* estimado em aproximadamente 2,08 eV (HUANG; TANIGUCHI; MIYASAKA, 2019). Além disso, relata-se que, para essas estruturas *quasi*-2D, o aumento do tamanho dos *bulks* separados pelas camadas orgânicas leva a uma maior fotoluminescência, enquanto sua diminuição resulta em um aumento da propriedade de quiralidade da estrutura (GUO *et al.*, 2022).

Devido à toxicidade do átomo de chumbo para o meio ambiente, estruturas de perovskitas híbridas sem adição de chumbo em sua composição têm despertado considerável interesse da comunidade científica. Recentemente, foi desenvolvido o composto (R/S-MPEA)₄AgBiI₈ (LI *et al.*, 2021), através de uma montagem racional dos cátions orgânicos quirais e dos metais duplos Ag⁺ e Bi³⁺. Essa substância apresenta quiralidade intrínseca e propriedades semicondutoras, além de permitir a detecção de luminescência circularmente polarizada (LCP), tornando-se um fotodetector autoalimentado pela luz com um fator de anisotropia de 0,3, considerado elevado. Essa abordagem resulta em um fotodetector mais ecologicamente correto e de alto desempenho (LI *et al.*, 2021). Outros semicondutores com propriedades piezoelétricas, como os coeficientes d_{22} de 22pC N^{-1} , que geram uma diferença de potencial quando deformados, foram sintetizados em 0D e 1D, sendo, respectivamente, (R-HP)₅Sb₄Br₁₇ e (R-HP)₂SbBr₅ (SHEN *et al.*, 2021).

1.4 Objetivos

Objetivo geral: O principal objetivo deste trabalho é o entendimento atomístico de perovskitas quirais (R/S-NEA)₂BX₄ ($B = \text{Ge, Sn e Pb}$, e $X = \text{Cl, Br e I}$) em estruturas *bulk* e monocamadas com a utilização de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) para a obtenção de propriedades estruturais, de carga e eletrônicas desses materiais.

Objetivos específicos:

- Obtenção das estruturas de *bulk* da perovskita quiral e construção da estrutura de monocamadas;
- Verificação de parâmetros ótimos de cálculo com testes de convergência;
- Análise de parâmetros estruturais e de carga utilizando-se de tendências com a mudança de composição, enantiômeros e dimensionalidade;
- Obtenção de propriedades eletrônicas dos materiais com e sem a utilização de aproximações relativísticas;
- Análise dos alinhamentos de banda através da determinação da energia dos níveis em relação ao potencial de vácuo;

- Realização da correção dos *band gaps* das estruturas utilizando um potencial híbrido;
- Caracterização dos efeitos SOC induzidos por transferência de quiralidade na estrutura eletrônica.

2 METODOLOGIA

Nesta seção será discutido o problema de muitos corpos que é apresentado da solução da equação de Schrödinger, a separação da cinética do núcleo e do elétron com a aproximação de Born-Oppenheimer, os fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade com os teoremas de Hohenberg-Kohn, o Formalismo de Kohn-Sham e as aproximações para a descrição do termo de troca-correlação com a aproximação do gradiente generalizado e funcionais híbridos. É também discutido a metodologia do *software* VASP para a descrição de sistemas periódicos com as funções de ondas planas e o método do projetor de onda aumentada. São descritos os parâmetros computacionais, a análise de número de coordenação efetivo e distância média de ligação, assim como as configurações estruturais utilizadas e os parâmetros ótimos de cálculo com testes de convergência.

2.1 Equação de Schrödinger e Problema de Muitos Corpos

A teoria quântica oferece uma descrição dos sistemas físicos em que as coordenadas de uma partícula são representadas por \mathbf{r} , por meio da função de onda complexa $\psi(\mathbf{r})$. A densidade de probabilidade de encontrar a partícula em uma coordenada específica \mathbf{r} é determinada pelo quadrado do módulo da função de onda ($|\psi(\mathbf{r})|^2$) (LEVINE, 2013). Para analisar a evolução de um sistema quântico não perturbado ao longo do tempo, recorreremos à equação de Schrödinger dependente do tempo, postulada pela teoria, que pode ser expressa como:

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

onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , i é a unidade imaginária, t é o tempo e \hat{H} é o operador Hamiltoniano que contém todas as informações e operadores de energia do sistema. A equação de Schrödinger pode ser separada em duas partes usando separação de variáveis, assumindo que $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})f(t)$, resultando em uma equação que depende apenas do tempo com a função $f(t)$:

$$\frac{df(t)}{dt} = -\frac{iE}{\hbar} f(t), \quad (2.2)$$

e outra que depende apenas da função das coordenadas atômicas:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

onde $f(t)$ é uma função genérica que depende do tempo e E representa a energia total do sistema.

O estudo de sistemas físicos poliatômicos, compostos por M núcleos e N elétrons (VIANNA, 2004), requer a solução da equação de Schrödinger independente do tempo

para sistemas não-relativísticos, expressa como:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha), \quad (2.4)$$

em que $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$ representa a função de estado do sistema em estudo, e $\mathbf{r}_i = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ são as coordenadas dos N elétrons, enquanto $\mathbf{R}_\alpha = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_M)$ são as coordenadas dos M núcleos. Dado que o sistema consiste em núcleos e elétrons, o operador Hamiltoniano é definido como:

$$\hat{H} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} + \hat{T}_e + \hat{T}_n, \quad (2.5)$$

em que, utilizando o sistema atômico de unidades, \hat{V}_{ee} representa o operador da energia potencial repulsiva entre elétrons, definido como,

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.6)$$

\hat{V}_{ne} é o operador da energia potencial atrativa núcleo-elétron dado por,

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.7)$$

\hat{V}_{nn} é o operador da energia potencial repulsiva núcleo-núcleo dado por,

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta=\alpha+1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (2.8)$$

\hat{T}_e é o operador da energia cinética do elétron dado por,

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2, \quad (2.9)$$

e \hat{T}_n é o operador da energia cinética do núcleo dado por,

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha=1}^M -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2, \quad (2.10)$$

em que m_e é a massa do elétron, Z representa a carga da espécie, M_α é a massa do próton, e $\nabla^2 \mathbf{r}_i$ e $\nabla^2 \mathbf{R}_\alpha$ denotam as segundas derivadas em relação à posição \mathbf{r}_i do i -ésimo elétron e à posição \mathbf{R}_α do α -ésimo núcleo, respectivamente.

Embora a equação de Schrödinger tenha sido extensivamente explorada na literatura científica (LEVINE, 2013), sua solução exata é viável apenas para sistemas simplificados, como átomos de hidrogênio (com um único elétron), partículas em caixa e osciladores harmônicos. No entanto, quando lidamos com sistemas físicos mais complexos, nos quais múltiplos corpos interagem entre si, a complexidade da resolução aumenta significativamente. Portanto, para descrever tais sistemas de forma precisa, é imperativo recorrer a uma variedade de métodos de aproximação numérica.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma das primeiras tentativas de simplificar a resolução da equação de Schrödinger foi desenvolvida por Max Born e Robert Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927), resultando na conhecida aproximação de Born-Oppenheimer (BO). Essa abordagem visa separar o movimento dos elétrons e dos núcleos, aproveitando a grande diferença de massa ($M_\alpha \gg m_e$) e, conseqüentemente, de escala temporal entre eles. Considerando que os núcleos se movem em uma escala temporal muito mais lenta em comparação com os elétrons, eles são tratados como estáticos em relação aos elétrons. Assim, a função de onda é decomposta em uma parte eletrônica e uma parte nuclear da seguinte forma:

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}'_\alpha) \Phi_n(\mathbf{R}_\alpha) , \quad (2.11)$$

onde \mathbf{R}'_α é uma dependência paramétrica da posição nuclear, ou seja, a configuração eletrônica depende das posições fixas dos núcleos \mathbf{R}_α .

A aplicação da aproximação de BO na Equação 2.4 resulta na separação do Hamiltoniano total em duas partes: uma parte puramente eletrônica (\hat{H}_{el}) e uma parte puramente nuclear (\hat{H}_n), representadas por:

$$\hat{H} \psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}'_\alpha) \Phi_n(\mathbf{R}_\alpha) = E \psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}'_\alpha) \Phi_n(\mathbf{R}_\alpha) , \quad (2.12)$$

onde dois autovalores diferentes são obtidos: um para a parte nuclear,

$$\hat{H}_n \Phi_n(\mathbf{R}_\alpha) = E_n \Phi_n(\mathbf{R}_\alpha) , \quad (2.13)$$

e outro para a parte eletrônica,

$$\hat{H}_{\text{el}} \psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}'_\alpha) = E_{\text{el}} \psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}'_\alpha) . \quad (2.14)$$

Devido à aproximação, a energia potencial do núcleo (\hat{V}_{NN}) é considerada um termo constante das repulsões internucleares, resultando na equação:

$$(\hat{H}_{\text{el}} + \hat{V}_{NN}) \psi_{\text{el}} = \epsilon \psi_{\text{el}} , \quad (2.15)$$

onde ϵ representa a energia eletrônica, incluindo a repulsão nuclear (LEVINE, 2013).

Embora a solução da Equação 2.15 forneça uma descrição adequada do sistema físico em termos da função de onda eletrônica, essa abordagem possui limitações. Por exemplo, ela não é ideal para descrever átomos extremamente pesados devido aos acoplamentos vibracionais (excitação eletrônica e vibrações) e não é adequada para descrever colisões ou quebra de ligações, uma vez que os átomos são tratados como estáticos. Além da aproximação de BO, outros métodos adicionais são necessários para simplificar a equação de Schrödinger e reduzir sua complexidade, como a utilização da densidade eletrônica como uma quantidade fundamental para descrever o sistema eletrônico.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

2.3.1 Hohenberg-Kohn

A descrição da função de onda de um sistema físico composto por n elétrons requer o uso de $3n$ variáveis de coordenadas espaciais e n coordenadas de spin (LEVINE, 2013). No entanto, para simplificar a equação de Schrödinger em sistemas com um grande número de elétrons, é necessário reduzir o número de variáveis. Os teoremas desenvolvidos por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) oferecem uma abordagem para essa redução, permitindo a descrição do sistema em termos de apenas 3 coordenadas espaciais e 1 coordenada de spin, utilizando a densidade eletrônica para calcular suas propriedades e energias. Esses teoremas servem como alicerce para a Teoria do Funcional da Densidade.

Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (HK): "O potencial externo $U(\mathbf{r})$ percebido pelos elétrons é determinado de forma única pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, exceto por uma constante global" (LEVINE, 2013).

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^n U[\rho(\mathbf{r}_i)] + \hat{T}_e[\rho(\mathbf{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\mathbf{r})] , \quad (2.16)$$

onde $U(\rho\mathbf{r})$ descreve as interações núcleo-elétron, o Funcional de Hohenberg-Kohn é descrito por $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = \hat{T}_e[\rho(\mathbf{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ e as energias cinéticas e potenciais são funcionais de uma densidade eletrônica, resultando em,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})U(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] . \quad (2.17)$$

Segundo teorema HK: "O funcional de energia de uma densidade eletrônica é minimizado pela densidade do estado fundamental" (LEVINE, 2013). Esse princípio baseia-se no método variacional, em que a densidade eletrônica ($\rho(\mathbf{r})$) é utilizada como ponto de partida. Ou seja, para uma densidade eletrônica tentativa $\rho(\mathbf{r})$ normalizada, existe uma densidade $\rho_0(\mathbf{r})$ exata, fundamental, com energia igual ou menor. Esse princípio é empregado para minimizar o funcional energético,

$$\int \rho(\mathbf{r})U(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = E[\rho(\mathbf{r})] \geq E_0[\rho_0(\mathbf{r})] . \quad (2.18)$$

Apesar da precisão do método para resolver problemas relacionados às propriedades eletrônicas, há uma limitação na descrição do termo cinético, que é aproximado usando o operador cinético local, o que pode resultar em algumas limitações na precisão da descrição do comportamento dos elétrons.

2.3.2 Formalismo de Kohn-Sham

O formalismo de Kohn-Sham (KS) (KOHN; SHAM, 1965) simplifica a complexidade do sistema ao utilizar um sistema auxiliar composto por uma nuvem de elétrons não

interagentes para descrever um sistema real em seu estado fundamental (VIANNA, 2004). Nele, os termos de interação eletrônica são incorporados como um potencial coulombiano clássico, enquanto os efeitos de troca e correlação eletrônicas são adicionados posteriormente. A equação associada a esse formalismo pode ser expressa como:

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] , \quad (2.19)$$

onde o primeiro termo descreve as repulsões entre elétrons, derivadas do potencial de Coulomb clássico. O segundo termo representa a energia cinética dos elétrons não interagentes na nuvem eletrônica e pode ser expresso em termos dos orbitais de KS ($\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$), obtidos por meio de uma equação de autoconsistência. Essa equação é resolvida iterativamente até que os orbitais e a densidade eletrônica sejam autoconsistentes, e então são utilizados para calcular a energia total do sistema. O terceiro termo corresponde ao termo de troca e correlação, que é crucial nas aproximações empregadas. Substituindo na Equação 2.17, obtemos:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})U_{\text{ext}}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] . \quad (2.20)$$

Utilizando uma densidade eletrônica descrita como uma combinação linear dos orbitais de Kohn-Sham e o princípio variacional, é obtido:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) , \quad (2.21)$$

onde o potencial efetivo (ν_{eff}) é calculado por:

$$\nu_{\text{eff}} = V_{\text{ext}} + V_H + V_{xc} , \quad (2.22)$$

e a densidade $\rho(\mathbf{r})$ é definida pela somatória de todos os módulos quadrados dos orbitais de KS ocupados.

Com isso, é possível realizar cálculos auto-consistentes para a densidade eletrônica utilizando o procedimento a seguir:

1. O ciclo é iniciado com uma densidade eletrônica teste ($\rho^0(\mathbf{r})$);
2. É calculado o potencial efetivo (ν_{eff}) utilizando a Equação 2.22;
3. Resolve-se a Equação 2.21 para obtenção de um orbital de KS ($\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$);
4. Calcula-se o módulo quadrado de $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$ para obtenção de uma densidade eletrônica e sua energia e compara-se com a energia da densidade inicial.
5. Caso o critério de convergência for atingido (o qual é estipulado no início dos cálculos), considera-se que a densidade fundamental foi obtida, assim como a energia foi minimizada;

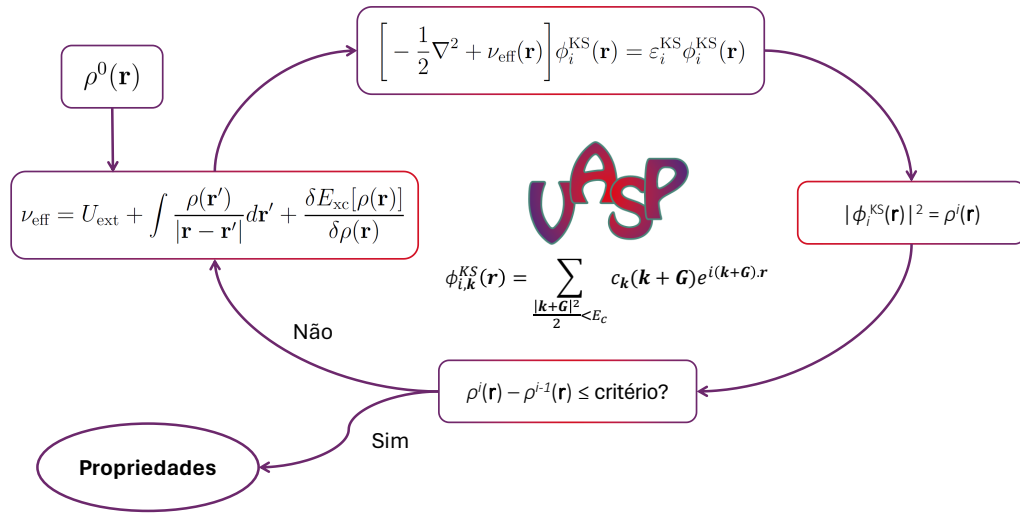


Figura 3 – Ilustração do ciclo auto-consistente implementado no código VASP.

6. Caso o critério de convergência não for atingido, o processo é reiniciado com uma mistura da nova densidade obtida com a densidade anterior e, assim, voltando ao passo 2 descrito.

A solução e a complexidade da função em questão são influenciadas pelo termo de troca-correlação ($E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$), o qual descreve várias interações fundamentais para caracterizar o sistema (VIANNA, 2004). Este termo aborda correções importantes, incluindo a correção da energia de auto-interação dos elétrons, a consideração da dependência temporal da dinâmica eletrônica e a incorporação da energia de troca devido à antissimetria da função de onda eletrônica. Devido à complexidade dessas interações, a exatidão desse termo é desconhecida, exigindo a utilização de funcionais aproximados para sua determinação.

2.3.3 Aproximação do Gradiente Generalizado

Uma aproximação eficiente e precisa é a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*), que emprega o gradiente de uma densidade eletrônica não homogênea em cada ponto do espaço:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|) d^3\mathbf{r} , \quad (2.23)$$

onde os componentes de troca e correlação podem ser separados, $E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}$, utilizando o funcional proposto por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) em 1996, que é uma forma simplificada do funcional proposto por Perdew e Wang em 1991 (PW91) (PERDEW *et al.*, 1992). Embora seja uma simplificação, os resultados essencialmente se equiparam (VIANNA, 2004). Assim, a parte de troca

eletrônica PBE é expressa como:

$$E_x^{\text{PBE}} = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x^{\text{uni}}(n) F_x(n, |\nabla n|), \quad (2.24)$$

onde a energia de troca para um gás de elétrons uniforme é dada por $\epsilon_x^{\text{uni}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$, derivada do termo exato de Hartree-Fock. Já a energia de correlação PBE é descrita por:

$$E_c^{\text{PBE}} = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [\epsilon_c^{\text{PW}}(n) + H(n, |\nabla n|)], \quad (2.25)$$

onde $\epsilon_c^{\text{PW}}(n)$ é a parametrização PW91 da energia de correlação.

2.3.4 Funcionais Híbridos

Cálculos de estrutura de bandas e análises de *band gap* de semicondutores e isolantes podem apresentar diversas complexidades para os funcionais locais e semi-locais. Devido à sobreposição dos elétrons de *core* do sistema, há uma grande complexidade na sua descrição, portanto para esses funcionais, podem gerar erros como a subestimação do *band gap* por causa do termo de troca. Para isso, é utilizado um funcional híbrido capaz de misturar junto ao funcional PBE, um termo de troca do método Hartree-Fock (HF) como dado na expressão abaixo:

$$E_x^{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \iint \Phi_i^*(\mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_i(\mathbf{r}') \Phi_j^*(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}', \quad (2.26)$$

onde i e j são índices de orbitais ocupados. Este descrito é o início do funcional Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE06). No caso do funcional HSE06, incluímos E_x^{HF} com uma fração de 25% baseada na formulação do funcional PBE0, o qual é estipulado empiricamente com dados experimentais:

$$E_{xc}^{\text{PBE0}} = \frac{1}{4} E_x^{\text{HF}} + \frac{3}{4} E_x^{\text{PBE}} + E_c^{\text{PBE}}, \quad (2.27)$$

o que permite uma descrição mais precisa das energias de atomização de moléculas (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003).

A distinção entre os alcances do termo de troca levou ao desenvolvimento do diferencial HSE06, que parte de uma construção contendo uma separação entre componentes de curto alcance (CA) e de longo alcance (LA) para o operador de Coulomb de troca, servindo como um truncamento da função necessário devido à mistura dos dois funcionais. Essa separação é definida por:

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r}, \quad (2.28)$$

onde $\text{erf}(x)$ é a função erro definida como:

$$\text{erf}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-x}^x e^{-u^2} du, \quad (2.29)$$

resultando em 0 para $x = 0$ e 1 para $x \rightarrow \infty$, enquanto $\text{erfc}(x)$ é sua função complementar, ou seja, $\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x)$. Analisando mais afundo esta função, ela serve como uma substituição do termo Coulombico para uma divisão do mesmo em um termo de curto alcance, definido pela função $\text{erfc}(x)$ o qual decai rapidamente com o aumento do termo ω . Além disso, temos o termo $\text{erf}(x)$ que descreve um aumento da contribuição do operador quando aumentamos o termo ω . Com isso, temos um parâmetro ajustável para aumentar a contribuição do termo de curto e longo alcance.

A Equação 2.28 consiste em dois termos: o primeiro descreve as componentes CA e o segundo, as LA, com ω como o parâmetro de separação entre eles. Portanto, o funcional de troca-correlação HSE06 é expresso como:

$$E_{xc}^{HSE06} = \frac{1}{4}E_{x,CA}^{HF} + \frac{3}{4}E_{x,CA}^{PBE} + E_{x,LA}^{PBE} + E_c^{PBE} , \quad (2.30)$$

e observa-se que, quando ω é zero, o funcional equivale ao PBE0 e, quando tende ao infinito, equivale ao funcional PBE. Vários estudos procuram determinar o valor ideal para ω a fim de descrever eletronicamente compostos semicondutores ou isolantes. Ao equilibrar o custo computacional e a precisão de propriedades como afinidade eletrônica, *band gaps*, potencial de ionização, etc., o valor ótimo para ω é encontrado em $\omega = 0,11 \text{ bohr}^{-1} = 0,206 \text{ \AA}^{-1}$ (KRUKAU *et al.*, 2006).

2.4 Correção de van der Waals

Devido às interações de longo alcance entre a parte inorgânica e orgânica das perovskitas deste estudo, é necessário descrever as interações de van der Waals dentro das estruturas. O funcional PBE não aborda adequadamente essas interações devido à sua limitação nas interações de dispersão eletrônica, exigindo uma correção. Para resolver esse problema, pode-se aplicar um método de correção para interações fracas que não alteram a densidade eletrônica do estado fundamental, adicionando-o após a convergência do DFT, mantendo assim a densidade eletrônica inalterada. Dessa forma, temos:

$$E = E_{tot} + E_{vdW} . \quad (2.31)$$

Neste estudo, foi utilizado o método desenvolvido por Grimme *et al.* (GRIMME *et al.*, 2010), chamado D3. O método consiste em termos de interações de dois corpos descritos por:

$$E_{vdW} = - \sum_{n=6,8} \left[\sum_{\alpha} \sum_{\beta < \alpha} s_n \frac{f_{a,n}(R_{\alpha\beta})C_{\alpha\beta}^n}{R_{\alpha\beta}^n} \right] - \sum_{\alpha} \sum_{\beta < \alpha} \sum_{\gamma < \beta} f_{a,3}(R_{\alpha\beta\gamma})E_{\alpha\beta\gamma} , \quad (2.32)$$

onde $f_{a,n}$ são funções de amortecimento para evitar que ligações de pequena distância sejam incluídas, $R_{\alpha\beta}$ representa a distância entre os átomos α e β , $C_{\alpha\beta}^n$ representa um termo de magnitude das interações que depende dos átomos que compõem o sistema, bem

como do ambiente em que estão, $R_{\alpha\beta\gamma}$ é a média geométrica entre os átomos α , β e γ , e o termo $E_{\alpha\beta\gamma}$ depende da distância e do ângulo entre os átomos α , β e γ .

Para melhorar a descrição da correção de van der Waals, também foi adicionada a função de amortecimento de Becke-Johnson (GRIMME; EHRlich; GOERIGK, 2011), que ajusta o valor para uma constante empírica, em vez de zero, melhorando a descrição das energias de interações de longo alcance para uma variedade de estruturas (SCHRÖDER; CREON; SCHWABE, 2015).

2.5 Sistemas Periódicos e Funções de Ondas Planas

A periodicidade das estruturas cristalinas desempenha um papel crucial neste estudo, pois ao considerar uma célula unitária, é possível descrever um sólido infinito com as translações $\mathbf{T} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, resultando em simetrias no espaço tridimensional, conhecidas como redes de Bravais. Essas redes podem ser fracionadas por meio de cortes planos e perpendiculares que passam pelos pontos que conectam dois pontos vizinhos da rede, gerando uma célula com uma descrição precisa do sistema e um volume reduzido, conhecida como célula de Wigner-Seitz (WS) (KITTEL, 2004).

O conceito de rede recíproca desempenha um papel fundamental na descrição de sólidos (KITTEL, 2004), especialmente em contextos como difração de raios-X e estados eletrônicos (KITTEL, 2004). Para isso, introduzem-se vetores de onda \mathbf{k} que compartilham a mesma periodicidade do sistema cristalino. Em conjunto com a periodicidade \mathbf{T} , a função \mathbf{k} é definida pelos três vetores:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\Omega}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_3}{\Omega}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\Omega}, \quad (2.33)$$

onde Ω é o volume da célula unitária formada pela combinação dos vetores $\mathbf{a}_1, (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$. A célula de WS no espaço recíproco é conhecida como Primeira Zona de Brillouin (PZB), e de acordo com o teorema de Bloch (KITTEL, 2004), a descrição eletrônica de um sistema pode ser reduzida a vetores de onda contidos na PZB, uma vez que as ondas planas com os vetores \mathbf{k} da rede recíproca têm a mesma periodicidade da rede. Assim, em virtude da periodicidade da rede, pode-se afirmar que $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$, onde \mathbf{R} é uma translação da rede, e as funções de onda dos elétrons podem ser expressas como:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.34)$$

onde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é uma função que compartilha a periodicidade da rede de Bravais. Assim, o orbital de KS para a rede recíproca em vetores \mathbf{G} pode ser reescrito como:

$$\phi_{i,\mathbf{k}}^{KS}(\mathbf{r}) = \sum_{\frac{|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2}{2} < E_c} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.35)$$

onde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ foi reescrito como $\sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})}$. E_c é um termo utilizado em cálculos computacionais que representa uma energia de truncamento do máximo de expansão do

número de ondas planas que o sistema pode chegar. Para este termo, são necessários testes de convergência para encontrar um valor com bom custo computacional e acurácia. Então, a densidade eletrônica da PZB é calculada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega_{PZB}} \int_{PZB} \left(\sum_i |\phi_{i,\mathbf{k}}^{KS}(\mathbf{r})|^2 \right) d^3\mathbf{k} , \quad (2.36)$$

com cálculos numéricos realizados para a integração adequada. A PZB é definida pela divisão de pontos (*k-points*) em uma malha conhecida como *k-mesh*, que, com a densidade apropriada, pode fornecer as informações necessárias para uma descrição completa do sistema.

2.6 Método do Projetor Aumentado de Onda

O método conhecido como Projetor Aumentado de Onda (PAW, do inglês *Projector Augmented Wave*) surgiu como resposta à necessidade de descrever as oscilações rápidas das funções de onda planas próximas ao núcleo, que separam as regiões de valência das regiões próximas ao núcleo. Esse método é crucial, já que apenas a densidade eletrônica de valência é suscetível a influências externas, como ligações químicas e meio ambiente.

A abordagem envolve a divisão do sistema em duas zonas distintas: uma região central (*core*), onde a estrutura eletrônica é tratada com alta precisão, usando pseudopotenciais para representar os núcleos e elétrons de valência; e uma região aumentada, onde as funções de onda do tipo plano de onda aumentado são empregadas para representar os elétrons mais internos. Dentro dessas regiões aumentadas, os orbitais verdadeiros $\phi(\mathbf{r})$ são obtidos através de uma combinação linear de ondas parciais $\psi_i(\mathbf{r})$, que são soluções naturais da equação de Schrödinger para o átomo isolado. Aqui, o índice i denota, de maneira simplificada, o sítio atômico, o momento angular e os diferentes estados que compartilham o mesmo sítio atômico e momento angular. Para cada onda parcial, uma pseudo-função de onda $\tilde{\psi}_i(\mathbf{r})$ é definida, ajustada para corresponder a $\psi_i(\mathbf{r})$ na região intersticial e exibir um comportamento suave dentro da região aumentada. Essa abordagem implica que o orbital do sistema é uma combinação linear entre o pseudo-orbital e a soma de todos os átomos, utilizando suas funções e pseudo-funções de onda multiplicadas por um coeficiente, resultando na seguinte equação:

$$\phi(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}(\mathbf{r}) + \sum_i c_i \psi_i(\mathbf{r}) - \sum_i c_i \tilde{\psi}_i(\mathbf{r}) , \quad (2.37)$$

onde o coeficiente é determinado por:

$$c_i = \int \tilde{p}_i^*(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} , \quad (2.38)$$

assim, a função pode ser expressa como:

$$\phi(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}(\mathbf{r}) + \sum_i \left[\int \tilde{p}_i^*(\mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' (\psi_i(\mathbf{r}) - \tilde{\psi}_i(\mathbf{r})) \right] . \quad (2.39)$$

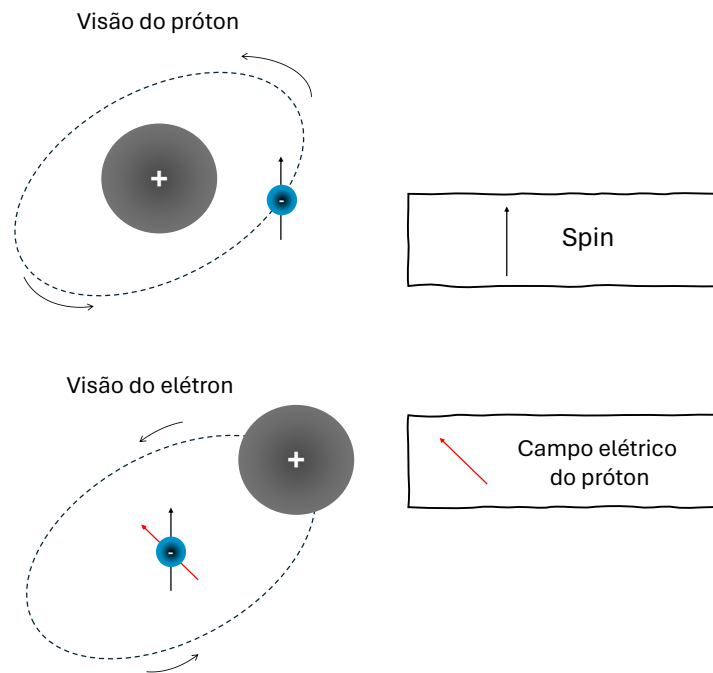


Figura 4 – Representação gráfica do acoplamento *spin*-órbita. Autoria própria.

Considerando que a função descreve apenas as regiões de aumento, quando a região do núcleo é abordada, o termo $\int \tilde{p}_i^*(\mathbf{r}')\phi(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}' = 1$. Nessa região, o orbital é representado por:

$$\phi^c(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}^c(\mathbf{r}) + \psi^c(\mathbf{r}) - \tilde{\psi}^c(\mathbf{r}) , \quad (2.40)$$

onde os orbitais produzidos podem ser considerados estáticos, ou seja, mantendo-se inalterados enquanto a região de valência é construída, o que resulta em uma redução do custo computacional para a descrição do sistema.

2.7 Acoplamento *Spin*-Órbita

O spin é uma propriedade intrínseca das partículas subatômicas, como elétrons e prótons. É comumente comparado ao 'giro' ou 'rotação' da partícula, embora seja importante notar que não é uma rotação clássica, mas sim uma característica quântica. Quando uma partícula carregada, como um elétron, se move em torno de um núcleo atômico, descrevemos seu movimento como uma órbita. No entanto, relativamente, descrevendo o elétron como referência, o próton tem a órbita nos elétrons, fazendo com que seja gerado um campo elétrico. Portanto, a sua utilização se torna muito importante quando se é trabalhado com sistemas com átomos pesados, pois assim, o campo elétrico gerado pelo próton é maior.

O acoplamento spin-órbita surge da interação entre o spin do elétron e o campo elétrico criado pelo movimento do elétron em sua órbita ao redor do núcleo. Essa interação leva a um emaranhamento complexo entre o spin e a órbita do elétron, resultando em uma

influência mútua entre essas duas propriedades. Essa modificação na energia pode levar a efeitos observáveis, como a divisão de níveis de energia em átomos ou a influência na dispersão de elétrons em sólidos, resultado em efeitos como a divisão de níveis de energia em átomos pesados.

2.7.1 Efeito Rashba-Dresselhaus

O efeito Rashba-Dresselhaus é um fenômeno quântico que surge da interação spin-órbita em estruturas cristalinas assimétricas, como interfaces entre materiais semicondutores. Esse efeito resulta na quebra da simetria espacial e na geração de um campo elétrico efetivo que pode influenciar as propriedades de transporte de elétrons. A interação spin-órbita Rashba surge da interação do spin do elétron com o campo elétrico formado pelo movimento de um elétron em um material com assimetria estrutural e ocorre principalmente em sistemas de baixa dimensionalidade, enquanto a interação Dresselhaus é intrínseco à estrutura cristalina do material por causa da falta de inversão estrutural.

2.8 Implementação Computacional

Todos os cálculos de DFT foram conduzidos utilizando o software Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996), empregando a base de ondas planas para descrever os orbitais de KS, combinada com o método PAW, para toda a estrutura periódica do material. O funcional GGA, juntamente com a correção de vdW D3(BJ), foi adotado em todas as simulações. Entretanto, para uma análise mais detalhada das estruturas eletrônicas dos materiais investigados, optou-se pelo funcional híbrido HSE06, o qual utiliza o operador χ para calcular o gap híbrido na estrutura eletrônica GGA ($\chi = E_g^{HSE06} - E_g^{GGA}$). Na aplicação do χ na estrutura de bandas, procedeu-se ao deslocamento das bandas de valência para a energia zero, seguido pela aplicação do valor de χ como um deslocamento nas bandas de condução. Devido à presença de átomos pesados na estrutura da perovskita investigada, foi necessário aprimorar a descrição das propriedades eletrônicas através da inclusão do acoplamento spin-órbita (SOC, do inglês Spin-orbit Coupling), utilizando a segunda aproximação variacional (KOELLING; HARMON, 1977). Além disso, o número de bandas foi determinado como o dobro do número de elétrons de valência para tais cálculos.

Para os cálculos das geometrias de equilíbrio das estruturas, os orbitais de KS foram calculados de maneira autoconsistente com uma energia de corte definida como o dobro do parâmetro ENMAX máximo (841,804 eV), correspondente à energia de corte recomendada para os projetores PAW. Foi empregada uma malha de $3 \times 3 \times 1$ para as integrações na zona de Brillouin, e as geometrias de equilíbrio foram alcançadas quando as forças em todos os átomos foram inferiores a $0,010 \text{ eV \AA}^{-1}$. Todas as outras análises foram conduzidas utilizando uma energia de corte de 473,515 eV, uma malha de $6 \times 6 \times 2$ para a

integração na zona de Brillouin, e um critério de convergência energética de 10^{-6} eV para o ciclo autoconsistente dos orbitais de KS. Os testes de convergência para obtenção dos resultados mencionados são detalhados nos Apêndices deste estudo.

3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Nesta seção serão discutidas algumas propriedades dos materiais tipo perovskita com uma molécula orgânica quiral, dando ênfase nas configurações estruturais utilizadas, a influência dos enantiômeros R- e S- e das interações entre camadas nos parâmetros estruturais, quais os efeitos estruturais induzidos pela substituição dos haletos e/ou dos cátions, quais são os mecanismos de energia de ligação e de substituição dos haletos, a caracterização dos estados eletrônicos e os efeitos induzidos pelo *spin-orbit coupling* e o efeito Rashba–Dresselhaus e, por fim, o alinhamento de bandas eletrônico dos materiais estudados.

3.1 Configurações Estruturais

Para investigar as propriedades optoeletrônicas das perovskitas quirais 2D do tipo A_2BX_4 , foram escolhidas as estruturas cristalinas de $(R/S\text{-NEA})_2\text{PbBr}_4$ previamente relatadas (JANA *et al.*, 2020), conforme representado na Figura 5. Essas estruturas exibem uma configuração monoclinica com grupo espacial $P2_1$, contendo 118 átomos em sua célula unitária. Consistem em camadas individuais de octaedros de PbBr_6 , que compartilham vértices e são empilhadas ao longo da direção $[001]$. Essas camadas são separadas por dois cátions quirais monovalentes de NEA. A quiralidade do cátion orgânico é transferida para o esqueleto inorgânico, manifestando-se na inclinação dos octaedros.

Tabela 1 – Informações estruturais nos Arquivos de Informação Cristalográfica (CIF, do inglês *Crystallographic Information Files*) com nome da estrutura, número de átomos (N_{at}), parâmetros de rede (a_0 , b_0 , c_0 , α_0 , β_0 e γ_0). NEA = 1-(1-naftil)etilamônio. Os prefixos R- e S- são utilizados para as formas levogira e dextrogira, respectivamente, designadas para enantiômeros de centros estereogênicos quirais.

Estrutura	N_{at}	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α_0/γ_0 (°)	β_0 (°)	Ref.
$(R\text{-NEA})_2\text{PbBr}_4$	118	8,76	7,96	19,52	90,00	93,77	(JANA <i>et al.</i> , 2020)
$(S\text{-NEA})_2\text{PbBr}_4$	118	8,75	7,96	19,50	90,00	93,81	(JANA <i>et al.</i> , 2020)

A partir da estrutura com chumbo (Pb) e bromo (Br) foram construídas dois tipos de estruturas, a *bulk* onde é apenas utilizada a estrutura empilhada e completa, ou seja, seguindo o eixo z da estrutura temos moléculas orgânicas – estrutura inorgânica – moléculas orgânicas, repetidamente. A outra estrutura construída é chamada de *slab*, onde é muito similar à estrutura *bulk* porém com um vácuo imposto de 15 Å entre as camadas de moléculas orgânicas. Com isso, é possível estudar os efeitos que a interação entre camadas orgânicas podem ter nas propriedades físico-químicas das estruturas.

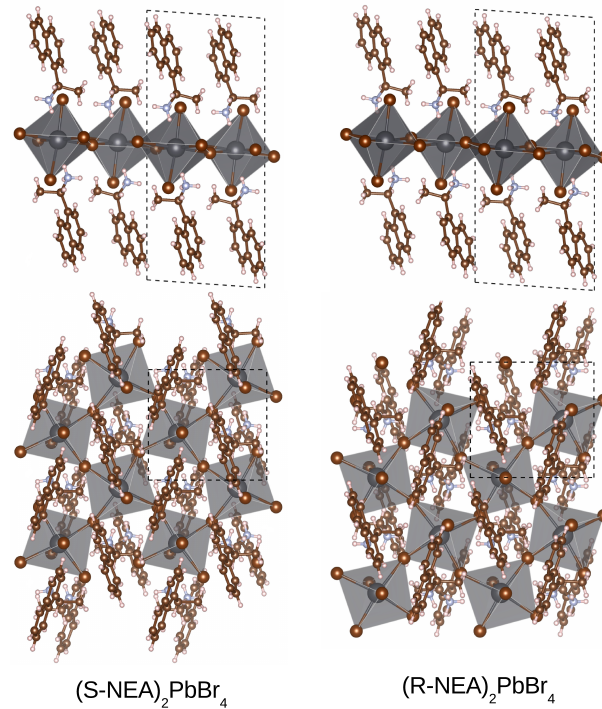


Figura 5 – Estruturas cristalinas de perovskita quiral bidimensional $(\text{NEA})_2\text{PbBr}_4$ ($\text{NEA} = 1\text{-}(1\text{-naftil})\text{etilamônio}$) para os enantiômeros R- e S-. (JANA *et al.*, 2020)

Para ampliar a investigação a todas as composições de $(\text{R/S-NEA})_2\text{BX}_4$, os cátions do sítio-*B* foram substituídos por Ge, Sn e Pb nas estruturas cristalinas, enquanto os ânions do sítio-*X* foram substituídos por Cl, Br e I. Desta forma, um total de 18 composições foi examinado, abrangendo os enantiômeros R- e S-. Para investigar os efeitos do confinamento de camadas nas perovskitas quirais 2D, foram criados modelos de camada única através do corte dos sistemas ao longo do plano *xy*. Nesta abordagem, uma camada única é composta por uma camada de octaedros MX_4 , com camadas de cátions orgânicos acima e abaixo. Um vácuo de 15 Å na direção *c* foi introduzido na célula unitária para minimizar quaisquer interações entre imagens periódicas. Conseqüentemente, foram analisadas 18 estruturas em *bulk* e 18 estruturas em monocamadas, totalizando 36 estruturas. Todos os dados estruturais locais e de rede, juntamente com as informações energéticas, são resumidos nas Tabelas 2 e 3.

A análise dos nossos resultados está organizada em sete seções que discutem os principais fatores que influenciam as propriedades dos perovskitas. Estes fatores são: (i) o efeito dos enantiômeros R- e S- e das interações fracas entre camadas nos parâmetros estruturais do *slab*, (ii) os efeitos principais das substituições de halogenetos e cátions bivalentes nas propriedades do *slab* e na estrutura local, (iii) análise das distorções octaédricas provocadas pela quiralidade, (iv) os mecanismos de energia de ligação, (v) caracterização dos estados eletrônicos por meio da densidade de estados e estrutura de bandas, (vi) o acoplamento spin-órbita e os efeitos de Rashba–Dresselhaus induzidos pela quiralidade e átomos pesados, e (vii) os deslocamentos das bandas em relação ao nível de

Tabela 2 – Os parâmetros considerados para a estrutura incluem os valores de rede (a_0 , b_0 , c_0 , α_0 , β_0 e γ_0), o volume (V_0), o número médio de coordenação efetiva para os átomos no sítio B , a energia por átomo e a energia de *band gap*, relacionados às estruturas de perovskitas quirais contendo o cátion NEA (*Naftiletilamônio*). Esses parâmetros foram calculados para uma estrutura composta por 118 átomos, utilizando uma malha de pontos \mathbf{k} de $3 \times 3 \times 1$ e uma energia de corte (ENCUT) de 841,804 eV.

Estrutura (<i>bulk</i>)	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α_0/γ_0 (°)	β_0 (°)	V_0 (Å ³)	ECN_{av}^B (NNN)	E_{tot} (eV/átomo)	E_g^Γ (eV)
(R-NEA) ₂ GeCl ₄	8,60	7,45	19,02	90,00	92,71	1218,51	3,17	-6,10261	2,73
(S-NEA) ₂ GeCl ₄	8,61	7,45	19,01	90,00	92,67	1219,85	3,16	-6,10263	2,73
(R-NEA) ₂ GeBr ₄	8,71	7,69	19,14	90,00	94,24	1280,73	3,62	-6,06855	2,53
(S-NEA) ₂ GeBr ₄	8,70	7,71	19,15	90,00	94,20	1282,17	3,62	-6,06854	2,54
(R-NEA) ₂ GeI ₄	8,89	8,00	19,31	90,00	96,40	1366,57	4,77	-6,03262	1,94
(S-NEA) ₂ GeI ₄	8,92	8,01	19,24	90,00	96,74	1365,96	4,70	-6,03265	1,97
(R-NEA) ₂ SnCl ₄	8,58	7,52	19,16	90,00	92,37	1237,51	3,69	-6,10225	2,54
(S-NEA) ₂ SnCl ₄	8,57	7,53	19,15	90,00	92,30	1235,53	3,70	-6,10224	2,55
(R-NEA) ₂ SnBr ₄	8,67	7,76	19,28	90,00	93,99	1295,51	5,23	-6,06860	2,09
(S-NEA) ₂ SnBr ₄	8,65	7,77	19,27	90,00	94,05	1294,37	5,33	-6,06852	2,06
(R-NEA) ₂ SnI ₄	8,96	8,09	19,52	90,00	96,21	1408,13	5,81	-6,03236	1,67
(S-NEA) ₂ SnI ₄	8,97	8,08	19,41	90,00	96,64	1399,27	5,82	-6,03244	1,67
(R-NEA) ₂ PbCl ₄	8,44	7,59	19,15	90,00	92,37	1227,66	4,98	-6,10466	2,90
(S-NEA) ₂ PbCl ₄	8,46	7,58	19,15	90,00	92,38	1228,66	4,94	-6,10468	2,90
(R-NEA) ₂ PbBr ₄	8,66	7,79	19,29	90,00	94,13	1300,95	5,51	-6,07101	2,73
(S-NEA) ₂ PbBr ₄	8,65	7,80	19,36	90,00	93,86	1305,63	5,46	-6,07101	2,74
(R-NEA) ₂ PbI ₄	9,02	8,12	19,51	90,00	96,60	1421,77	5,82	-6,03400	2,39
(S-NEA) ₂ PbI ₄	9,02	8,11	19,48	90,00	96,71	1417,27	5,82	-6,03401	2,39

energia do vácuo.

3.2 Influência dos Enantiômeros e das Interações entre Camadas nos Parâmetros Estruturais

Para compreender a influência dos cátions quirais nas propriedades estruturais das perovskitas, realizamos uma comparação direta dos parâmetros estruturais R- e S- do *slab* (a_0 , b_0 e c_0), conforme mostra a Figura 6. Encontramos diferenças mínimas de até 0,56% entre as configurações R- e S-, sugerindo uma influência pouco significativa dos enantiômeros nos parâmetros estruturais do *slab*.

Além disso, para investigar os efeitos das interações entre camadas, comparamos os parâmetros do *slab* com os modelos *bulk* e, uma vez que c_0 não é diretamente comparável devido ao vácuo imposto na metodologia de construção de estruturas. Observamos pequenas variações nos parâmetros estruturais do *slab* ao exfoliar camadas. As diferenças entre as estruturas *bulk* e os modelos de *slab* isolados são inferiores a 1,61%, indicando uma interação fraca entre as camadas. Por exemplo, a energia de exfoliação nesses sistemas fica em torno

Tabela 3 – Fórmula estrutural, parâmetros de rede (a_0 , b_0 , c_0 , α_0 , β_0 e γ_0), energia por átomo e a energia de *band gap* para *slabs* de perovskitas quirais com o cátion *Naftiletilamônio* (NEA), 118 átomos e um vácuo de 15 Å entre as camadas.

Estrutura (<i>slab</i>)	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	$\alpha_0/\beta_0/\gamma_0$ (°)	ECN_{av}^B (NNN)	E_{tot} (eV/átomo)	E_g^Γ (eV)
(R-NEA) ₂ GeCl ₄	8,64	7,39	33,76	90,00	3,13	-6,09795	2,82
(S-NEA) ₂ GeCl ₄	8,63	7,39	33,75	90,00	3,15	-6,09795	2,80
(R-NEA) ₂ GeBr ₄	8,70	7,69	33,90	90,00	3,61	-6,06329	2,62
(S-NEA) ₂ GeBr ₄	8,70	7,70	33,89	90,00	3,63	-6,06328	2,62
(R-NEA) ₂ GeI ₄	8,87	7,99	34,22	90,00	4,78	-6,02717	1,93
(S-NEA) ₂ GeI ₄	8,87	7,98	34,25	90,00	4,78	-6,02718	1,93
(R-NEA) ₂ SnCl ₄	8,61	7,47	33,86	90,00	3,72	-6,09737	2,59
(S-NEA) ₂ SnCl ₄	8,61	7,43	33,85	90,00	3,79	-6,09745	2,55
(R-NEA) ₂ SnBr ₄	8,69	7,65	33,96	90,00	5,19	-6,06347	2,09
(S-NEA) ₂ SnBr ₄	8,68	7,70	33,93	90,00	5,23	-6,06342	2,12
(R-NEA) ₂ SnI ₄	8,88	8,04	34,31	90,00	5,77	-6,02679	1,64
(S-NEA) ₂ SnI ₄	8,93	8,05	34,28	90,00	5,78	-6,02700	1,64
(R-NEA) ₂ PbCl ₄	8,50	7,49	33,87	90,00	4,95	-6,09983	3,05
(S-NEA) ₂ PbCl ₄	8,50	7,46	33,86	90,00	4,89	-6,09988	3,05
(R-NEA) ₂ PbBr ₄	8,66	7,76	33,99	90,00	5,47	-6,06577	2,79
(S-NEA) ₂ PbBr ₄	8,65	7,72	34,02	90,00	5,46	-6,06585	2,77
(R-NEA) ₂ PbI ₄	8,99	8,07	34,35	90,00	5,78	-6,02858	2,41
(S-NEA) ₂ PbI ₄	9,00	8,08	34,28	90,00	5,79	-6,02860	2,41

de $9 \text{ meV } \text{Å}^{-2}$, o qual foi calculada a partir da equação $E_{exf} = \frac{E_{bulk}^{tot} - E_{slab}^{tot}}{a_0 b_0}$ onde é comparada a energia do *bulk* com a do *slab* e dividido pela área da célula unitária. Esse valor está dentro da faixa de ligações fracas entre camadas (BJÖRKMAN *et al.*, 2012), semelhante aos dicogenetos de metal de transição, onde a energia de exfoliação varia de $10 \text{ meV } \text{Å}^{-2}$ a $22 \text{ meV } \text{Å}^{-2}$ para elementos dos grupos Ti, V e Mo (BASTOS *et al.*, 2019), e é inferior a $40 \text{ meV } \text{Å}^{-2}$ para sistemas dos grupos Fe, Co, Ni e Cu (BESSE; LIMA; DA SILVA, 2019). Sumarizando, esta análise foi realizada visando a construção laboratorial do composto, então uma vez que é comparável a energia de exfoliação com diversos compostos, é possível realizar a síntese deste composto em camadas experimentalmente.

3.3 Efeitos Estruturais Induzidos pelo Haleto e pela Substituição dos Cátions

A influência da substituição de cátions halogenetos e bivalentes nos parâmetros de rede e na estrutura local pode ser observado nas Figuras 6 e 7. Conforme esperado, os parâmetros de rede de equilíbrio aumentam com os raios atômicos crescentes dos ânions: Cl (0,79 Å) < Br (0,94 Å) < I (1,15 Å) (CLEMENTI; RAIMONDI; REINHARDT, 1967). Da mesma forma, nos sítios *B* dos cátions bivalentes, observa-se um leve aumento nos parâmetros de rede ao passar de Ge (1,25 Å) para Sn (1,45 Å) e depois para Pb (1,54 Å), em conformidade com a literatura (CLEMENTI; RAIMONDI; REINHARDT, 1967).

Para entender melhor os efeitos dos cátions halogenetos e bivalentes nas estruturas

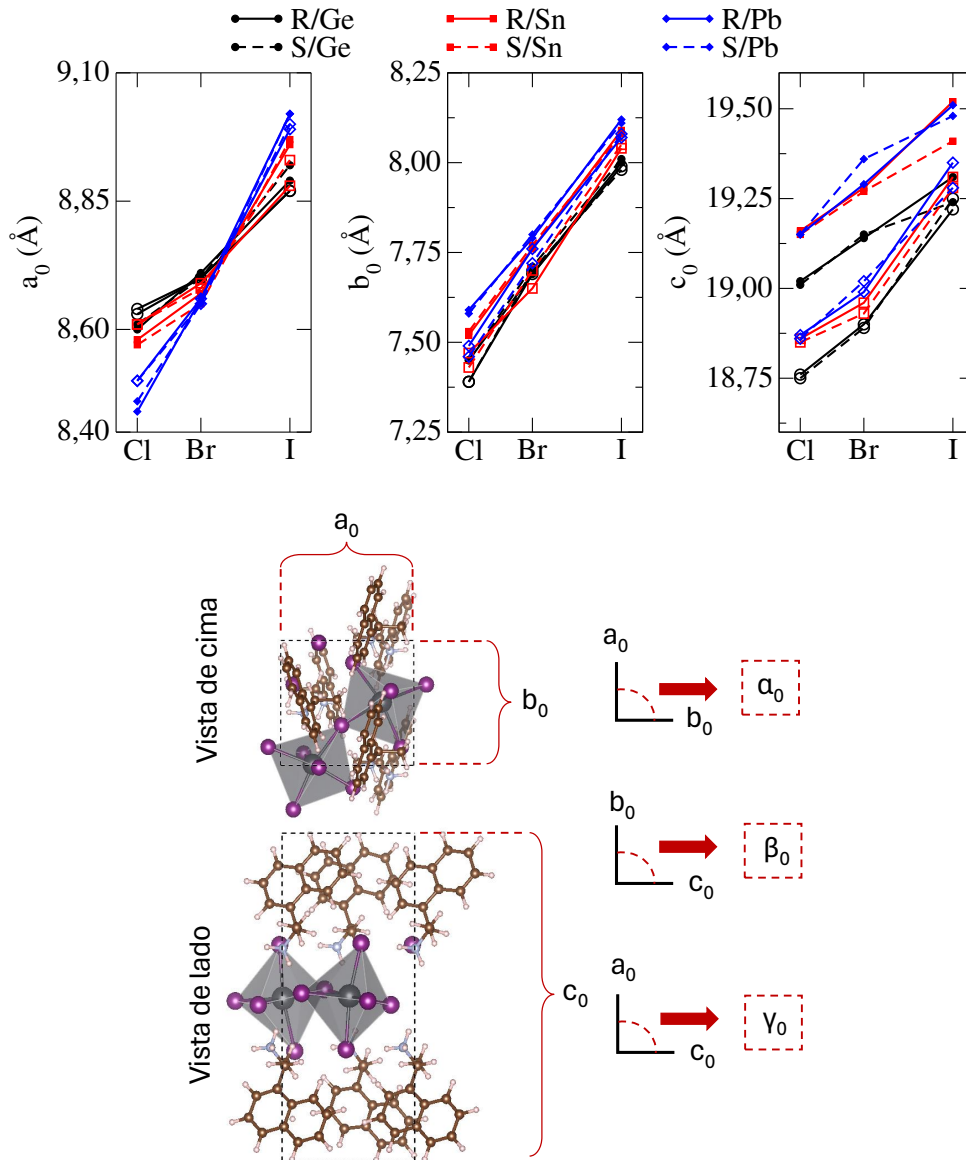


Figura 6 – Parâmetros de equilíbrio (a_0 , b_0 e c_0) para perovskitas quirais A_2BX_4 com cátion $A = NEA$. Valores *bulk* são representados por símbolos cheios e *slabs* por símbolos vazios. Devido ao vácuo imposto nas estruturas *slab*, foram subtraídos 15 Å do valor do parâmetro c_0 .

perovskitas quirais, realizamos análises de regressão linear para correlacionar os parâmetros de rede no plano com os raios atômicos. Nos modelos *bulk*, os ajustes lineares entre o parâmetro de rede a_0 e os raios atômicos dos halogenetos mostram forte correlação ($R^2 \geq 0,972$), com influência crescente dos raios dos halogenetos à medida que o metal bivalente varia de Ge para Sn e depois para Pb, evidenciada pelo aumento nos coeficientes angulares de 0,809 a 1,618.

Para avaliar o aumento relativo nos parâmetros de rede devido à substituição de Cl por I, calculamos a Variação Relativa (δ) de Cl/I, obtida por $\delta = \frac{a_0^{\text{maior}} - a_0^{\text{menor}}}{a_0^{\text{menor}}} \times 100$, onde maior e menor referem-se aos sistemas com os ânions de maior e menor raio atômico,

Cl e I, respectivamente. Os valores aumentam de 3,372% a 6,872% à medida que o metal bivalente varia de Ge para Sn e depois para Pb. Os dados estão detalhados nas Tabelas 4, 5, 2 e 7.

Tabela 4 – Regressão linear dos parâmetros de rede de equilíbrio com raios atômicos de halogênio para modelos *bulk* com enantiômeros R ou S e os respectivos metais bivalentes envolvem a determinação dos coeficientes angulares e lineares para ajustar a regressão linear. O coeficiente R^2 é utilizado para avaliar a medida estatística da variação, e a variação relativa (δ) dos raios dos halogênios maiores para menores é calculada pela fórmula $\delta = \frac{\text{maior} - \text{menor}}{\text{menor}} \times 100$.

a_0				
Enantiômero/Metal	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	R^2	Cl/I δ
R/Ge	0,809	7,957	0,999	3,372%
S/Ge	0,873	7,905	0,990	3,600%
R/Sn	1,076	7,703	0,980	4,429%
S/Sn	1,138	7,638	0,972	4,667%
R/Pb	1,618	7,154	0,999	6,872%
S/Pb	1,569	7,204	0,996	6,619%
b_0				
Enantiômero/Metal	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	R^2	Cl/I δ
R/Ge	1,524	6,250	1,000	7,383%
S/Ge	1,547	6,238	0,999	7,517%
R/Sn	1,583	6,271	1,000	7,580%
S/Sn	1,524	6,330	1,000	7,304%
R/Pb	1,479	6,414	0,999	6,983%
S/Pb	1,472	6,416	1,000	6,992%
c_0				
Enantiômero/Metal	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	R^2	Cl/I δ
R/Ge	0,806	18,383	1,000	1,525%
S/Ge	0,625	18,533	0,976	1,210%
R/Sn	1,009	18,351	0,996	1,879%
S/Sn	0,719	18,587	0,999	1,358%
R/Pb	1,003	18,354	0,999	1,880%
S/Pb	0,894	18,471	0,968	1,723%

As análises para modelos *slab* apresentam resultados semelhantes, com as mesmas tendências nos ajustes lineares entre a_0 e raios atômicos dos halogenetos, com $R^2 \geq 0,976$, coeficientes angulares variando de 0,650 a 1,407 e Cl/I δ variando de 2,662% a 5,882%. Essas análises também mostram a correlação entre os parâmetros de rede de equilíbrio e os raios dos cátions bivalentes, com $R^2 \geq 0.811$, mas com um efeito menor na mudança de composição, já que todos os δ absolutos são menores que 2% para *bulks* e *slabs*.

O efeito dos raios atômicos dos halogenetos nos parâmetros de rede é mais acentuado em b_0 do que em a_0 , como evidenciado pelo δ médio de Cl/I: 8.021 para b_0 e 3.990 para a_0 .

Tabela 5 – Regressão linear dos parâmetros de rede de equilíbrio com raios atômicos de halogênio para modelos *bulk* com enantiômeros R ou S e os respectivos metais bivalentes envolvem a determinação dos coeficientes angulares e lineares para ajustar a regressão linear. O coeficiente R^2 é utilizado para avaliar a medida estatística da variação, e a variação relativa (δ) dos raios dos halogênios maiores para menores é calculada pela fórmula $\delta = \frac{\text{maior} - \text{menor}}{\text{menor}} \times 100$.

a_0				
Enantiômero/Metal	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	R^2	Ge/Pb δ
R/Cl	-0,477	9,214	0,811	-1,860 %
S/Cl	-0,464	9,203	0,888	-1,742 %
R/Br	-0,177	8,930	0,993	-0,574 %
S/Br	-0,185	8,929	0,953	-0,575 %
R/I	0,432	8,346	0,985	1,462 %
S/I	0,329	8,505	0,977	1,121 %
b_0				
Enantiômero/Metal	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	R^2	Ge/Pb δ
R/Cl	0,461	6,869	0,977	1,879 %
S/Cl	0,440	6,898	0,997	1,745 %
R/Br	0,346	7,258	1,000	1,300 %
S/Br	0,309	7,324	1,000	1,038 %
R/I	0,420	7,477	0,998	1,500 %
S/I	0,346	7,578	1,000	1,248 %
c_0				
Enantiômero/Metal	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	R^2	Ge/Pb δ
R/Cl	0,490	18,417	0,932	0,683 %
S/Cl	0,519	18,370	0,953	0,736 %
R/Br	0,548	18,463	0,969	0,784 %
S/Br	0,703	18,266	0,991	1,097 %
R/I	0,750	18,387	0,939	1,036 %
S/I	0,831	18,202	1,000	1,247 %

Essa tendência decorre da orientação dos cátions orgânicos na célula cristalina, pois um aumento em a_0 implica em um maior espaçamento intermolecular dos anéis aromáticos planares. Assim, o aumento em a_0 induz maiores distorções no ângulo β_0 para acomodar melhor os átomos metálicos maiores entre os cátions orgânicos, com valores médios de $92,46^\circ$ para Ge, $94,08^\circ$ para Sn e $96,55^\circ$ para estruturas de Pb.

Os valores de c_0 para *slabs* foram obtidos subtraindo 15 \AA de suas medidas para excluir a região de vácuo e projetados no eixo z , permitindo uma comparação mais precisa com os valores c_0 de *bulks*. Em todos os casos, os valores dos sistemas *bulk* são maiores do que os dos *slabs*, sugerindo que as forças atrativas vdW entre *slabs* ligeiramente evitam contrações de c_0 intracamada, como observado em sistemas de camada única. Além disso, para um B fixo, os valores de c_0 aumentam à medida que X varia de Cl para I. Isso

Tabela 6 – Regressão linear dos parâmetros de rede de equilíbrio com raios atômicos de halogênio para modelos *slab* com enantiômeros R ou S e os respectivos metais bivalentes envolvem a determinação dos coeficientes angulares e lineares para ajustar a regressão linear. O coeficiente R^2 é utilizado para avaliar a medida estatística da variação, e a variação relativa (δ) dos raios dos halogênios maiores para menores é calculada pela fórmula $\delta = \frac{\text{maior}-\text{menor}}{\text{menor}} \times 100$.

a_0				
Enantiômero/Metal	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	R^2	Cl/I δ
R/Ge	0,650	8,113	0,985	2,662 %
S/Ge	0,676	8,085	0,990	2,780 %
R/Sn	0,760	7,997	0,991	3,135 %
S/Sn	0,908	7,868	0,976	3,716 %
R/Pb	1,375	7,397	0,995	5,764 %
S/Pb	1,407	7,366	0,991	5,882 %
b_0				
Enantiômero/Metal	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	R^2	Cl/I δ
R/Ge	1,651	6,105	0,995	8,119 %
S/Ge	1,619	6,136	0,992	7,983 %
R/Sn	1,601	6,183	0,994	7,630 %
S/Sn	1,719	6,077	1,000	8,344 %
R/Pb	1,602	6,235	0,998	7,743 %
S/Pb	1,722	6,100	1,000	8,310 %
c_0				
Enantiômero/Metal	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	R^2	Cl/I δ
R/Ge	1,294	32,718	0,992	1,392 %
S/Ge	1,410	32,610	0,988	1,481 %
R/Sn	1,277	32,818	0,977	1,329 %
S/Sn	1,225	32,844	0,968	1,270 %
R/Pb	1,358	32,767	0,983	1,417 %
S/Pb	1,171	32,929	0,999	1,240 %

se explica pelo aumento da eletronegatividade em X , fortalecendo as interações $X-B$ e $X-NH_3$ e induzindo uma redução no comprimento dos octaedros e uma maior aproximação entre as partes orgânicas e inorgânicas, já que os cátions quirais NEA estão alinhados no eixo z .

Para compreender melhor as distorções octaédricas, investigamos os números médios de coordenação efetiva (ECN_{av}) dos cátions bivalentes, conforme mostrado na Figura 7 e nas Tabelas 2 e 3 (DA SILVA, 2011; DIAS; LIMA; DA SILVA, 2021). O conceito de número de coordenação (CN, do inglês *coordination number*), amplamente utilizado em estruturas simétricas, refere-se à contagem dos átomos vizinhos próximos. No entanto, em estruturas distorcidas, essa análise torna-se mais complexa (DA SILVA, 2011). Assim, utiliza-se pesos distintos para cada átomo vizinho, considerando suas distâncias, o que

Tabela 7 – Regressão linear dos parâmetros de rede de equilíbrio com raios atômicos de halogênio para modelos *slab* com enantiômeros R ou S e os respectivos metais bivalentes envolvem a determinação dos coeficientes angulares e lineares para ajustar a regressão linear. O coeficiente R^2 é utilizado para avaliar a medida estatística da variação, e a variação relativa (δ) dos raios dos halogênios maiores para menores é calculada pela fórmula $\delta = \frac{\text{maior}-\text{menor}}{\text{menor}} \times 100$.

a_0				
Enantiômero/Metal	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	R^2	Ge/Pb δ
R/Cl	-0,427	9,187	0,861	-1,620 %
S/Cl	-0,390	9,132	0,828	-1,506 %
R/Br	-0,123	8,858	0,879	-0,459 %
S/Br	-0,160	8,903	0,946	-0,574 %
R/I	0,353	8,414	0,788	1,352 %
S/I	0,424	8,335	0,966	1,465 %
b_0				
Enantiômero/Metal	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	R^2	Ge/Pb δ
R/Cl	0,354	6,950	0,993	1,353 %
S/Cl	0,234	7,095	0,991	0,947 %
R/Br	0,168	7,463	0,448	0,910 %
S/Br	0,057	7,625	0,739	0,259 %
R/I	0,272	7,650	0,997	1,001 %
S/I	0,346	7,548	1,000	1,253 %
c_0				
Enantiômero/Metal	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	R^2	Ge/Pb δ
R/Cl	0,399	33,266	0,975	0,325 %
S/Cl	0,399	33,256	0,975	0,326 %
R/Br	0,309	33,514	1,000	0,265 %
S/Br	0,407	33,371	0,907	0,384 %
R/I	0,449	33,659	1,000	0,380 %
S/I	0,111	34,113	0,953	0,088 %

reflete em sua eficácia no número de coordenação. Por essa razão, utiliza-se o termo "número de coordenação efetivo" (ECN, do inglês *effective coordination number*). O cálculo do ECN (NNN) é determinado pela equação

$$ECN = \frac{1}{N} \sum_{\alpha}^N ECN_{\alpha} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta} exp \left[1 - \left(\frac{d_{\alpha\beta}}{d_{av}^{\alpha}} \right)^6 \right], \quad (3.1)$$

onde $d_{\alpha\beta}$ representa a distância entre os átomos α e β . Essa equação é baseada na média ponderada das distâncias de ligação (d_{av}^{α}), obtida por métodos autoconsistentes através de

$$d_{av}^{\alpha, \text{novo}} = \frac{\sum_{\beta} d_{\alpha\beta} exp \left[1 - \left(\frac{d_{\alpha\beta}}{d_{av}^{\alpha, \text{velho}}} \right)^6 \right]}{\sum_{\beta} exp \left[1 - \left(\frac{d_{\alpha\beta}}{d_{av}^{\alpha, \text{velho}}} \right)^6 \right]}, \quad (3.2)$$

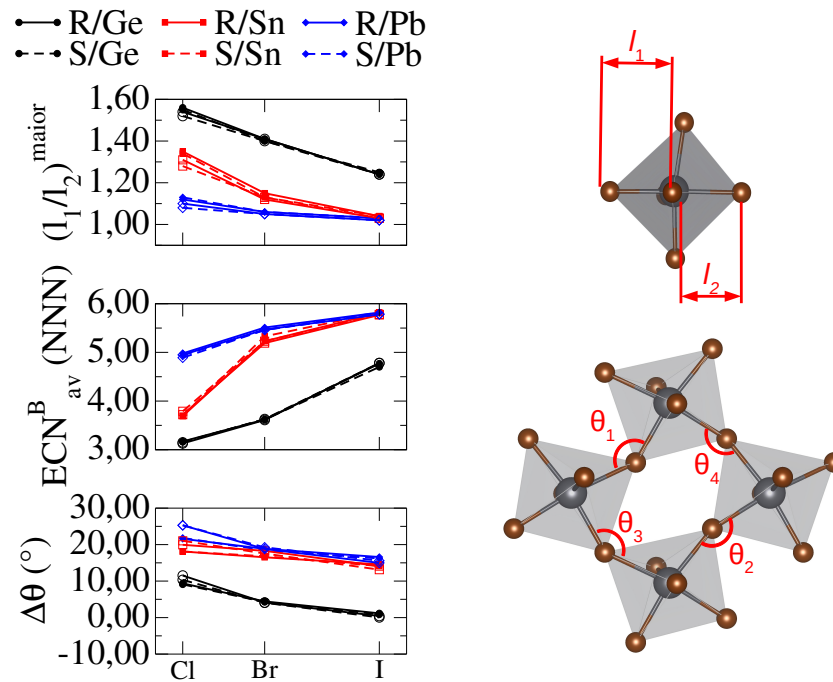


Figura 7 – Parâmetros de estrutura local para perovskitas quirais A_2BX_4 com $A = \text{NEA}$. $\Delta\theta$ representa a distorção do octaedro, o número de coordenação efetiva médio de átomos de metal B (ECN_{av}^B) e o maior valor para a razão de comprimentos opostos de ligação (l_1/l_2). Os valores para o *bulk* são representados por símbolos cheios e entre *slabs* por símbolos vazios.

sendo que o critério de convergência é estabelecido por $|d_{av}^{\alpha,\text{nov}} - d_{av}^{\alpha,\text{velho}}| < 0,0001$ (DA SILVA, 2011), sendo "velho" referente a uma iteração anterior utilizada nos cálculos autoconsistentes.

Idealmente, um octaedro perfeito em uma estrutura perovskita deveria atingir 6 NNN, resultado de 6 espécies de halogenetos equidistantes. Observamos que o (ECN_{av}) dos cátions bivalentes se aproxima de 6 NNN apenas para $(\text{R-/S-NEA})_2\text{SnI}_4$ e $(\text{R-/S-NEA})_2\text{PbI}_4$, ou seja, átomos maiores dentro da estrutura. Porém, ao alterar o halogeneto de I para Br e Cl, esse valor diminui, alcançando próximo de 3 NNN para $(\text{R-/S-NEA})_2\text{GeCl}_4$. Essa redução em relação à perovskita ideal ressalta as distorções octaédricas, evidenciadas pela formação de ligações $B-X$ opostas comprimidas e alongadas, que resultam em deslocamentos dos cátions centrais nos octaedros, fenômeno também relatado em perovskitas inorgânicas CsGeX_3 ($X = \text{Cl, Br, I}$) (DIAS; LIMA; DA SILVA, 2021).

A diferença entre os comprimentos de ligação alongados (l_1) e comprimidos (l_2) pode ser utilizada como medida adicional das distorções octaédricas. Ao avaliar a razão l_1/l_2 (Figura 7), observamos que ela diminui conforme o ânion aumenta de tamanho, mas aumenta na sequência de Ge para Sn e Pb. Essa tendência inversa do ECN é esperada,

pois uma razão l_1/l_2 maior indica distorções mais pronunciadas, o que é condizente com valores menores de ECN. Isso evidencia que os deslocamentos dos cátions centrais são fortemente influenciados pelo tamanho dos cátions metálicos, sendo que deslocamentos maiores ocorrem mais facilmente em cátions centrais menores. Os valores podem ser observados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 – Comparação das distâncias opostas no octaedro entre B e X em perovskitas no modelo *bulk* com o cátion *Naftiletilamônio* (NEA), onde l_1 é um comprimento de ligação e l_2 seu comprimento de ligação oposto, e l_1/l_2 é a razão entre o comprimento de ligação e seu oposto. Todas as computações foram realizadas com uma malha $3 \times 3 \times 1$ de \mathbf{k} -points e $\text{ENCUT} = 841,804 \text{ eV}$.

Estrutura (<i>bulk</i>)	l_1 (Å)	l_2 (Å)	l_1/l_2	Estrutura (<i>bulk</i>)	l_1 (Å)	l_2 (Å)	l_1/l_2
(R-NEA) ₂ GeCl ₄	2,92	2,56	1,14	(S-NEA) ₂ GeCl ₄	2,93	2,56	1,14
	3,22	2,44	1,31		3,22	2,43	1,32
	3,72	2,37	1,56		3,69	2,37	1,55
(R-NEA) ₂ GeBr ₄	2,99	2,75	1,08	(S-NEA) ₂ GeBr ₄	2,99	2,74	1,09
	3,27	2,60	1,25		3,26	2,60	1,25
	3,59	2,54	1,41		3,58	2,55	1,40
(R-NEA) ₂ GeI ₄	3,04	2,96	1,02	(S-NEA) ₂ GeI ₄	3,04	2,96	1,02
	3,26	2,84	1,14		3,28	2,84	1,15
	3,50	2,80	1,24		3,53	2,80	1,25
(R-NEA) ₂ SnCl ₄	3,01	2,73	1,10	(S-NEA) ₂ SnCl ₄	3,01	2,74	1,10
	3,14	2,69	1,17		3,13	2,69	1,16
	3,50	2,60	1,35		3,48	2,60	1,34
(R-NEA) ₂ SnBr ₄	3,02	2,89	1,04	(S-NEA) ₂ SnBr ₄	3,01	2,88	1,05
	3,08	2,92	1,05		3,06	2,93	1,04
	3,28	2,85	1,15		3,24	2,87	1,13
(R-NEA) ₂ SnI ₄	3,17	3,10	1,02	(S-NEA) ₂ SnI ₄	3,18	3,11	1,02
	3,18	3,15	1,01		3,18	3,15	1,01
	3,26	3,12	1,04		3,26	3,13	1,04
(R-NEA) ₂ PbCl ₄	2,94	2,80	1,05	(S-NEA) ₂ PbCl ₄	2,94	2,80	1,05
	2,95	2,91	1,01		2,96	2,91	1,02
	3,16	2,83	1,12		3,18	2,82	1,13
(R-NEA) ₂ PbBr ₄	3,04	2,95	1,03	(S-NEA) ₂ PbBr ₄	3,04	2,96	1,03
	3,04	3,04	1,00		3,05	3,04	1,00
	3,17	2,99	1,06		3,17	2,99	1,06
(R-NEA) ₂ PbI ₄	3,21	3,21	1,00	(S-NEA) ₂ PbI ₄	3,21	3,21	1,00
	3,21	3,16	1,02		3,22	3,17	1,02
	3,28	3,18	1,03		3,27	3,19	1,03

As variações na razão l_1/l_2 foram reportadas em perovskitas híbridas ABX_3 com $B = \text{Ge}, \text{Sn}$ ou Pb . Essa característica se deve à hibridização $sp3d2$ dos orbitais s externos

Tabela 9 – Comparação das distâncias opostas no octaedro entre B e X em perovskitas no modelo *slab* com o cátion *Naftiletilamônio* (NEA), onde l_1 é um comprimento de ligação e l_2 seu comprimento de ligação oposto, e l_1/l_2 é a razão entre o comprimento de ligação e seu oposto. Todas as computações foram realizadas com uma malha $3 \times 3 \times 1$ de \mathbf{k} -points e $\text{ENCUT} = 841,804 \text{ eV}$.

Estrutura (slab)	l_1 (Å)	l_2 (Å)	l_1/l_2		Estrutura (slab)	l_1 (Å)	l_2 (Å)	l_1/l_2
(R-NEA) ₂ GeCl ₄	2,93	2,54	1,15		(S-NEA) ₂ GeCl ₄	2,92	2,54	1,14
	3,23	2,43	1,32			3,21	2,43	1,32
	3,65	2,37	1,54			3,62	2,37	1,52
(R-NEA) ₂ GeBr ₄	3,00	2,74	1,09		(S-NEA) ₂ GeBr ₄	2,99	2,74	1,09
	3,26	2,60	1,25			3,25	2,60	1,25
	3,60	2,55	1,41			3,59	2,55	1,40
(R-NEA) ₂ GeI ₄	3,05	2,95	1,03		(S-NEA) ₂ GeI ₄	3,05	2,96	1,03
	3,25	2,84	1,14			3,26	2,84	1,14
	3,49	2,81	1,24			3,49	2,81	1,24
(R-NEA) ₂ SnCl ₄	2,98	2,72	1,09		(S-NEA) ₂ SnCl ₄	2,99	2,71	1,10
	3,08	2,69	1,14			3,06	2,71	1,12
	3,43	2,61	1,31			3,37	2,63	1,28
(R-NEA) ₂ SnBr ₄	3,01	2,88	1,04		(S-NEA) ₂ SnBr ₄	3,02	2,88	1,04
	3,04	2,91	1,04			3,04	2,91	1,04
	3,22	2,86	1,12			3,24	2,85	1,13
(R-NEA) ₂ SnI ₄	3,15	3,13	1,00		(S-NEA) ₂ SnI ₄	3,16	3,12	1,01
	3,17	3,10	1,02			3,17	3,11	1,01
	3,22	3,11	1,03			3,22	3,11	1,03
(R-NEA) ₂ PbCl ₄	2,93	2,89	1,01		(S-NEA) ₂ PbCl ₄	2,92	2,90	1,00
	2,92	2,80	1,04			2,94	2,80	1,05
	3,13	2,82	1,10			3,08	2,85	1,08
(R-NEA) ₂ PbBr ₄	3,03	3,02	1,00		(S-NEA) ₂ PbBr ₄	3,02	3,02	1,00
	3,03	2,95	1,02			3,04	2,95	1,03
	3,14	2,98	1,05			3,14	2,99	1,05
(R-NEA) ₂ PbI ₄	3,19	3,19	1,00		(S-NEA) ₂ PbI ₄	3,19	3,19	1,00
	3,22	3,16	1,01			3,22	3,16	1,01
	3,24	3,17	1,02			3,24	3,17	1,02

do B , gerando um par solitário (ou *lone pair* em inglês) que requer um espaço orientado dentro dos octaedros, resultando em ligações $B-X$ longas (l_1) e curtas (l_2) (RADHA; BHANDARI; LAMBRECHT, 2018). A menor extensão espacial dos estados $4s$ do Ge, em comparação com os $5s$ do Sn e os $6s$ do Pb, proporciona um espaço suficiente para transmitir a estereoquímica do *lone pair*, levando a um aumento na razão l_1/l_2 no caso do Ge (SWIFT; LYONS, 2023; DIAS; LIMA; DA SILVA, 2021).

Essa tendência nas mudanças dos cátions B reflete um comportamento inverso nas distorções dos comprimentos de ligação, evidenciadas pelo ECN e pela razão l_1/l_2 . O centro metálico desempenha um papel crucial na determinação do tipo de distorção octaédrica na estrutura inorgânica das perovskitas. Especificamente, os ângulos de inclinação octaédrica estão diretamente relacionados à transferência de quiralidade dos cátions orgânicos para o esqueleto inorgânico (JANA *et al.*, 2021), e, portanto, a mudança na composição dos cátions metálicos tem um papel fundamental na magnitude desse efeito, que é mais perceptível em átomos pesados.

Um dos métodos descritos na literatura (JANA *et al.*, 2021) para quantificar distorções é por um termo definido como $\Delta\theta$. Como ilustrado na Figura 7, são obtidos os ângulos diretamente opostos dos octaedros e, então, realizado um cálculo simples seguindo a seguinte fórmula:

$$\Delta\theta = \frac{|\theta_1 - \theta_2| + |\theta_3 - \theta_4|}{2}, \quad (3.3)$$

ou seja, é quantificada a diferença média dos ângulos opostos, configurando assim uma análise da distorção entre os octaedros da estrutura perovskita. Os valores obtidos estão descritos nas Tabelas 10, 11 e sumarizados na Tabela 12.

Tabela 10 – Quantificação da distorção estrutural entre octaedros inorgânicos para sistemas *bulk* de perovskitas quirais baseadas em NEA. $\Delta\theta$ é calculado com base na fórmula $\Delta\theta = \frac{|\theta_1 - \theta_2| + |\theta_3 - \theta_4|}{2}$.

Sistema (<i>bulk</i>)	θ_1 ($^\circ$)	θ_2 ($^\circ$)	θ_3 ($^\circ$)	θ_4 ($^\circ$)	$\Delta\theta$ ($^\circ$)
(R-NEA) ₂ GeCl ₄	156,02	146,64	156,02	146,64	9,38
(S-NEA) ₂ GeCl ₄	157,10	147,99	157,10	147,99	9,10
(R-NEA) ₂ GeBr ₄	152,73	148,30	152,73	148,30	4,43
(S-NEA) ₂ GeBr ₄	153,07	148,79	153,07	148,79	4,28
(R-NEA) ₂ GeI ₄	149,32	148,16	149,32	148,16	1,16
(S-NEA) ₂ GeI ₄	148,84	147,97	148,84	147,97	0,87
(R-NEA) ₂ SnCl ₄	156,89	138,77	156,89	138,77	18,11
(S-NEA) ₂ SnCl ₄	156,98	138,86	156,98	138,86	18,12
(R-NEA) ₂ SnBr ₄	156,83	140,30	156,83	140,30	16,52
(S-NEA) ₂ SnBr ₄	157,76	140,96	157,76	140,96	16,80
(R-NEA) ₂ SnI ₄	151,96	137,38	151,96	137,38	14,58
(S-NEA) ₂ SnI ₄	151,34	137,22	151,34	137,22	14,12
(R-NEA) ₂ PbCl ₄	159,56	137,97	159,56	137,97	21,59
(S-NEA) ₂ PbCl ₄	159,71	137,87	159,71	137,87	21,84
(R-NEA) ₂ PbBr ₄	155,47	136,66	155,47	136,66	18,82
(S-NEA) ₂ PbBr ₄	154,80	136,37	154,80	136,37	18,42
(R-NEA) ₂ PbI ₄	150,26	133,66	150,26	133,66	16,60
(S-NEA) ₂ PbI ₄	149,86	133,65	149,86	133,65	16,21

Por outro lado, em todos os casos, à medida que as espécies de halogenetos mudam de Cl para I, a magnitude de $\Delta\theta$ diminui. Isso pode ser explicado da seguinte

Tabela 11 – Quantificação da distorção estrutural entre octaedros inorgânicos para sistemas *slab* de perovskitas quirais baseadas em NEA. $\Delta\theta$ é calculado com base na fórmula $\Delta\theta = \frac{|\theta_1 - \theta_2| + |\theta_3 - \theta_4|}{2}$.

Sistema (<i>slab</i>)	θ_1 ($^\circ$)	θ_2 ($^\circ$)	θ_3 ($^\circ$)	θ_4 ($^\circ$)	$\Delta\theta$ ($^\circ$)
(R-NEA ₂)GeCl ₄	159,37	147,86	159,37	147,86	11,52
(S-NEA ₂)GeCl ₄	159,89	149,56	159,89	149,56	10,33
(R-NEA) ₂ GeBr ₄	152,42	148,30	152,42	148,30	4,12
(S-NEA) ₂ GeBr ₄	152,84	148,77	152,84	148,77	4,06
(R-NEA) ₂ GeI ₄	148,97	148,55	148,97	148,55	0,43
(S-NEA) ₂ GeI ₄	148,56	148,53	148,56	148,53	0,04
(R-NEA) ₂ SnCl ₄	157,78	137,83	157,78	137,83	19,95
(S-NEA) ₂ SnCl ₄	159,54	138,43	159,41	138,44	21,04
(R-NEA) ₂ SnBr ₄	156,95	139,36	156,89	137,94	18,28
(S-NEA) ₂ SnBr ₄	157,31	139,35	156,46	139,32	17,55
(R-NEA) ₂ SnI ₄	151,06	136,96	151,06	136,96	14,10
(S-NEA) ₂ SnI ₄	150,35	137,16	150,21	137,13	13,13
(R-NEA) ₂ PbCl ₄	161,86	136,57	161,86	136,57	25,29
(S-NEA) ₂ PbCl ₄	162,27	136,70	161,91	136,88	25,30
(R-NEA) ₂ PbBr ₄	154,42	135,61	154,42	135,61	18,81
(S-NEA) ₂ PbBr ₄	154,45	134,98	154,16	135,12	19,25
(R-NEA) ₂ PbI ₄	148,44	133,46	148,44	133,46	14,99
(S-NEA) ₂ PbI ₄	148,59	133,41	149,11	133,13	15,58

maneira: quando o halogeneto X se torna mais eletronegativo, passando de I para Br e Cl (PAULING, 1960), a interação entre X e o grupo $-N^+H_3$ do cátion quiral NEA é fortalecida. Conseqüentemente, as distorções causadas pela presença de NEA são ampliadas, levando a um aumento em $\Delta\theta$.

Para verificar o papel da transferência de quiralidade nas distorções octaédricas, um esquema de um octaedro PbI regular e não distorcido foi configurado, e a estrutura foi relaxada com R-NEA no sítio A . A estrutura otimizada é muito semelhante àquela obtida com nossa abordagem geral, com diferenças de até 0,01 % em todas as constantes de rede e parâmetros estruturais locais. Isso destaca o papel da transferência de quiralidade orgânica-inorgânica nas geometrias de equilíbrio das perovskitas.

3.4 Mecanismos de Energia de Ligação

Para aprofundar a compreensão da interação entre os cátions quirais e a estrutura inorgânica, bem como o efeito do empilhamento de camadas, calculamos as cargas atômicas usando o método de Eletrostática e Química Derivadas da Densidade (DDEC6) (MANZ; LIMAS, 2016; LIMAS; MANZ, 2016), conforme ilustrado na Figura 8 e descrito nas Tabelas 13 e 14. As variações no grau de transferência de carga com a substituição de B e X seguem as tendências esperadas com base nos valores de eletronegatividade (PAULING,

Tabela 12 – Quantificação da distorção estrutural entre octaedros inorgânicos para sistemas *bulk* e *slab* de perovskitas quirais baseadas em NEA. $\Delta\theta$ é calculado com base na fórmula $\Delta\theta = \frac{|\theta_1 - \theta_2| + |\theta_3 - \theta_4|}{2}$.

Sistema	$\Delta\theta$ (<i>bulk</i>) ($^\circ$)	$\Delta\theta$ (<i>slab</i>) ($^\circ$)
(R-NEA ₂)GeCl ₄	9,38	11,52
(S-NEA ₂)GeCl ₄	9,10	10,33
(R-NEA) ₂ GeBr ₄	4,43	4,12
(S-NEA) ₂ GeBr ₄	4,28	4,06
(R-NEA) ₂ GeI ₄	1,16	0,43
(S-NEA) ₂ GeI ₄	0,87	0,04
(R-NEA) ₂ SnCl ₄	18,11	19,95
(S-NEA) ₂ SnCl ₄	18,12	21,04
(R-NEA) ₂ SnBr ₄	16,52	18,28
(S-NEA) ₂ SnBr ₄	16,80	17,55
(R-NEA) ₂ SnI ₄	14,58	14,10
(S-NEA) ₂ SnI ₄	14,12	13,13
(R-NEA) ₂ PbCl ₄	21,59	25,29
(S-NEA) ₂ PbCl ₄	21,84	25,30
(R-NEA) ₂ PbBr ₄	18,82	18,81
(S-NEA) ₂ PbBr ₄	18,42	19,25
(R-NEA) ₂ PbI ₄	16,60	14,99
(S-NEA) ₂ PbI ₄	16,21	15,58

1960). Ou seja, a magnitude das cargas atômicas diminui de Cl para Br e I, e de Pb para Sn e Ge, o que corresponde a reduções nas diferenças entre as eletronegatividades das espécies catiônicas e aniônicas. Os cátions orgânicos doam carga para estabilizar a estrutura inorgânica das perovskitas (OZÓRIO *et al.*, 2022), e, portanto, a soma das cargas atômicas nos cátions é apenas marginalmente afetada por mudanças na composição. Além disso, as diferenças nas cargas atômicas entre modelos de estrutura em camadas e modelos de estrutura *bulk* são todas menores do que 1,5%, devido à natureza fraca da ligação entre camadas.

Para obter mais informações sobre os mecanismos de ligação, calculamos as contribuições particionadas da energia de coesão das partes orgânica e inorgânica (E_{coe}^{org} e E_{coe}^{inorg}), de acordo com a seguinte equação,

$$E_{coe}^{part} = \frac{1}{N_{part}} (E_{tot}^{part} - \sum_{i=1}^{N_{part}} E_{tot}^{atom_i}), \quad (3.4)$$

onde E_{tot}^{part} ($part = org, inorg$) são as energias totais das partes orgânica e inorgânica, avaliadas com estruturas congeladas, $E_{tot}^{atom_i}$ são energias de átomos isolados, e N_{part} é o número de átomos. A partir dos arquivos estruturais, foram isoladas tanto a parte orgânica quanto a inorgânica e realizado os cálculos sem a relaxação da estrutura, fazendo com que fosse obtida os valores de energia da estrutura congelada. Com base nas contribuições

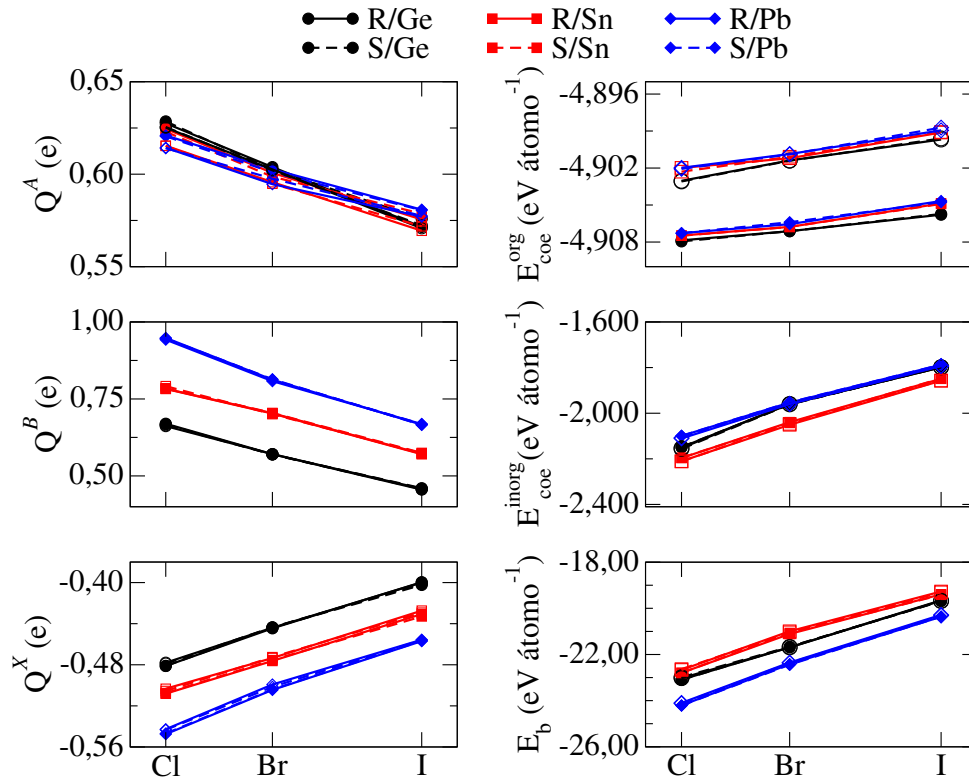


Figura 8 – Cargas atômicas médias por espécie química para as perovskitas quirais $(NEA)_2BX_4$ e energia coesiva de estruturas orgânicas e inorgânicas congeladas (E_{coe}^{org} e E_{coe}^{inorg} , respectivamente), e energia de ligação (E_b). Símbolos preenchidos representam valores de estruturas em *bulk*, e símbolos vazios são para *slabs*.

particionadas para a energia total, avaliamos a magnitude da interação entre as estruturas orgânicas e inorgânicas por meio da energia de ligação (E_b), calculada com $E_b = E_{tot} - E_{tot}^{org} - E_{tot}^{inorg}$.

Como esperado, E_{coe}^{org} é virtualmente inalterado por mudanças nos B e X , mas as magnitudes para estruturas em camadas são ligeiramente menores do que para estruturas em *bulk* (diferenças menores que $0,006 \text{ eV átomo}^{-1}$) devido à contribuição da ligação entre camadas, com energias de ligação entre camadas variando de $-0,204 \text{ eV átomo}^{-1}$ a $-0,166 \text{ eV átomo}^{-1}$. Além disso, as interações entre camadas não têm efeitos significativos na ligação das estruturas inorgânicas, como indicado pelos valores semelhantes de E_{coe}^{inorg} para estruturas em camadas e em *bulk*. Além disso, a magnitude de E_{coe}^{inorg} é influenciada principalmente por mudanças em X , e segue a tendência da magnitude da transferência de carga dentro da estrutura inorgânica, sugerindo um caráter iônico mais forte.

Devido ao caráter iônico mais forte em sistemas com Cl em comparação com I, a carga negativa aumentada nos átomos de halogênio leva a interações mais fortes entre o cátion orgânico e os sítios octaédricos, conforme indicado pelo aumento significativo nas magnitudes de E_b de I para Cl. Essa interação mais forte corresponde a uma transferência mais intensa de quiralidade do cátion quiral para os octaedros inorgânicos, resultando em

Tabela 13 – Análise de Densidade Eletrostática e Química Derivada (DDEC6) para os *bulks* de perovskitas R- e S- com o cátion NEA.

Sistema (<i>bulk</i>)	Q^A (<i>e</i>)	Q^B (<i>e</i>)	Q^X (<i>e</i>)
(R-NEA) ₂ GeCl ₄	0,627497	0,669552	-0,481136
(S-NEA) ₂ GeCl ₄	0,628544	0,667666	-0,481189
(R-NEA) ₂ GeBr ₄	0,603847	0,570556	-0,444562
(S-NEA) ₂ GeBr ₄	0,602543	0,569734	-0,443704
(R-NEA) ₂ GeI ₄	0,571520	0,455739	-0,399695
(S-NEA) ₂ GeI ₄	0,575878	0,457443	-0,402300
(R-NEA) ₂ SnCl ₄	0,624552	0,783385	-0,508123
(S-NEA) ₂ SnCl ₄	0,622962	0,784228	-0,507538
(R-NEA) ₂ SnBr ₄	0,600740	0,703588	-0,476266
(S-NEA) ₂ SnBr ₄	0,598661	0,704456	-0,475445
(R-NEA) ₂ SnI ₄	0,575506	0,571740	-0,430688
(S-NEA) ₂ SnI ₄	0,578626	0,574824	-0,433019
(R-NEA) ₂ PbCl ₄	0,620994	0,948098	-0,547522
(S-NEA) ₂ PbCl ₄	0,620493	0,946522	-0,546877
(R-NEA) ₂ PbBr ₄	0,602680	0,812609	-0,504492
(S-NEA) ₂ PbBr ₄	0,601058	0,814108	-0,504056
(R-NEA) ₂ PbI ₄	0,580829	0,666365	-0,457006
(S-NEA) ₂ PbI ₄	0,580533	0,665721	-0,456698

distorções e efeitos de quiralidade mais pronunciados, como também evidenciado pelas tendências em $\Delta\theta$ discutidas anteriormente.

3.5 Caracterização dos Estados Eletrônicos

A forte semelhança entre as propriedades estruturais dos sistemas com enantiômeros R e S, e dos modelos de *bulk* e *slab*, resulta em propriedades eletrônicas quase idênticas nesses sistemas. Como exemplo, a Figura 9a demonstra a similaridade das estruturas eletrônicas de bandas e da densidade de estados (DOS) entre o *bulk* e o modelo de monocamada para (R-NEA)₂SnCl₄ e o *bulk* (S-NEA)₂SnCl₄. Dentro do conjunto de sistemas estudados, os *band gaps* mudam em menos de 0,05 eV com a troca de cátions R- e S-, e todas as diferenças entre *bulks* e monocamadas são menores que 0,11 eV. Portanto, em nossa análise detalhada das propriedades eletrônicas subsequentes, restringimos a discussão aos enantiômeros R ou S de menor energia e apenas às geometrias de monocamada.

Para uma descrição mais detalhada das propriedades eletrônicas dos sistemas, focamos nos resultados de PBE+D3+SOC+ χ . Dentro deste método, o *band gap* para (S-NEA)₂PbBr₄ está em boa concordância com cálculos HSE06+SOC relatados na literatura (JANA *et al.*, 2020), com uma diferença de 0,01 eV.

Para todos os sistemas, as contribuições orbitais próximas ao máximo da banda de

Tabela 14 – Análise de DDEC6 para os *slabs* de perovskitas R- e S- com o cátion NEA.

Sistema (<i>slab</i>)	Q^A (<i>e</i>)	Q^B (<i>e</i>)	Q^X (<i>e</i>)
(R-NEA) ₂ GeCl ₄	0,625181	0,661746	-0,478027
(S-NEA) ₂ GeCl ₄	0,625488	0,664398	-0,478843
(R-NEA) ₂ GeBr ₄	0,602611	0,570782	-0,444001
(S-NEA) ₂ GeBr ₄	0,602075	0,570018	-0,443542
(R-NEA) ₂ GeI ₄	0,570741	0,458294	-0,399945
(S-NEA) ₂ GeI ₄	0,572394	0,460356	-0,401285
(R-NEA) ₂ SnCl ₄	0,615390	0,782566	-0,503338
(S-NEA) ₂ SnCl ₄	0,615285	0,791504	-0,505518
(R-NEA) ₂ SnBr ₄	0,595669	0,702579	-0,473479
(S-NEA) ₂ SnBr ₄	0,594820	0,700659	-0,472574
(R-NEA) ₂ SnI ₄	0,569429	0,570648	-0,427377
(S-NEA) ₂ SnI ₄	0,571813	0,573424	-0,429262
(R-NEA) ₂ PbCl ₄	0,614297	0,942356	-0,542737
(S-NEA) ₂ PbCl ₄	0,614045	0,945246	-0,543334
(R-NEA) ₂ PbBr ₄	0,594613	0,807680	-0,499226
(S-NEA) ₂ PbBr ₄	0,597598	0,810973	-0,501542
(R-NEA) ₂ PbI ₄	0,577042	0,668322	-0,455601
(S-NEA) ₂ PbI ₄	0,577450	0,668635	-0,455883

valência (VBM, do inglês *Valence Band Maximum*) derivam principalmente dos estados p de X e NEA, enquanto no mínimo da banda de condução (CBM, do inglês *Conduction Band Minimum*), há contribuições importantes derivadas dos estados p de NEA e B . Bandas planas predominam perto do VBM e do CBM, Figura 9b, o que pode ser atribuído à contribuição importante das cátions NEA fracamente interagindo. Caudas de alta dispersão ocorrem quando estados derivados de X (na BV) ou B (na BC) ultrapassam os estados NEA nas bordas das bandas.

3.6 Efeitos Induzidos pelo *Spin-Orbit Coupling* e Efeito Rashba–Dresselhaus

A influência dos efeitos SOC desempenha um papel essencial nas propriedades dos estados eletrônicos, notavelmente na divisão de bandas que, principalmente com os átomos mais pesados de Pb, desloca os estados p de B para o fundo da BC. Isso resulta numa contribuição significativa dos estados p de B no CBM, enquanto as posições dos estados de NEA permanecem praticamente inalteradas. Portanto, todos os sistemas com chumbo apresentam estados p de Pb no CBM, enquanto isso ocorre apenas em um sistema com Ge ((NEA)₂GeI₄) e dois sistemas com Sn ((NEA)₂SnBr₄ e (NEA)₂SnI₄).

Os efeitos Rashba–Dresselhaus, os quais são derivados diretamente da assimetria estrutural que pode ser relacionada com a quiralidade do sistema, são particularmente evidentes nos sistemas (R-NEA)₂SnBr₄, (S-NEA)₂SnI₄, (S-NEA)₂PbCl₄, (S-NEA)₂PbBr₄

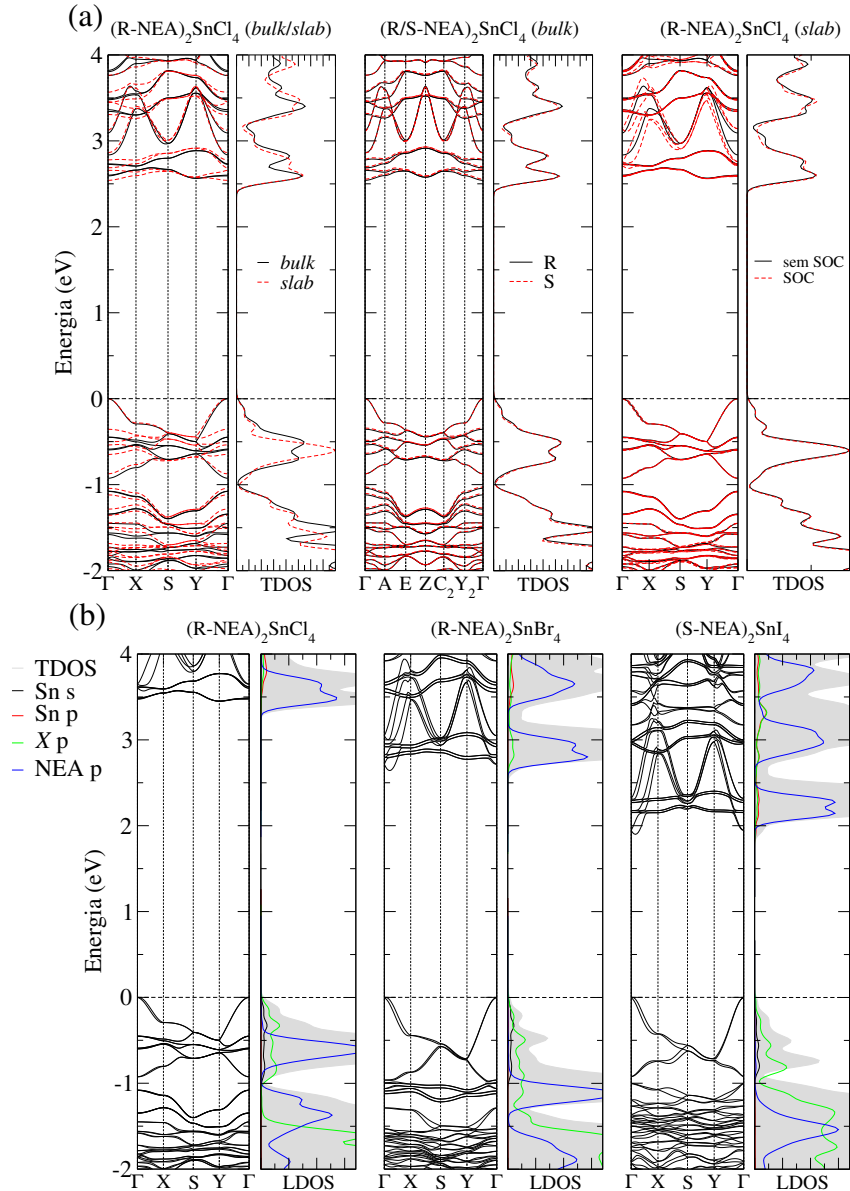


Figura 9 – Estrutura eletrônica de bandas e densidade local de estados: (a) Estrutura de bandas eletrônicas e densidade de estados (DOS) para $(\text{NEA})_2\text{SnCl}_4$ em *bulk* e monocamada calculadas com PBE+D3. (b) Monocamada $(\text{NEA})_2\text{SnX}_4$, onde $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, calculadas com DFT-PBE+D3+SOC+ χ . A máxima da banda de valência é definida como energia zero em ambas as figuras.

e $(\text{S-NEA})_2\text{PbI}_4$, onde ocorre a divisão da degenerescência dos *spins* na BC. Esse efeito surge com a quebra da simetria de inversão, peculiar a estruturas 2D (JANA *et al.*, 2020), e é derivado da transferência de quiralidade do cátion orgânico para a estrutura inorgânica.

Para uma análise aprofundada do efeito Rashba–Dresselhaus na quiralidade e nas bandas eletrônicas, realizamos uma investigação quantitativa usando o parâmetro α_{eff} (JANA *et al.*, 2021). Este parâmetro é obtido pela equação $\alpha_{\text{eff}} = \frac{\Delta E^\pm}{2k_0}$, onde E^+ e E^- representam as energias das subbandas divididas por *spin* em uma direção no espaço \mathbf{k} , e k_0 é o deslocamento característico do momento, como ilustrado na Figura 10. O valor de ajuste

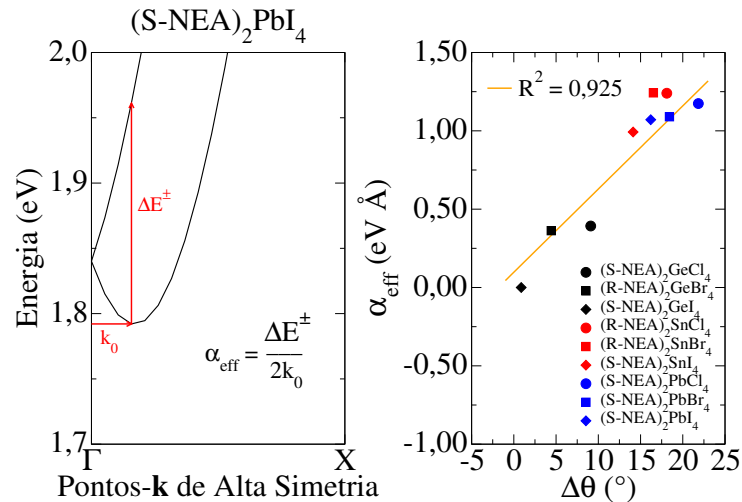


Figura 10 – *Spin-splitting* na estrutura de bandas devido ao efeito Rashba–Dresselhaus (JANA *et al.*, 2020). O painel direito mostra a correlação entre distorções interoctaédricas ($\Delta\theta$) e o parâmetro de *spin-splitting* α_{eff} , com ajuste linear correspondente ($R^2 = 0,925$).

linear de $R^2 = 0,925$ evidencia uma forte correlação entre o efeito Rashba–Dresselhaus e as distorções interoctaédricas. Metais divalentes mais pesados combinados com halogênios mais leves demonstram maiores efeitos de divisão de bandas devido à transferência de quiralidade, seguindo as tendências das interações entre as partes orgânica e inorgânica.

A presença de *band gaps* indiretos, originários das divisões de bandas, é considerada um fator que contribui para a redução da luminescência em perovskitas quirais em comparação com seus equivalentes racêmicos (JANA *et al.*, 2020). No conjunto de perovskitas analisado, tanto o VBM quanto o CBM estão localizados principalmente ou próximos ao ponto Γ , e as diferenças entre os *band gaps* indiretos e os *band gaps* em Γ são inferiores a 0,02 eV. Os *band gaps* diretos no ponto Γ variam de 2,12 eV a 3,92 eV. Para obter informações sobre as propriedades ópticas dos perovskitas, calculamos os coeficientes de absorção óptica usando tensores dielétricos na aproximação de partículas independentes (GAJDOŠ *et al.*, 2006), como representado para $(S-NEA)_2SnI_4$ na Figura 11. Todos os sistemas exibem um início rápido dos coeficientes de absorção próximo dos *band gaps* diretos, indicando a ausência de transições ópticas proibidas.

3.7 Alinhamentos de Bandas Eletrônicas

A troca de B e X tem um grande impacto nos alinhamentos de energia das bandas, que diminuem conforme o halogênio passa de Cl para Br e para I, e conforme o cátion varia de Ge para Pb e para Sn. Para compreender melhor o papel da composição química nas tendências dos *gaps* de energia das bandas, examinamos os alinhamentos das bandas de valência e condução dos modelos de *slabs* em relação ao nível de vácuo, conforme mostrado na Figura 12.

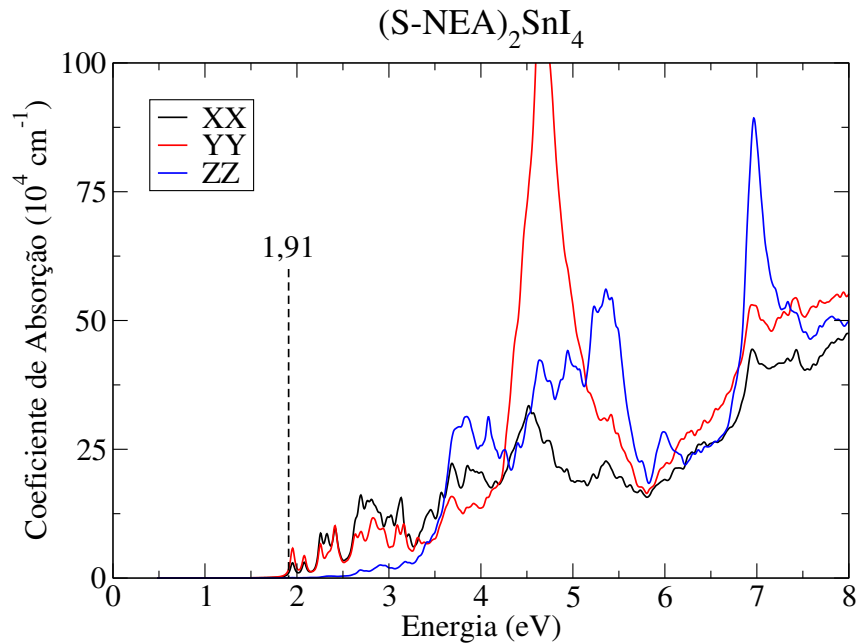


Figura 11 – Espectro de absorção nas direções XX , YY e ZZ para perovskitas 2D de $(S-NEA)_2SnI_4$ com funcional PBE+D3+SOC+ χ . As linhas tracejadas representam o valor da lacuna fundamental direta da banda.

Os alinhamentos das bandas de valência (ABV) são principalmente influenciados pelos halogênios, e a energia da banda de valência aumenta com o número atômico, devido ao aumento das posições energéticas naturais dos estados p de X que compõem a banda de valência. Além disso, o aumento da eletronegatividade de X ($I < Br < Cl$) reflete na diminuição do nível da banda de valência (TAO *et al.*, 2019). A mudança de B também afeta o ABV, pois a energia da banda de valência aumenta de Pb para Ge e para Sn. A banda de valência tem origem em orbitais antiligação de $B-s/X-p$ (TAO *et al.*, 2019) e, portanto, a força do acoplamento é influenciada pela energia dos estados $B p$, que seguem a ordem $Pb < Ge < Sn$, devido a efeitos relativísticos (PHILLIPS, 1973; YE *et al.*, 2015), onde apresentam a contração de orbitais, o qual acarreta nesta ordem não intuitiva das energias dos estados. Portanto, a menor banda de valência ocorre em $(NEA)_2PbCl_4$, onde os estados derivados de $B-s/X-p$ estão abaixo do estado mais ocupado de NEA, que permanece praticamente inalterado entre todos os sistemas, próximo a $-4,94$ eV.

Quanto aos alinhamentos das bandas de condução (ABC), o cátion A exerce forte influência na determinação da energia da banda de condução para sistemas com átomos leves em B e X . Nestes sistemas, a banda de condução é fixada pelo estado desocupado mais baixo de NEA, que é quase constante para todos os sistemas, em torno de $-1,94$ eV. No entanto, para outros sistemas, os níveis p de B originam a banda de condução, de acordo com a diminuição da energia desses estados em átomos mais pesados (TAO *et al.*, 2019). Da mesma forma, o aumento do número atômico de X empurra a banda de condução para baixo devido ao aumento nos comprimentos de ligação $B-X$ (TAO *et al.*, 2019) e à menor repulsão de níveis (RAVI; MARKAD; NAG, 2016).

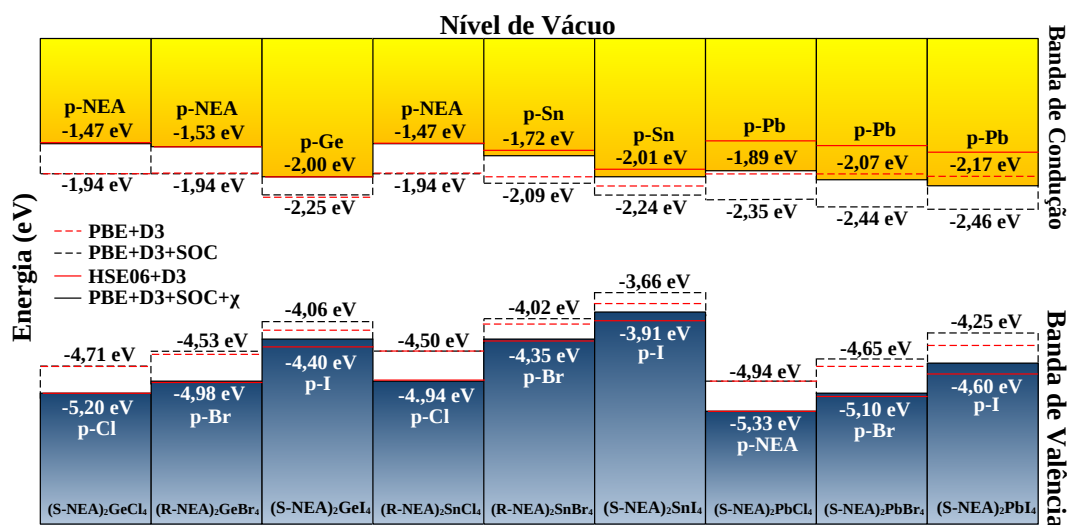


Figura 12 – Posições dos alinhamentos de banda para perovskitas $(NEA)_2BX_4$ em estruturas *slabs* obtidas com os funcionais PBE+D3, PBE+D3+SOC, HSE06+D3 e PBE+D3+SOC+ χ . As energias do VBM e CBM em relação ao nível do vácuo são mostradas juntamente com as contribuições orbitais mais relevantes para as bordas das bandas. As linhas vermelhas, ou seja, os deslocamentos de banda HSE06+D3 e PBE+D3, estão descritos apenas no ponto Γ . O operador tesoura (χ) é calculado separadamente tanto para o VBM quanto para o CBM usando a equação $VBM^{PBE+D3+SOC+\chi} = VBM^{PBE+D3+SOC} + VBM^{HSE06+D3} - VBM^{PBE+D3}$. A mesma equação é válida para os valores de CBM.

4 CONCLUSÃO

Apresentamos um estudo teórico baseado em DFT das perovskitas quirais $(NEA)_2BX_4$, em que B representa Ge, Sn, e Pb, e X para Cl, Br, e I. Ao alterar a composição, os parâmetros da rede aumentam diretamente à medida que o raio atômico aumenta de Cl para Br e para I. Nossas descobertas indicam que as perovskitas contendo metais divalentes mais pesados emparelhados com halogênios mais leves demonstram interações aumentadas entre cátions quirais orgânicos e a estrutura inorgânica. Consequentemente, isso amplifica as distorções dos octaedros induzidas pela quiralidade, resultando em um efeito Rashba–Dresselhaus aprimorado. Além disso, encontramos similaridades estruturais significativas entre sistemas com enantiômeros R e S, e entre modelos de *bulks* e *slabs*, o que também determina propriedades eletrônicas muito semelhantes para esses sistemas.

Nossos resultados mostram a transferência de quiralidade para a estrutura inorgânica e a contribuição dessa quebra de simetria para induzir efeitos Rashba–Dresselhaus. Esses efeitos foram medidos com os ângulos de distorções inter-octaedrais ($\Delta\theta$) e um parâmetro para a magnitude do *splitting* das bandas (α_{eff}), permitindo estabelecer uma clara correlação entre esses parâmetros, onde a composição química determina seus valores. Os *band gaps* foram encontrados variando de 1,91 eV a 3,77 eV (PBE+D3+SOC+ χ), sugerindo várias aplicações no design de heterojunções semicondutoras e fotovoltaicas. As tendências em VBO e CBO são majoritariamente governadas pelos níveis de energia atômica naturais de X e B , influenciados por efeitos relativísticos. No entanto, os cátions quirais contribuem para determinar o VBM e o CBM para sistemas com átomos leves.

REFERÊNCIAS

- ABSOLAR. **Panorama da solar fotovoltaica no Brasil e no mundo**. São Paulo, 2023. Disponível em: <https://www.absolar.org.br/mercado/infografico/>. Acesso em 30 jan. 2024.
- BASTOS, C. M. O.; BESSE, R.; DA SILVA, J. L. F.; SIPAHI, G. M. *Ab initio* investigation of structural stability and exfoliation energies in transition metal dichalcogenides based on Ti-, V-, and Mo-group elements. **Phys. Rev. Mater.**, College Park, v. 3, n. 4, p. 044002, Apr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.3.044002>. Acesso em: 14 fev. 2022.
- BESSE, R.; LIMA, M. P.; DA SILVA, J. L. F. First-principles exploration of two-dimensional transition metal dichalcogenides based on Fe, Co, Ni, and Cu groups and their van der waals heterostructures. **ACS Appl. Energy Mater.**, New York, v. 2, n. 12, p. 8491–8501, Nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01433>. Acesso em: 14 fev. 2022.
- BILLING, D. G.; LEMMERER, A. Bis[(*s*- β -phenethylammonium] tribromoplumbate(II). **Acta Crystallogr. E**, Chester, v. 59, n. 6, p. m381–m383, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/s1600536803010985>. Acesso em: 08 jan. 2024.
- BILLING, D. G.; LEMMERER, A. Synthesis and crystal structures of inorganic–organic hybrids incorporating an aromatic amine with a chiral functional group. **CrystEngComm**, Cambridge, v. 8, n. 9, p. 686–695, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b606987h>. Acesso em: 14 fev. 2022.
- BJÖRKMANN, T.; GULANS, A.; KRASHENINNIKOV, A. V.; NIEMINEN, R. M. van der waals bonding in layered compounds from advanced density-functional first-principles calculations. **Phys. Rev. Lett.**, College Park, v. 108, n. 23, p. 235502, June 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.235502>. Acesso em: 14 jan. 2024.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Ann. Phys.**, San Diego, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>. Acesso em: 14 jan. 2024.
- BRASIL atinge em agosto 17 GW de energia solar, 3a maior fonte do país. **Estadão.com.br**, InfoMoney, São Paulo, 05 ago. 2022. Disponível em: <https://www.infomoney.com.br/negocios/brasil-atinge-em-agosto-17-gw-de-energia-solar-3a-maior-fonte-do-pais/amp/>. Acesso em 08 maio 2023.
- CHEN, Y.; SUN, Y.; PENG, J.; TANG, J.; ZHENG, K.; LIANG, Z. 2d ruddlesden-popper perovskites for optoelectronics. **Adv. Mater.**, Weinheim, v. 30, n. 2, p. 1703487, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201703487>. Acesso em: 14 jan. 2024.

CLEMENTI, E.; RAIMONDI, D. L.; REINHARDT, W. P. Atomic screening constants from SCF functions. II. atoms with 37 to 86 electrons. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 47, n. 4, p. 1300–1307, 1967. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1712084>. Acesso em: 14 jan. 2024.

CONIBEER, G. Third-generation photovoltaics. **Mater. Today**, Langford Lane, v. 10, n. 11, p. 42–50, 2007. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(07\)70278-x](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(07)70278-x). Acesso em: 03 fev. 2024.

DA SILVA, J. L. F. Effective coordination concept applied for phase change $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ compounds. **J. Appl. Phys.**, Melville, v. 109, n. 2, p. 023502, Jan. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3533422>. Acesso em: 03 fev. 2024.

DIAS, A. C.; LIMA, M. P.; DA SILVA, J. L. F. Role of structural phases and octahedral distortions in the optoelectronic and excitonic properties of CsGeX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) perovskites. **J. Phys. Chem. C**, Melville, v. 125, n. 35, p. 19142–19155, Aug. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c05245>. Acesso em: 14 fev. 2022.

GAJDOŠ, M.; HUMMER, K.; KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J.; BECHSTEDT, F. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. **Phys. Rev. B**, College Park, v. 73, n. 4, p. 045112, Jan. 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.045112>. Acesso em: 20 mar. 2019.

GAO, F.-F.; LI, X.; QIN, Y.; LI, Z.-G.; GUO, T.-M.; ZHANG, Z.-Z.; SU, G.-D.; JIANG, C.; AZEEM, M.; LI, W.; WU, X.; BU, X.-H. Dual-stimuli-responsive photoluminescence of enantiomeric two-dimensional lead halide perovskites. **Adv. Opt. Mater.**, Weinheim, v. 9, n. 23, p. 2100003, Apr. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adom.202100003>. Acesso em: 03 fev. 2024.

GAO, J.-X.; ZHANG, W.-Y.; WU, Z.-G.; ZHENG, Y.-X.; FU, D.-W. Enantiomorphic perovskite ferroelectrics with circularly polarized luminescence. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 142, n. 10, p. 4756–4761, Feb. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.9b13291>. Acesso em: 03 fev. 2024.

GIBSON, L.; WILMAN, E. N.; LAURANCE, W. F. How green is 'green' energy? **Trends Ecol. Evol.**, London, v. 32, n. 12, p. 922–935, Dec. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tree.2017.09.007>. Acesso em: 03 fev. 2024.

GREEN, M. A. Third generation photovoltaics: ultra-high conversion efficiency at low cost. **Prog. Photovoltaics**, Hoboken, v. 9, n. 2, p. 123–135, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pip.360>. Acesso em: 03 fev. 2024.

GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 132, n. 15, p. 154104, Apr. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3382344>. Acesso em: 30 jan. 2022.

GRIMME, S.; EHRlich, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **J. Comput. Chem.**, Wiley Blackwell, v. 32, n. 7, p. 1456–1465, Mar. 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.21759>. Acesso em: 04 fev. 2024.

GUO, Z.; LI, J.; CHEN, R.; HE, T. Advances in single crystals and thin films of chiral hybrid metal halides. **Prog. Quantum Electron.**, Langford Lane, v. 82, p. 100375, Mar. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2022.100375>. Acesso em: 03 fev. 2024.

GUSTAVSSON, L.; NGUYEN, T.; SATHRE, R.; TETTEY, U. Climate effects of forestry and substitution of concrete buildings and fossil energy. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, Melville, v. 136, p. 110435, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110435>. Acesso em: 03 fev. 2024.

HE, L.; SHI, P.-P.; ZHOU, L.; LIU, Z.-B.; ZHANG, W.; YE, Q. Coexisting ferroelectric and ferroelastic orders in rare 3d homochiral hybrid bimetal halides. **Chem. Mater.**, New York, v. 33, n. 15, p. 6233–6239, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02084>. Acesso em: 03 fev. 2024.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, May 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1564060>. Acesso em: 06 maio 2020.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, College Park, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, Nov. 1964. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>. Acesso em: 17 jul. 2021.

HU, Y.; FLORIO, F.; CHEN, Z.; PHELAN, W. A.; SIEGLER, M. A.; ZHOU, Z.; GUO, Y.; HAWKS, R.; JIANG, J.; FENG, J.; ZHANG, L.; WANG, B.; WANG, Y.; GALL, D.; PALERMO, E. F.; LU, Z.; SUN, X.; LU, T.-M.; ZHOU, H.; REN, Y.; WERTZ, E.; SUNDARARAMAN, R.; SHI, J. A chiral switchable photovoltaic ferroelectric 1d perovskite. **Sci. Adv.**, New York, v. 6, n. 9, Feb. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/sciadv.aay4213>. Acesso em: 03 fev. 2024.

HUANG, P.-J.; TANIGUCHI, K.; MIYASAKA, H. Bulk photovoltaic effect in a pair of chiral-polar layered perovskite-type lead iodides altered by chirality of organic cations. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 141, n. 37, p. 14520–14523, Sept. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.9b06815>. Acesso em: 03 fev. 2024.

HUANG, P.-J.; TANIGUCHI, K.; SHIGEFUJI, M.; KOBAYASHI, T.; MATSUBARA, M.; SASAGAWA, T.; SATO, H.; MIYASAKA, H. Chirality-dependent circular photogalvanic effect in enantiomorphous 2d organic-inorganic hybrid perovskites. **Adv. Mater.**, Weinheim, v. 33, n. 17, p. 2008611, Mar. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.202008611>. Acesso em: 03 fev. 2024.

IM, J.-H.; LEE, C.-R.; LEE, J.-W.; PARK, S.-W.; PARK, N.-G. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. **Nanoscale**, Cambridge, v. 3, n. 10, p. 4088, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c1nr10867k>. Acesso em: 03 fev. 2024.

ISHII, A.; MIYASAKA, T. Direct detection of circular polarized light in helical 1d perovskite-based photodiode. **Sci. Adv.**, New York, v. 6, n. 46, Nov. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/sciadv.abd3274>. Acesso em: 03 fev. 2024.

JANA, M. K.; SONG, R.; LIU, H.; KHANAL, D. R.; JANKE, S. M.; ZHAO, R.; LIU, C.; VARDENY, Z. V.; BLUM, V.; MITZI, D. B. Organic-to-inorganic structural chirality transfer in a 2d hybrid perovskite and impact on rashba-dresselhaus spin-orbit coupling. **Nat. Commun.**, Berlin, v. 11, n. 1, Sept. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18485-7>. Acesso em: 03 fev. 2024.

JANA, M. K.; SONG, R.; XIE, Y.; ZHAO, R.; SERCEL, P. C.; BLUM, V.; MITZI, D. B. Structural descriptor for enhanced spin-splitting in 2d hybrid perovskites. **Nat. Commun.**, Berlin, v. 12, n. 1, Aug. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25149-7>. Acesso em: 03 fev. 2024.

KAGAN, C. R.; MITZI, D. B.; DIMITRAKOPOULOS, C. D. Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors. **Science**, New York, v. 286, n. 5441, p. 945–947, Oct. 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.286.5441.945>. Acesso em: 03 fev. 2024.

KIM, H.-S.; LEE, C.-R.; IM, J.-H.; LEE, K.-B.; MOEHL, T.; MARCHIORO, A.; MOON, S.-J.; HUMPHRY-BAKER, R.; YUM, J.-H.; MOSER, J. E.; GRÄTZEL, M.; PARK, N.-G. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. **Sci. Rep.**, Berlin, v. 2, n. 1, Aug. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep00591>. Acesso em: 03 fev. 2024.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8. ed. New York: John Wiley & Sons, 2004. Disponível em: http://www.ebook.de/de/product/4290142/charles_kittel_introduction_to_solid_state_physics.html. Acesso em: 03 fev. 2024.

KOELLING, D. D.; HARMON, B. N. A technique for relativistic spin-polarised calculations. **J. Phys. C: solid state phys.**, Birmingham, v. 10, n. 16, p. 3107–3114, Aug. 1977. Disponível em: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3719/10/16/019/pdf>. Acesso em: 09 abr. 2022.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, College Park, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, Nov. 1965. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>. Acesso em: 17 jul. 2021.

KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 131, n.

17, p. 6050–6051, Abr. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja809598r>. Acesso em: 03 fev. 2024.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for *Ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Phys. Rev. B**, College Park, v. 54, n. 16, p. 11169–11186, Oct. 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>. Acesso em: 31 jan. 2022.

KRUKAU, A. V.; VYDROV, O. A.; IZMAYLOV, A. F.; SCUSERIA, G. E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 125, n. 22, p. 224106, Dec. 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2404663>. Acesso em: 03 fev. 2024.

LAMEIRINHAS, R. A. M.; TORRES, J. P. N.; CUNHA, J. P. de M. A photovoltaic technology review: History, fundamentals and applications. **Energies**, Basel, v. 15, n. 5, p. 1823, Mar. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/en15051823>. Acesso em: 03 fev. 2024.

LEVINE, I. N. **Quantum chemistry**. 7. ed. [S. l.]: Pearson, 2013.

LI, D.; LIU, X.; WU, W.; PENG, Y.; ZHAO, S.; LI, L.; HONG, M.; LUO, J. Chiral lead-free hybrid perovskites for self-powered circularly polarized light detection. **Angew. Chem. Int. Ed.**, Weinheim, v. 60, n. 15, p. 8415–8418, Mar. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.202013947>. Acesso em: 03 fev. 2024.

LIMAS, N. G.; MANZ, T. A. Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 2. computed results for a wide range of periodic and nonperiodic materials. **RSC Adv.**, Cambridge, v. 6, n. 51, p. 45727–45747, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ra05507a>. Acesso em: 03 fev. 2024.

LIN, R.; XIAO, K.; QIN, Z.; HAN, Q.; ZHANG, C.; WEI, M.; SAIDAMINOV, M. I.; GAO, Y.; XU, J.; XIAO, M.; LI, A.; ZHU, J.; SARGENT, E. H.; TAN, H. Monolithic all-perovskite tandem solar cells with 24.8% efficiency exploiting comproportionation to suppress sn(II) oxidation in precursor ink. **Nat. Energy**, Berlin, v. 4, n. 10, p. 864–873, Sept. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0466-3>. Acesso em: 03 fev. 2024.

LIU, Y.; WANG, C.; GUO, Y.; MA, L.; ZHOU, C.; LIU, Y.; ZHU, L.; LI, X.; ZHANG, M.; ZHAO, G. New lead bromide chiral perovskites with ultra-broadband white-light emission. **J. Mater. Chem. C**, Cambridge, v. 8, n. 17, p. 5673–5680, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0tc00881h>. Acesso em: 03 fev. 2024.

LONG, G.; ZHOU, Y.; ZHANG, M.; SABATINI, R.; RASMITA, A.; HUANG, L.; LAKHWANI, G.; GAO, W. Theoretical prediction of chiral 3d hybrid organic–inorganic perovskites. **Adv. Mater.**, Weinheim, v. 31, n. 17, p. 1807628, Mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201807628>. Acesso em: 03 fev. 2024.

LU, H.; XIAO, C.; SONG, R.; LI, T.; MAUGHAN, A. E.; LEVIN, A.; BRUNECKY, R.; BERRY, J. J.; MITZI, D. B.; BLUM, V.; BEARD, M. C. Highly distorted chiral two-dimensional tin iodide perovskites for spin polarized charge transport. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 142, n. 30, p. 13030–13040, Jun. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.0c03899>. Acesso em: 03 fev. 2024.

LU, Y.; WANG, Q.; HE, R.; ZHOU, F.; YANG, X.; WANG, D.; CAO, H.; HE, W.; PAN, F.; YANG, Z.; SONG, C. Highly efficient spin-filtering transport in chiral hybrid copper halides. **Angew. Chem. Int. Ed.**, Weinheim, v. 60, n. 44, p. 23578–23583, Oct. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.202109595>. Acesso em: 03 fev. 2024.

MA, J.; FANG, C.; CHEN, C.; JIN, L.; WANG, J.; WANG, S.; TANG, J.; LI, D. Chiral 2d perovskites with a high degree of circularly polarized photoluminescence. **ACS Nano**, New York, v. 13, n. 3, p. 3659–3665, Mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b00302>. Acesso em: 03 fev. 2024.

MANDE, H. M.; GHALSASI, P. S.; ARULSAM, N. Racemic and conglomerate 1-(4-haloaryl)ethylammonium tetrachlorocobaltate salts: formation of helical structures. **RSC Adv.**, Cambridge, v. 5, n. 77, p. 62719–62723, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5ra11719d>. Acesso em: 03 fev. 2024.

MANDE, H. M.; GHALSASI, P. S.; NAVAMONEY, A. Synthesis, structural and spectroscopic characterization of the thermochromic compounds a_2cucl_4 : [(naphthyl ethylammonium) $2cucl_4$]. **Polyhedron**, Langford Lane, v. 91, p. 141–149, May 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.02.036>. Acesso em: 22 fev. 2024.

MANZ, T. A.; LIMAS, N. G. Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. charge partitioning theory and methodology. **RSC Adv.**, Cambridge, v. 6, n. 53, p. 47771–47801, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ra04656h>. Acesso em: 03 fev. 2024.

MAO, L.; KE, W.; PEDESSEAU, L.; WU, Y.; KATAN, C.; EVEN, J.; WASIELEWSKI, M. R.; STOUMPOS, C. C.; KANATZIDIS, M. G. Hybrid dion–jacobson 2d lead iodide perovskites. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 140, n. 10, p. 3775–3783, Feb. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.8b00542>. Acesso em: 22 fev. 2024.

MAO, L.; STOUMPOS, C. C.; KANATZIDIS, M. G. Two-dimensional hybrid halide perovskites: principles and promises. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 141, n. 3, p. 1171–1190, Nov. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.8b10851>. Acesso em: 22 fev. 2024.

MITCHELL, J. F. B. The “greenhouse” effect and climate change. **Rev. Geophys.**, New York, v. 27, n. 1, p. 115, 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.1029/rg027i001p00115>. Acesso em: 03 fev. 2024.

MOON, T. H.; OH, S.-J.; OK, K. M. [((R)–C₈H₁₂N)₄][Bi₂Br₁₀] and [((S)–C₈H₁₂N)₄][Bi₂Br₁₀]: Chiral hybrid bismuth bromides templated by chiral organic cations. **ACS Omega**, New

York, v. 3, n. 12, p. 17895–17903, Dec. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02877>. Acesso em: 03 fev. 2024.

NREL. **Best research-cell efficiency chart**. Washington, 2023. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Acesso em: 04 nov. 2023.

OZÓRIO, M. S.; DIAS, A. C.; SILVEIRA, J. F. R. V.; SILVA, J. L. F. D. Theoretical investigation of the role of anion and trivalent cation substitution in the physical properties of lead-free zero-dimensional perovskites. **J. Phys. Chem. C.**, New York, v. 126, n. 16, p. 7245–7255, Abr. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c00494>. Acesso em: 03 fev. 2024.

PAULING, L. **The nature of the chemical bond**. Ithaca: Cornell University Press, 1960.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, College Park, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, Oct. 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>. Acesso em: 30 jan. 2022.

PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLHAIS, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Phys. Rev. B**, v. 46, n. 11, p. 6671–6687, Sept. 1992. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>. Acesso em: 30 jan. 2022.

PHILLIPS, J. C. **Bonds and bands in semiconductors**. New York: Elsevier, 1973. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-553350-8.x5001-5>. Acesso em: 30 jan. 2022.

QUAN, L. N.; YUAN, M.; COMIN, R.; VOZNY, O.; BEAUREGARD, E. M.; HOOGLAND, S.; BUIN, A.; KIRMANI, A. R.; ZHAO, K.; AMASSIAN, A.; KIM, D. H.; SARGENT, E. H. Ligand-stabilized reduced-dimensionality perovskites. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 138, n. 8, p. 2649–2655, Feb. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b11740>. Acesso em: 03 fev. 2024.

QUAN, L. N.; ZHAO, Y.; ARQUER, F. P. G. de; SABATINI, R.; WALTERS, G.; VOZNY, O.; COMIN, R.; LI, Y.; FAN, J. Z.; TAN, H.; PAN, J.; YUAN, M.; BAKR, O. M.; LU, Z.; KIM, D. H.; SARGENT, E. H. Tailoring the energy landscape in quasi-2d halide perovskites enables efficient green-light emission. **Nano Lett.**, Washington, v. 17, n. 6, p. 3701–3709, May 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00976>. Acesso em: 03 fev. 2024.

RADHA, S. K.; BHANDARI, C.; LAMBRECHT, W. R. Distortion modes in halide perovskites: to twist or to stretch, a matter of tolerance and lone pairs. **Phys. Rev. Mater.**, New York, v. 2, n. 6, p. 063605, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.063605>. Acesso em: 03 fev. 2024.

- RAGOUSSI, M.-E.; TORRES, T. New generation solar cells: concepts, trends and perspectives. **Chem. Commun.**, Cambridge, v. 51, n. 19, p. 3957–3972, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4cc09888a>. Acesso em: 03 fev. 2024.
- RAVI, V. K.; MARKAD, G. B.; NAG, A. Band edge energies and excitonic transition probabilities of colloidal CsPbX₃ (x = cl, br, i) perovskite nanocrystals. **ACS Energy Lett.**, New York, v. 1, n. 4, p. 665–671, set. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00337>. Acesso em: 03 fev. 2024.
- RONG, Y.; LIU, L.; MEI, A.; LI, X.; HAN, H. Beyond efficiency: the challenge of stability in mesoscopic perovskite solar cells. **Adv. Energy Mater.**, Weinheim, v. 5, n. 20, p. 1501066, set. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aenm.201501066>. Acesso em: 03 fev. 2024.
- SALAH, A. M. B.; SAYARI, N.; NAÏLI, H.; NORQUIST, A. J. Chiral and achiral copper(II) complexes: structure, bonding and biological activities. **RSC Adv.**, Cambridge, v. 6, n. 64, p. 59055–59065, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ra09630a>. Acesso em: 03 fev. 2024.
- SCHRÖDER, H.; CREON, A.; SCHWABE, T. Reformulation of the D3(Becke-Johnson) dispersion correction without resorting to higher than α dispersion coefficients. **J. Chem. Theory Comput.**, New York, v. 11, n. 7, p. 3163–3170, June 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00400>. Acesso em: 03 fev. 2024.
- SHEN, H.-Y.; HE, L.; SHI, P.-P.; YE, Q. Lead-free organic–inorganic hybrid semiconductors and NLO switches tuned by dimensional design. **J. Mater. Chem. C.**, Cambridge, v. 9, n. 12, p. 4338–4343, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d1tc00278c>. Acesso em: 03 fev. 2024.
- SILVEIRA, J. F. R. V.; DA SILVA, J. L. F. Mixed halide lead-free double perovskite alloys for band gap engineering. **ACS Appl. Energ. Mater.**, New York, v. 3, n. 8, p. 7364–7371, July 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00739>. Acesso em: 14 fev. 2022.
- SMITH, I. C.; HOKE, E. T.; SOLIS-IBARRA, D.; MCGEHEE, M. D.; KARUNADASA, H. I. A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability. **Angew. Chem. Int. Ed.**, Weinheim, v. 53, n. 42, p. 11232–11235, Sept. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201406466>. Acesso em: 03 fev. 2024.
- SONG, Z.; PHILLIPS, A. B.; CELIK, I.; LIYANAGE, G. K.; ZHAO, D.; APUL, D.; YAN, Y.; HEBEN, M. J. Manufacturing cost analysis of perovskite solar modules in single-junction and all-perovskite tandem configurations. *In*: WORLD CONFERENCE ON PHOTOVOLTAIC ENERGY CONVERSION (WCPEC), 7., A JOINT CONFERENCE OF IEEE PVSC, 45., PVSEC & AMP, 28., EU PVSEC, 34., 2018, Piscataway. **Proceedings [...]**. Piscataway: IEEE, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/pvsc.2018.8547676>. Acesso em: 07 nov. 2022.

STRANKS, S. D.; EPERON, G. E.; GRANCINI, G.; MENELAOU, C.; ALCOGER, M. J. P.; LEIJTENS, T.; HERZ, L. M.; PETROZZA, A.; SNAITH, H. J. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. **Science**, New York, v. 342, n. 6156, p. 341–344, Oct. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1243982>. Acesso em: 03 fev. 2024.

SUN, C.; XU, G.; JIANG, X.-M.; WANG, G.-E.; GUO, P.-Y.; WANG, M.-S.; GUO, G.-C. Design strategy for improving optical and electrical properties and stability of lead halide semiconductors. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 140, n. 8, p. 2805–2811, Feb. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10101>. Acesso em: 03 fev. 2024.

SWIFT, M. W.; LYONS, J. L. Lone-pair stereochemistry induces ferroelectric distortion and the rashba effect in inorganic halide perovskites. **Chem. Mater.**, New York, v. 35, p. 9370, nov. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c02201>. Acesso em: 03 fev. 2024.

TAO, S.; SCHMIDT, I.; BROCKS, G.; JIANG, J.; TRANCA, I.; MEERHOLZ, K.; OLTHOF, S. Absolute energy level positions in tin- and lead-based halide perovskites. **Nat. Commun.**, Berlin, v. 10, n. 1, jun. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10468-7>. Acesso em: 03 fev. 2024.

VIANNA, J. D. M. **Teoria quântica de moléculas e sólidos**: simulação computacional. [S. l.]: Livraria da Física, 2004.

VICTORIA, M.; HAEGEL, N.; PETERS, I. M.; SINTON, R.; JÄGER-WALDAU, A.; CAÑIZO, C. del; BREYER, C.; STOCKS, M.; BLAKERS, A.; KAIZUKA, I.; KOMOTO, K.; SMETS, A. Solar photovoltaics is ready to power a sustainable future. **Joule**, Cambridge, v. 5, n. 5, p. 1041–1056, May 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.03.005>. Acesso em: 03 fev. 2024.

WANG, N.; CHENG, L.; GE, R.; ZHANG, S.; MIAO, Y.; ZOU, W.; YI, C.; SUN, Y.; CAO, Y.; YANG, R.; WEI, Y.; GUO, Q.; KE, Y.; YU, M.; JIN, Y.; LIU, Y.; DING, Q.; DI, D.; YANG, L.; XING, G.; TIAN, H.; JIN, C.; GAO, F.; FRIEND, R. H.; WANG, J.; HUANG, W. Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells. **Nat. Photonics**, Berlin, v. 10, n. 11, p. 699–704, Sept. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.185>. Acesso em: 03 fev. 2024.

WANG, Z.; SHI, Z.; LI, T.; CHEN, Y.; HUANG, W. Stability of perovskite solar cells: a prospective on the substitution of the a cation and x anion. **Angew. Chem. Int. Ed.**, Weinheim, v. 56, n. 5, p. 1190–1212, Nov. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201603694>. Acesso em: 03 fev. 2024.

WU, G.; LIANG, R.; GE, M.; SUN, G.; ZHANG, Y.; XING, G. Surface passivation using 2d perovskites toward efficient and stable perovskite solar cells. **Adv. Mater.**, Weinheim, v. 34, n. 8, p. 2105635, Jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.202105635>. Acesso em: 03 fev. 2024.

XIONG, R.-G.; LU, S.-Q.; ZHANG, Z.-X.; CHENG, H.; LI, P.-F.; LIAO, W.-Q. A chiral thermochromic ferroelastic with seven physical channel switches. **Angew. Chem. Int. Ed.**, Weinheim, v. 59, n. 24, p. 9574–9578, May 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.202000290>. Acesso em: 03 fev. 2024.

YAO, L.; NIU, G.; LI, J.; GAO, L.; LUO, X.; XIA, B.; LIU, Y.; DU, P.; LI, D.; CHEN, C.; ZHENG, Y.; XIAO, Z.; TANG, J. Circularly polarized luminescence from chiral tetranuclear copper(i) iodide clusters. **J. Phys. Chem. Lett.**, Washington, v. 11, n. 4, p. 1255–1260, Jan. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b03478>. Acesso em: 03 fev. 2024.

YAO, L.; ZENG, Z.; CAI, C.; XU, P.; GU, H.; GAO, L.; HAN, J.; ZHANG, X.; WANG, X.; WANG, X.; PAN, A.; WANG, J.; LIANG, W.; LIU, S.; CHEN, C.; TANG, J. Strong second- and third-harmonic generation in 1d chiral hybrid bismuth halides. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 143, n. 39, p. 16095–16104, Sept. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.1c06567>. Acesso em: 03 fev. 2024.

YE, H.; HU, W.-H.; XU, W.-J.; ZENG, Y.; CHEN, X.-X.; HUANG, R.-K.; ZHANG, W.-X.; CHEN, X.-M. Two enantiomeric perovskite ferroelectrics with a high t_c raised by inserting intermolecular hydrogen bonds. **APL Mater.**, Melville, v. 9, n. 3, p. 031102, Mar. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/5.0035793>. Acesso em: 03 fev. 2024.

YE, Z.-Y.; DENG, H.-X.; WU, H.-Z.; LI, S.-S.; WEI, S.-H.; LUO, J.-W. The origin of electronic band structure anomaly in topological crystalline insulator group-IV tellurides. **NPJ Comput. Mater.**, Berlin, v. 1, n. 1, Nov. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.1>. Acesso em: 03 fev. 2024.

YUAN, C.; LI, X.; SEMIN, S.; FENG, Y.; RASING, T.; XU, J. Chiral lead halide perovskite nanowires for second-order nonlinear optics. **Nano Lett.**, Washington, v. 18, n. 9, p. 5411–5417, Aug. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01616>. Acesso em: 03 fev. 2024.

ZHAO, L.; HAN, X.; ZHENG, Y.; YU, M.-H.; XU, J. Tin-based chiral perovskites with second-order nonlinear optical properties. **Adv. Photon. Res.**, Hoboken, v. 2, n. 11, p. 2100056, Sept. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adpr.202100056>. Acesso em: 03 fev. 2024.

ZHENG, Y.; XU, J.; BU, X.-H. 1d chiral lead halide perovskites with superior second order optical nonlinearity. **Adv. Opt. Mater.**, Weinheim, v. 10, n. 1, p. 2101545, Oct. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adom.202101545>. Acesso em: 03 fev. 2024.

ZOU, C.; ZHAO, Q.; ZHANG, G.; XIONG, B. Energy revolution: from a fossil energy era to a new energy era. **Nat. Gas Ind. B**, Beijing, v. 3, n. 1, p. 1–11, Jan. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2016.02.001>. Acesso em: 03 fev. 2024.

APÊNDICES

APÊNDICE A – PROJETORES PAW

Os projetores PAW empregados nas análises deste estudo estão descritos na Tabela 15.

Tabela 15 – Detalhes computacionais do Método de Onda Aumentada - Perdew-Burke-Ernzerhof (PAW-PBE). Incluem informações sobre a nomenclatura do átomo, o nome do método PAW e sua versão, a energia de corte recomendada (ENMAX (eV)) para o conjunto base das ondas planas, o número de elétrons de valência (Z_{val}) e a configuração eletrônica de valência.

Elemento	PAW projector	ENMAX	Z_{val}	Valência
H	H_GW 21Apr2008	300,000	1	$1s^1$
C	C_GW_new 19Mar2012	413,992	4	$2s^2 2p^2$
N	N_GW_new 19Mar2012	420,902	5	$2s^2 2p^3$
Cl	Cl_GW 19Mar2012	262,472	7	$3s^2 3p^5$
Ge	Ge_sv_GW 26Apr2015	410,425	22	$3s^2 4s^2 3p^6 4p^2 3d^{10}$
Br	Br_GW 20Mar2012	216,285	7	$4s^2 4p^5$
Sn	Sn_sv_GW 22Nov2013	368,778	22	$4s^2 5s^2 4p^6 5p^2 4d^{10}$
I	I_GW 12Mar2012	175,647	7	$5s^2 5p^5$
Pb	Pb_sv_GW 04Apr2014	317,193	22	$5s^2 6s^2 5p^6 6p^2 5d^{10}$

APÊNDICE B – OTIMIZAÇÃO DOS CÁLCULOS DE *STRESS TENSOR*

Devido ao grande volume da célula unitária e grande quantidade de átomos na estrutura dos materiais tipo perovskita estudados, houve a necessidade da construção de um método alternativo para redução de custo computacional. Para isso, serão citados dois métodos, o **método tradicional**, o qual era comumente utilizado pelo grupo QTNano para otimização estrutural de materiais e o **método alternativo**, o qual foi desenvolvido para diminuir o custo computacional.

Para fins de contextualização do cálculo, a *flag NSW* representa o máximo de passos iônicos da otimização estrutural. A cada passo iônico, a posição dos átomos e o tamanho da célula unitária serão otimizados. Para cada passo iônico finalizado, o VASP irá calcular a pressão e volume da célula unitária onde, se atingir certa pressão dentro da célula, o cálculo irá cessar.

Primeiramente, será discutido o método tradicional de otimização estrutural. Neste método, a primeira submissão do cálculo para seu início, é dada com a *flag NSW* = 100, ou seja, isso faz com que os passos iônicos máximos no cálculo sejam 100. Após isso, é trocado o CONTCAR pelo POSCAR para que a célula otimizada seja utilizada para o próximo cálculo e ressubmetido ainda com *NSW* = 100. O processo é repetido até realizar um único passo iônico, significando a convergência do cálculo. O diagrama da Figura 13 ilustra os passos do **método tradicional**.

Para analisar o processo de otimização, foi tomado como base o número de passos iônicos como sendo o custo computacional, ou seja, quanto mais passos o cálculo der, mais custo teve a otimização. Para observar a convergência, a pressão e o volume do sistema foi analisado de cada passo iônico e, com isso, é possível verificar se a convergência ocorreu com sucesso.

Com isso, observou-se que o método tradicional teve o custo computacional de 204 passos iônicos para a convergência. Então, para diminuir o custo computacional foi analisado que a função de onda chute dentro do programa VASP é apresentado apenas na submissão de cálculos e, então, utilizada para todos os passos iônicos. Como o volume e posição dos átomos se altera durante o processo, então a função de onda pode não ser adequada durante todo o cálculo, principalmente nas primeiras submissões, onde as alterações são bastante pronunciadas. Portanto, reduziu-se os passos durante as primeiras submissões e então é aumentado gradualmente para que seja sanado este problema.

Para a primeira submissão do cálculo é utilizada *NSW* = 10. Após isso, é trocado o CONTCAR pelo POSCAR para que a célula otimizada seja utilizada para o próximo cálculo e ressubmetido ainda com *NSW* = 20 e assim sucessivamente com a fórmula $NSW_n = 2^n * 5$

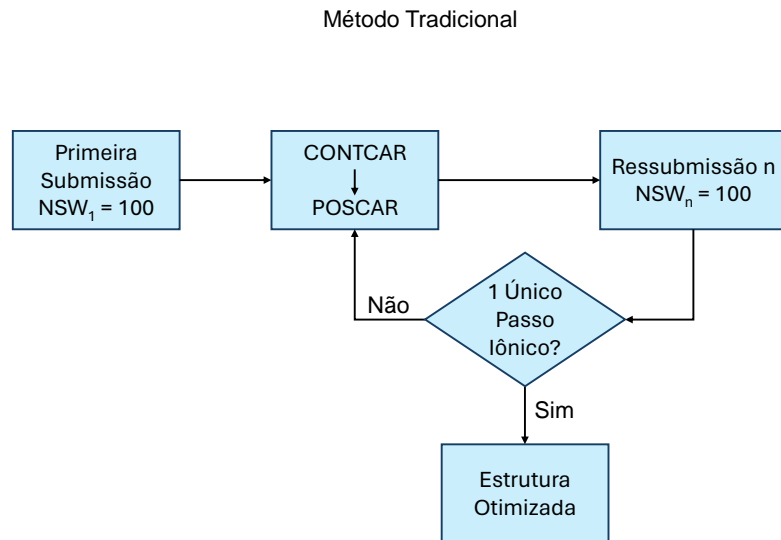


Figura 13 – Descrição detalhada do método tradicional.

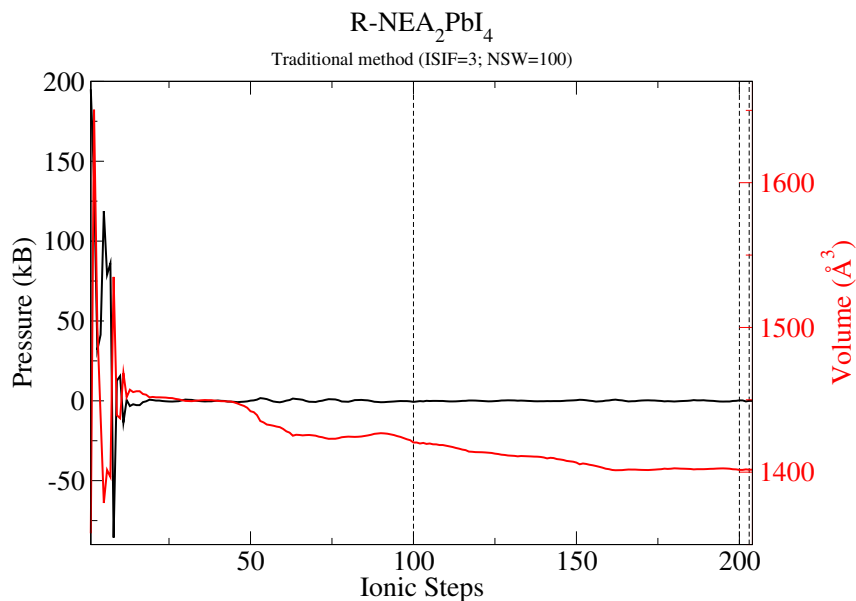


Figura 14 – Teste de convergência dos parâmetros de volume em \AA^3 e pressão na célula unitária em kB para cada passo iônico do cálculo utilizando o método tradicional de *stress tensor*. As linhas pontilhadas representam a ressubmissão do cálculo.

onde será utilizado até o máximo de $NSW = 80$ o qual permanecerá fixo até a convergência total do sistema. Sumarizado, utiliza-se $NSW = 10, 20, 40, 80, 80, 80, \dots$. O diagrama da Figura 15 ilustra os passos do **método alternativo**.

Com isso, observou-se que o método alternativo teve o custo computacional de 157 passos iônicos para a convergência, ou seja, cerca de 23% a menos que o método

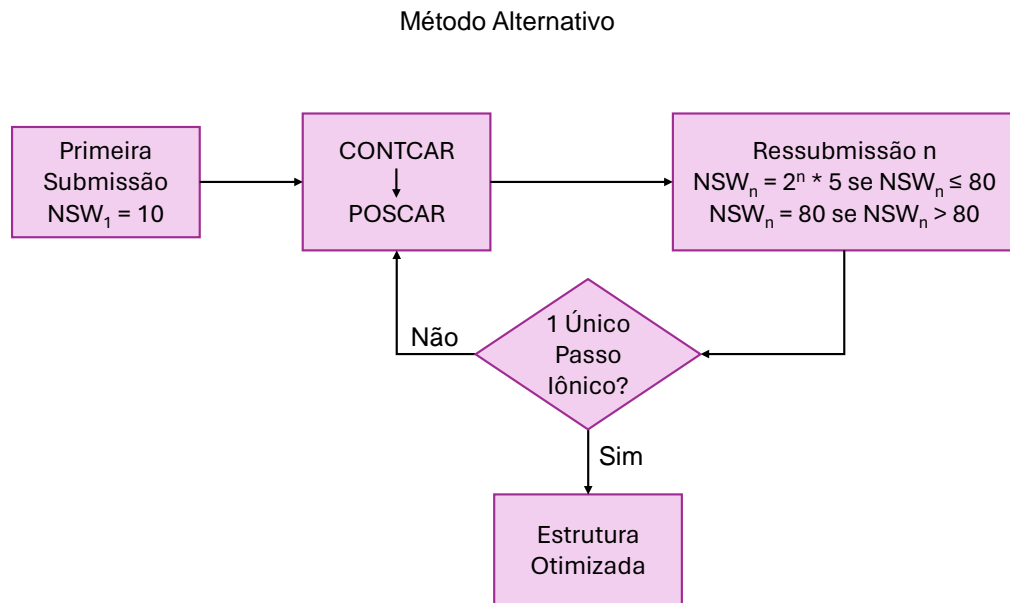


Figura 15 – Descrição detalhada do método alternativo.

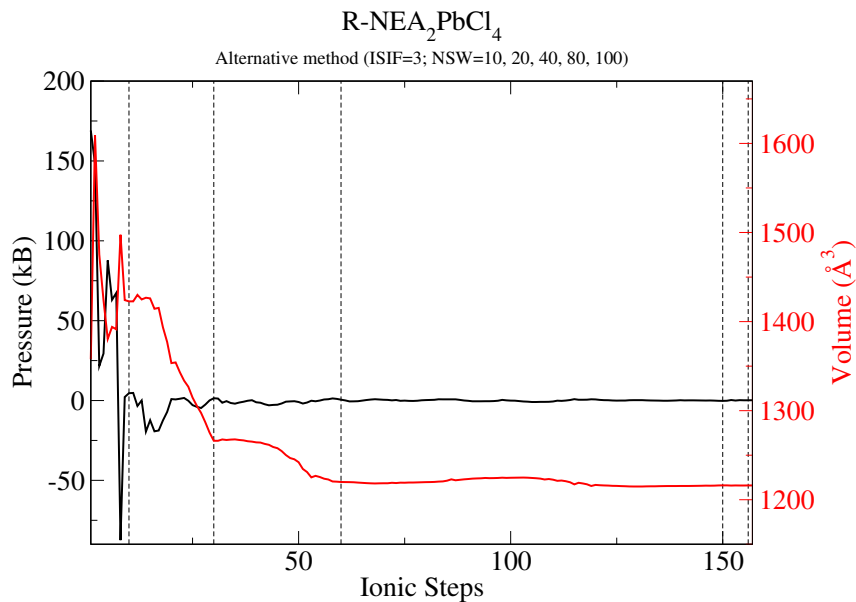


Figura 16 – Teste de convergência dos parâmetros de volume em \AA^3 e pressão na célula unitária em kB para cada passo iônico do cálculo utilizando o método alternativo de *stress tensor*. As linhas pontilhadas representam a ressubmissão do cálculo.

tradicional, portanto indicando uma redução do custo computacional considerável para sistemas grandes e com muitos átomos.

APÊNDICE C – TESTES DE CONVERGÊNCIA

Para determinar os parâmetros de cálculo adequados, buscando um equilíbrio entre custo computacional e precisão, conduzimos testes de convergência variando os valores de energia de corte (ENCUT) e a densidade da malha de pontos- \mathbf{k} . Analisamos as propriedades estruturais para avaliar a convergência dos parâmetros de rede a_0 , b_0 e c_0 , o volume da célula (V_0), a energia total por átomo da estrutura (E_{tot}) e o *band gap* eletrônico no ponto gama da estrutura (E_g^Γ). Com base na análise desses parâmetros, realizamos cálculos de otimização estrutural, requerendo a substituição dos átomos na estrutura base de (R-NEA)₂PbBr₄ por átomos de menor tamanho, para induzir mudanças na rede durante os cálculos. Assim, adotamos a estrutura (R-NEA)₂SnCl₄ para os testes. Inicialmente, mantivemos a energia de corte constante enquanto variamos a densidade da malha de pontos- \mathbf{k} , com um valor fixado em 631,353 eV. Os resultados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Teste de convergência de \mathbf{k} -points realizado com ENCUT = 631,353 eV para a estrutura perovskita (S-NEA)₂SnCl₄, que contém 118 átomos. Os dados incluem o comprimento automático da malha de pontos ($R_{\mathbf{k}}$), a malha \mathbf{k} gerada, o número de pontos \mathbf{k} irredutíveis obtidos ($N_{\mathbf{k}}$), os parâmetros estruturais (parâmetros de rede a_0 , b_0 , c_0 e volume V_0), e a análise energética da energia por átomo (E_{tot}) e do *band gap* no ponto gama (E_g^Γ). Os valores relativos são expressos como Δ (por exemplo, $\Delta a_0 = a_0^i - a^{ref}$, onde *ref* é o maior número de pontos \mathbf{k}).

$R_{\mathbf{k}}$	malha- \mathbf{k}	$N_{\mathbf{k}}$	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	V_0 (Å ³)	E_{tot} (eV átomo ⁻¹)	E_g^Γ (eV)
10	1 × 1 × 1	1	8,59	7,66	19,01	1248,14	-6,09592	2,73
15	2 × 2 × 1	4	8,53	7,54	19,08	1224,72	-6,10062	2,55
20	2 × 3 × 1	4	8,51	7,54	19,06	1221,33	-6,10067	2,50
25	3 × 3 × 1	4	8,52	7,52	19,10	1221,17	-6,10076	2,53
30	4 × 4 × 2	18	8,52	7,54	19,06	1223,27	-6,10070	2,53
35	4 × 5 × 2	18	8,52	7,50	19,10	1219,31	-6,10075	2,50
40	5 × 5 × 2	18	8,52	7,52	19,10	1222,22	-6,10075	2,54
45	5 × 6 × 2	24	8,51	7,53	19,08	1221,34	-6,10072	2,51
$R_{\mathbf{k}}$	malha- \mathbf{k}	$N_{\mathbf{k}}$	Δa_0	Δb_0	Δc_0	ΔV_0	ΔE_{tot}	ΔE_g^Γ
10	1 × 1 × 1	1	0,08	0,13	-0,07	26,80	0,00480	0,22
15	2 × 2 × 1	4	0,02	0,01	0,00	3,38	0,00010	0,04
20	2 × 3 × 1	4	0,00	0,01	-0,02	-0,01	0,00005	-0,01
25	3 × 3 × 1	4	0,01	-0,01	0,02	-0,17	-0,00003	0,02
30	4 × 4 × 2	18	0,01	0,01	-0,02	1,93	0,00002	0,02
35	4 × 5 × 2	18	0,01	-0,03	0,02	-2,03	-0,00002	-0,01
40	5 × 5 × 2	18	0,01	-0,01	0,02	0,88	-0,00003	0,03
45	5 × 6 × 2	24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00

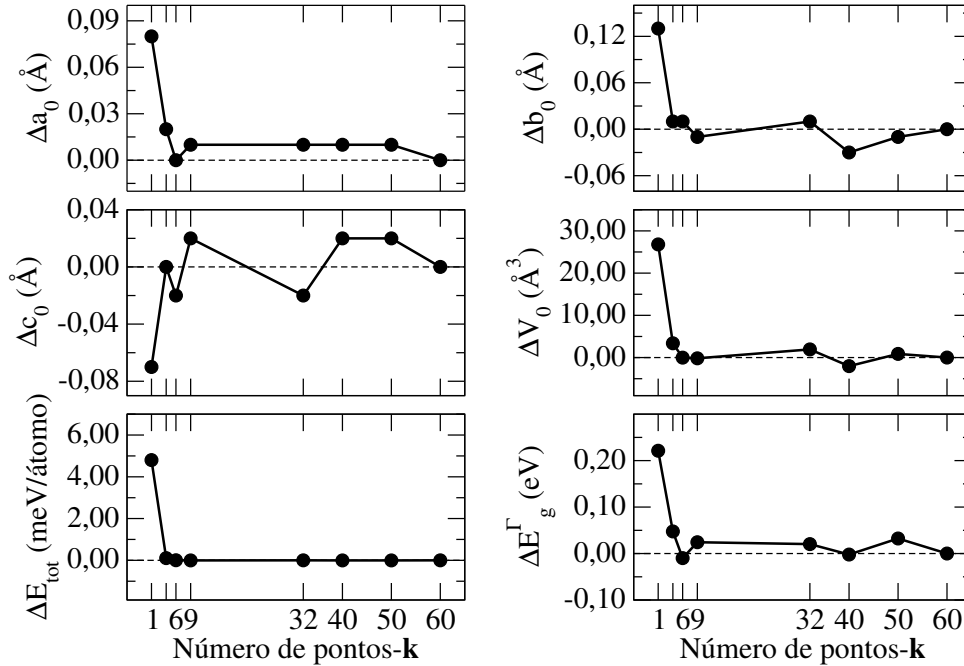


Figura 17 – Teste de convergência de \mathbf{k} -points realizado para a estrutura perovskita $(\text{S-NEA})_2\text{SnCl}_4$, com os valores relativos das propriedades físicas dos parâmetros de rede (a_0 , b_0 e c_0), volume (V_0), energia por átomo (ΔE_{tot}) e *band gap* no ponto gama (E_g^Γ) em relação ao número de pontos \mathbf{k} na Zona de Brillouin.

Ao analisar a Tabela 16, percebe-se que as malhas- \mathbf{k} das estruturas diferem no número de pontos- \mathbf{k} irredutíveis, o que se deve ao fato de o software de cálculo identificar simetrias na célula que reduzem o número de pontos (por exemplo, $5 \times 6 \times 2$ resultaria em 60 pontos, mas no cálculo é reduzido para apenas 24). Além disso, observou-se que os parâmetros de rede são altamente sensíveis a mudanças na malha de pontos- \mathbf{k} , devido ao fato de que uma estrutura grande se torna pequena na transformação para coordenadas recíprocas, o que faz com que pequenas alterações na malha possam resultar em variações consideráveis. No entanto, essa sensibilidade não é observada nos parâmetros energéticos (E_{tot}) e eletrônicos (E_g^Γ). Para uma melhor visualização dos dados obtidos, os valores da variação relativa ao maior número de pontos (Δ) foram plotados para observar a convergência, conforme mostrado na Figura 17. Com base nesses resultados e utilizando a Equação 2.36 referente à PZB, podemos concluir que a utilização da malha- \mathbf{k} de $3 \times 3 \times 1$ (ou $N_{\mathbf{k}} = 9$) representa um bom equilíbrio entre custo computacional e precisão necessários para esses sistemas de perovskitas quirais.

O mesmo procedimento foi realizado para a estrutura $(\text{NEA})_2\text{SnCl}_4$, utilizando a malha de pontos- \mathbf{k} previamente convergida de $3 \times 3 \times 1$, porém com a variação da energia de corte do sistema (ENCUT) ajustada de acordo com o valor máximo recomendado para os projetores PAW (ENMAX_{max}). Considerando que a maior energia de corte recomendada para o projetor é 420,902 eV para o átomo de nitrogênio, os valores foram calculados multiplicando esse valor por um fator x . Também foram examinados os parâmetros

estruturais, como os parâmetros de rede a_0 , b_0 e c_0 , o volume da célula (V_0), a energia total por átomo da estrutura (E_{tot}) e o *band gap* eletrônico no ponto gama da estrutura (E_g^Γ), seguindo o mesmo procedimento de otimização estrutural descrito no teste de convergência anterior. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Teste de otimização de energia de corte realizado com uma malha de pontos \mathbf{k} de $3 \times 3 \times 1$ para a estrutura perovskita (S-NEA)₂SnCl₄, contendo 118 átomos. As informações incluem o fator multiplicador para o valor máximo recomendado (ENMAX) pelo método PAW, a energia de corte (ENCUT), os parâmetros estruturais (parâmetros de rede a_0 , b_0 , c_0 e volume V_0), onde $ENCUT = x \cdot ENMAX_{max}$, análise energética da energia por átomo (E_{tot}) e do *band gap* no ponto gama (E_g^Γ). As discrepâncias relativas são indicadas por Δ (por exemplo, $\Delta a_0 = a_0^i - a_0^{ref}$, onde ref = a maior energia de corte).

x	ENCUT (eV)	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	V_0 (Å ³)	E_{tot} (eV átomo ⁻¹)	E_g^Γ (eV)
1,00	420,902	7,92	7,35	18,18	1056,13	-6,06706	1,99
1,25	526,128	8,36	7,48	18,88	1178,66	-6,09684	2,38
1,50	631,353	8,52	7,52	19,10	1221,17	-6,10076	2,53
1,75	736,578	8,56	7,54	19,15	1236,21	-6,10177	2,58
2,00	841,804	8,61	7,55	19,18	1244,43	-6,10223	2,62
2,25	947,029	8,61	7,54	19,22	1247,82	-6,10255	2,63
2,50	1052,255	8,61	7,55	19,23	1249,95	-6,10255	2,62
x	ENCUT	Δa_0	Δb_0	Δc_0	ΔV_0	ΔE_{tot}	ΔE_g^Γ
1,00	420,902	-0,69	-0,20	-1,05	-193,82	0,03548	-0,63
1,25	526,128	-0,25	-0,07	-0,35	-71,29	0,00570	-0,24
1,50	631,353	-0,09	-0,03	-0,13	-28,78	0,00178	-0,09
1,75	736,578	-0,05	-0,01	-0,08	-13,74	0,00077	-0,03
2,00	841,804	0,00	0,00	-0,05	-5,52	0,00031	0,00
2,25	947,029	0,00	-0,01	-0,01	-2,13	0,00000	0,01
2,50	1052,255	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00

Com base nos resultados obtidos, é possível notar que os parâmetros estruturais, energéticos e eletrônicos da rede exibem um padrão típico de convergência, com uma redução gradual da discrepância em relação ao valor de referência. Ao considerar todos esses parâmetros e ponderar o custo computacional, levando em conta a soma dos termos dos orbitais de Kohn-Sham conforme demonstrado na Equação 2.35, o multiplicador ideal para esse tipo de cálculo em perovskitas quíricas é $x = 2,00$, o que corresponde a uma energia de corte de 841,804 eV. Para facilitar a visualização dos dados obtidos, os valores da variação relativa em relação ao maior número de pontos (Δ) foram plotados para analisar a convergência, conforme mostrado na Figura 18. Portanto, resumindo os resultados encontrados, será adotada uma malha de pontos- \mathbf{k} de $3 \times 3 \times 1$ e uma energia de corte de 841,804 eV para todos os cálculos de otimização estrutural.

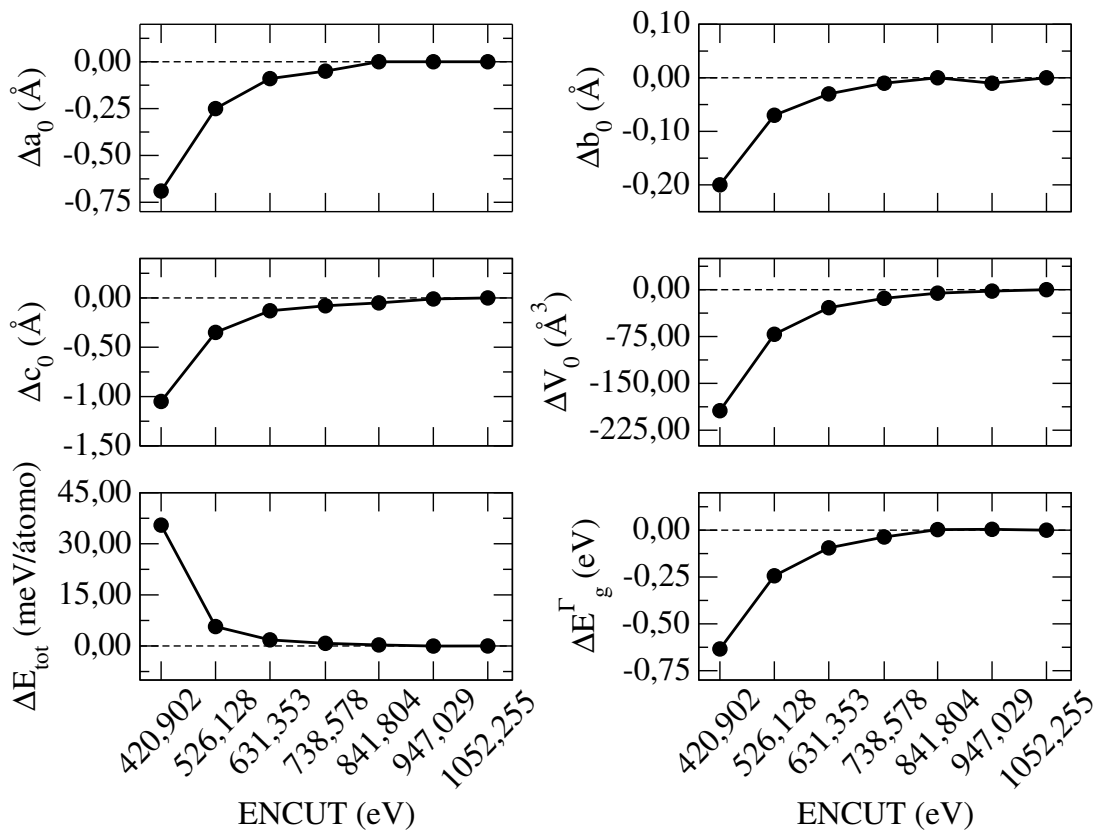


Figura 18 – Teste de convergência de energia de corte realizado para a estrutura perovskita $(S-NEA)_2SnCl_4$, com os valores relativos das propriedades físicas dos parâmetros de rede (a_0 , b_0 e c_0), volume (V_0), energia por átomo (ΔE_{tot}) e do *band gap* no ponto gama (E_g^Γ) em relação ao parâmetro de entrada **ENCUT**, o qual é baseado na energia de corte.

APÊNDICE D – EXEMPLO DE INCAR

SYSTEM = Bulk

Electronic relaxation:

ENCUT = 841.804 ! Cutoff energy for plane waves basis set in eV

ALGO = NORMAL ! A Davidson blocked iteration scheme

NELMIN = 4 ! Minimum number of electronic selfconsistency (SC) steps

NELM = 200 ! Maximum number of electronic SC steps

NELMDL = -12 ! Number of NON-selfconsistency steps

EDIFF = 1.0E-6 ! Global-break condition for the electronic SC-loop (ELM)

AMIX = 0.2000 ! Charge mixing parameter

BMIX = 0.00010 ! Charge mixing parameter

Calculation mode:

PREC = Normal ! Calculation level (Changes FFT-grids)

ISPIN = 1 ! Spin-polarized calculations

ADDGRID = .TRUE. ! PAW flag: additional grid used for evaluation of augmentation charges

LASPH = .TRUE. ! Non-spherical contributions from the gradient corrections inside the PAW spheres

LREAL = Auto ! Evaluation of projection operators: reciprocal space

Ionic relaxation:

NSW = 80 ! Number of ionic steps - variar de 10 e 100

EDIFFG = -0.025 ! Stop if all forces are smaller than |EDIFFG|

IBRION = 2 ! Conjugated-gradient algorithm used to relax ions - variar de 2 e 1

ISIF = 3 ! Force, stress, relax ions, change cell shape, change cell volume - variar de 3 e 0

POTIM = 0.50 ! Parameter for the structure optimization algorithm

Integration over the Brillouin zone (BZ):

ISMEAR = 0 ! Gaussian smearing

SIGMA = 0.05 ! Width of smearing

DOS calculation:

LORBIT = 10 ! DOSCAR and PROCAR written, quick projection scheme, without providing the Wigner Seitz radius

#NEDOS = 101 ! Number of points to calculate the DOS

OUTCAR size:

NWRITE = 1 ! Determines how much information will be written in OUTCAR

LWAVE = .FALSE. ! WAVECAR not written

LCHARG = .FALSE. ! CHG and CHGCAR not written

Key for parallel mode calculation:

NCORE = 5 ! cores per orbital

LPLANE = .TRUE.

IVDW = 12

EOF

APÊNDICE E – EXEMPLO DE POSCAR

NEA2 - PbI4

1.0000000000000000
 9.0253694931424739 0.0000000000000000 -0.209340686363274
 0.0000000000000000 8.1226088981445415 0.0000000000000000
 -1.7945360372725694 0.0000000000000000 19.435624613102184

Pb I C N H

2 8 48 4 56

Direct

0.7588170666361391 0.5073332615269074 0.5034961840586870
 0.2411829333638607 0.0073332615269077 0.4965038159413128
 0.7134877270909294 0.4819505547985911 0.3406833282918286
 0.2865123019090692 0.9819505837985900 0.6593166717081642
 0.8279855685963581 0.5954689815106045 0.6645068830850220
 0.1720144464036396 0.0954689815106044 0.3354931169149780
 0.4566852377126971 0.3207599096800441 0.5236895788045790
 0.5433147622873030 0.8207599396800463 0.4763104211954208
 0.9056036555090853 0.1467752614053116 0.5118772815427091
 0.0943963374909175 0.6467752464053139 0.4881227184572841
 0.7742104770829481 0.9645126642438614 0.2200582801000504
 0.2257894929170561 0.4645126642438615 0.7799417198999495
 0.3224813397383407 0.5629730677207778 0.2251532310164377
 0.6775186602616592 0.0629730677207776 0.7748467549835684
 0.2643423442191579 0.6129703891164343 0.2919292183792043
 0.7356576557808421 0.1129703891164341 0.7080708116207912
 0.3201607416834489 0.6812073205666814 0.1705426214487105
 0.6798392583165512 0.1812073205666814 0.8294573635512849
 0.7431297877345111 0.0213697698832129 0.2910048366313154
 0.2568702122654886 0.5213697608832014 0.7089951633686847
 0.8548382157799699 0.0138373609662161 0.1051035347154416
 0.1451617842200304 0.5138373799662143 0.8948964952845605
 0.8368061338257958 0.0732955304658857 0.1732213353574614
 0.1631938961741993 0.5732955374658824 0.8267786506425373
 0.3716176826736791 0.6326455053137616 0.1064963446634470
 0.6283823173263211 0.1326455053137615 0.8935036253365505
 0.8811173767163057 0.2377851766778823 0.1897280405821289
 0.1188826382836920 0.7377851916778799 0.8102719744178689

0.3736245598228918 0.4056887468470257 0.2148570232904972
0.6263754401771082 0.9056887768470284 0.7851430057095016
0.2683466639271848 0.8449763756801975 0.1763212553367602
0.7316533360728222 0.3449763756801903 0.8236787596632377
0.7332210043419166 0.8068342993686641 0.1987765104960502
0.2667789956580837 0.3068342993686642 0.8012235045039545
0.4254396459142585 0.3589653748141119 0.1521271959888979
0.5745603540857412 0.8589653748141116 0.8478728340111045
0.4236159063924055 0.4697166982621888 0.0987774405060614
0.5763840936075946 0.9697166982621891 0.9012225664939427
0.8126631374217914 0.8504121897898338 0.0863921435656696
0.1873368475782111 0.3504121897898337 0.9136078714343282
0.5778506886649378 0.0248500683274081 0.2993011532974806
0.4221493113350619 0.5248500553274107 0.7006988467025197
0.0946902099950539 0.6089388551545950 0.2872366235980902
0.9053097900049460 0.1089388551545951 0.7127633464019143
0.9142611646791422 0.1204777777857227 0.0576559363492483
0.0857388653208603 0.6204777927857201 0.9423440856507533
0.9560999992087839 0.2787931756513430 0.0757773297310436
0.0438999787912216 0.7787932056513386 0.9242226552689586
0.2676825921664142 0.9549980177472687 0.1225080064687209
0.7323174078335858 0.4549980177472617 0.8774920085312767
0.7536549002835564 0.7484857408289365 0.1325302361406581
0.2463451287164420 0.2484857408289365 0.8674697788593395
0.9397834410639309 0.3374576845857435 0.1424277330534580
0.0602165629360695 0.8374576845857434 0.8575722819465469
0.3704068614410660 0.7492348293769278 0.0523572655207711
0.6295931385589341 0.2492348293769276 0.9476427084792269
0.3195674555993093 0.9072913760318553 0.0599984582089255
0.6804325444006903 0.4072913760318554 0.9400015417910748
0.3254392650942646 0.5053519900938522 0.3512831829500289
0.6745607349057355 0.0053519600938567 0.6487167880499650
0.8228950720991998 0.9137329146605998 0.3467966900485238
0.1771049429007982 0.4137328846606043 0.6532033399514716
0.3042904865743353 0.7373076378378491 0.3068443140246930
0.6957095134256647 0.2373076378378493 0.6931556559753044
0.7902176414930442 0.1439465687111761 0.3023992023092275
0.2097823885069584 0.6439465537111714 0.6976007676907700
0.8680667492004547 0.2882004802741068 0.2403659749782852

0.1319332587995462 0.7882004802741069 0.7596340250217146
0.3742362372333509 0.3131203233200239 0.2552650743661437
0.6257637627666492 0.8131203233200236 0.7447349256338565
0.2278304790817984 0.8872077157970684 0.2237647277751254
0.7721695209182018 0.3872077157970754 0.7762352432248760
0.6834595165189186 0.7236993870350172 0.2336009266026671
0.3165404834810814 0.2236993580350181 0.7663991033973283
0.4668902861103569 0.2342662095054283 0.1464713755034706
0.5331097138896429 0.7342662095054286 0.8535286394965271
0.4620159452172174 0.4341870891813767 0.0498670058969812
0.5379840547827828 0.9341870891813765 0.9501329871030219
0.8268268522943786 0.8073406844357106 0.0345982185858340
0.1731731627056192 0.3073406844357109 0.9654017554141638
0.2819848703213763 0.3859800435238278 0.3473595715708180
0.7180151296786238 0.8859800735238369 0.6526404284291822
0.2967787896002805 0.5528780271915228 0.3973212555219764
0.7032212103997197 0.0528780271915229 0.6026787744780189
0.4419504647579408 0.4977314729057123 0.3549365270550467
0.5580495352420594 0.9977315029057149 0.6450634429449577
0.9375544718370651 0.9251352128382180 0.3456039534768569
0.0624455061629331 0.4251352128382109 0.6543960465231430
0.7914968441958291 0.7899927040466057 0.3424791619813367
0.2085031418041697 0.2899927040466056 0.6575208380186630
0.8013293786242933 0.9544249560625989 0.3950769001328897
0.1986706363757045 0.4544249560625990 0.6049231288671161
0.5202331682265167 0.1007513596414558 0.2582921206877770
0.4797668317734836 0.6007513736414568 0.7417078493122136
0.5579657144865476 0.0771750384177132 0.3492283203480602
0.4420343155134477 0.5771750164177185 0.6507716506519406
0.5288889147681540 0.9011485159126223 0.2949410202382167
0.4711111142318447 0.4011485159126223 0.7050589797617830
0.0461928107459560 0.6906582712607368 0.2459934269422077
0.9538071892540442 0.1906582712607366 0.7540065730577922
0.0573919774627727 0.6482142398574429 0.3362126073835354
0.9426080225372274 0.1482142398574501 0.6637873926164646
0.0534276471587103 0.4835473256412761 0.2764024862140788
0.9465723528412971 0.9835473256412758 0.7235974837859263
0.9242228952081246 0.0757691116845767 0.0057325432159993
0.0757770897918780 0.5757691116845768 0.9942674437840034

-0.0002747523781005 0.3595981182295381 0.0384337168386893
0.0002747573780974 0.8595980892295393 0.9615663051613125
0.2252265632859518 0.0791043531757780 0.1283388661207892
0.7747734367140479 0.5791043531757780 0.8716611488792083
0.7204793390421396 0.6229358210510447 0.1184658284558991
0.2795206609578606 0.1229358510510468 0.8815341715441009
0.9732497783201217 0.4629157329458521 0.1564707283283764
0.0267502116798776 0.9629157619458509 0.8435292866716284
0.4085163410680651 0.7097789895093128 0.0038906778643075
0.5914836589319349 0.2097789895093126 0.9961093441356944
0.3172470836986367 0.9949377531239264 0.0175639139297375
0.6827529163013633 0.4949377531239266 0.9824360820702621

APÊNDICE F – EXEMPLO DE KPOINTS

Regular 3 x 3 x 1 mesh centered at Gamma

0

Gamma

3 3 1

EOF