

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDOS DAS PROPRIEDADES  
OPTOELETRÔNICAS E MECÂNICAS DE  
NANOFITAS DE H-BN COM DEFEITO 558**

**OSMAR FRANCISCO PINTO DOS SANTOS**

**ORIENTADOR: PROF. DR. SÉRGIO ANDRÉ FONTES AZEVEDO**

João Pessoa–PB

Fevereiro/2020

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDOS DAS PROPRIEDADES  
OPTOELETRÔNICAS E MECÂNICAS DE  
NANOFITAS DE H-BN COM DEFEITO 558**

**OSMAR FRANCISCO PINTO DOS SANTOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física, área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo

João Pessoa–PB

Fevereiro/2020

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

S237e Santos, Osmar Francisco Pinto Dos.

ESTUDOS DAS PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS E MECÂNICAS DE  
NANOFITAS DE H-BN COM DEFEITO 558 / Osmar Francisco  
Pinto Dos Santos. - João Pessoa, 2020.  
135 f.

Orientação: Sérgio André Fontes Azevedo.  
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. DFT. 2. 558-LD. 3. h-ZBNRs. 4. Propriedades  
Mecânicas e Optoeletrônicas. 5. Tensão. I. Azevedo,  
Sérgio André Fontes. II. Título.

UFPB/BC

Ata da Sessão Pública da Defesa de Tese de **Doutorado** do aluno **Osmar Francisco Pinto dos Santos**, candidato ao Título de Doutor em Física na Área de Concentração Física da Matéria Condensada.

1 Aos quatorze dias do mês de fevereiro do ano de dois mil e vinte, às 10:00, no Auditório  
2 da Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade  
3 Federal da Paraíba, reuniram-se os membros da Banca Examinadora constituída para  
4 examinar o candidato ao grau de Doutor em Física na área de Física da Matéria  
5 Condensada, **Osmar Francisco Pinto dos Santos**. A comissão examinadora foi  
6 composta pelos professores doutores: *Sérgio André Fontes Azevedo* (UFPB), orientador  
7 e presidente da banca examinadora, *Bertúlio de Lima Bernardo* (UFPB), *Alexandre Rosas*  
8 (UFPB), *Hélcio José Batista* (UFRPE) e *Leonardo Machado* (UFRN). Dando início aos  
9 trabalhos, o Prof. Sérgio André Fontes Azevedo comunicou aos presentes a finalidade da  
10 reunião. A seguir, passou a palavra para que o candidato fizesse, oralmente, a exposição  
11 do trabalho de tese intitulado “*Estudos das propriedades optoeletrônicas e mecânicas de*  
12 *nanofitas de h-BN com defeito 558*”. Concluída a exposição, o candidato foi arguido pela  
13 Banca Examinadora, que emitiu o seguinte parecer: “**aprovado**”. Assim sendo, deve a  
14 Universidade Federal da Paraíba expedir o respectivo diploma de Doutor em Física na  
15 forma da lei. E para constar, eu, Danilo Wilson Lemos Menezes, redigi esta ata que vai  
16 assinada por mim e pelos membros da Banca Examinadora. João Pessoa, Paraíba, **14 de**  
17 **fevereiro de 2020**.

18

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo

*Sérgio Azevedo*

Prof. Dr. Bertúlio de Lima Bernardo

*Bertúlio de Lima Bernardo*

Prof. Dr. Alexandre Rosas

*Alexandre Rosas*

Prof. Dr. Hélcio José Batista

*Hélcio José Batista*

Prof. Dr. Leonardo Machado

*Leonardo O. Machado*

19

A mim

## AGRADECIMENTOS

Antes de qualquer coisa, gostaria de agradecer a DEUS por ter me dado saúde física-mental, força, perseverança e muito equilíbrio. Já que foram vários momentos difíceis e angustiantes durante essa longa caminhada que só a sua presença poderia ter me dado o equilíbrio necessário para seguir em frente. Gostaria de agradecer à minha família: minha mãe Valdeci pelos vários momentos de orações e conselhos, meu irmão Helton por existir e sempre me fornecer forças para continuar, ao meu pai Osvaldo por momentos de compreensão. Claro que não poderia de me esquecer da minha esposa Jailma pelo companheirismo, apoio, estrutura e dedicação durante esses vários anos juntos.

Agradeço ao meu orientador Sérgio Azevedo pela disponibilidade de tempo, essencial para uma boa orientação, sempre que tive necessidade ele sempre se prontificou em discutir o problema e propor soluções, foram vários momentos de discussões frutíferas e aprendizado constante. Hoje não tenho apenas um orientador, mas um amigo. Não poderia de esquecer em agradecer à minha amiga Juliana Gonçalves pelas discussões positivas que sempre me fizeram crescer no conhecimento da física, sempre lembrarei dos “testinhos”. Sem contar, com os vários cafezinhos para desopilar as ideias, colocar as conversas em dia e voltar ao trabalho. Ao professor Matheus Matos da Universidade Federal de Ouro Preto UFOP pelas discussões sobre a implementação da tensão nos cálculos realizados pelo programa SIESTA. A todos que diretamente ou indiretamente fazem parte do grupo de pesquisa em estrutura eletrônica da UFPB.

Aos tercerizados pela dedicação em manter uma certa estrutura com a limpeza das salas e banheiros do prédio, sempre tentando mantê-los limpos na medida do possível.

Agradeço também à UFPB pela estrutura nos fornecida, ao coordenador da pós-graduação, Prof. Valdir Bezerra e ao secretário da pós-graduação, Danilo Menezes.

Finalmente, gostaria de agradecer à minha instituição de origem, a Universidade Federal Rural de Pernambuco-UFRPE, unidade acadêmica de Serra Talhada-PE pela liberação das minhas atividades na forma de licença para conclusão de mais essa etapa na minha vida.

*A sabedoria do humilde levantará a sua cabeça e o fará sentar-se no meio dos  
grandes.*

Eclesiástico 11,1

# RESUMO

Nitreto de boro hexagonal h-BN, também conhecido como grafeno branco, é um material que se cristaliza no formato *honeycomb* (favo de mel) o mesmo do grafeno. Por se tratar de um material isomorfo ao grafeno, podem ser encontrados nos formatos de nanofolhas, nanotubos, nanocones, nanofitas, entre outras. Com suas formas apresentando diversas aplicações. Consequentemente, possui a mesma hibridação  $sp^2$  do grafeno, isso nos permite inferir que existam propriedades comuns entre os dois tipos materiais. Como por exemplo, algumas propriedades mecânicas. Todavia, da mesma forma que há propriedades comuns, existem entre eles propriedades totalmente diferentes, por exemplo, as propriedades optoeletrônicas. Folhas de nitreto de boro hexagonal são materiais isolantes, sua energia de gap experimental vale em torno de 5,9 eV, enquanto o grafeno é semimetal de gap nulo. O nitreto de boro hexagonal h-BN para se tornar um bom candidato para ser utilizado em dispositivos eletrônicos e ópticos que operem no espectro visível deve reduzir sua energia de gap para intervalos entre 1,0-3,3 eV. Diversas técnicas podem ser utilizadas para que ocorra essa diminuição, por exemplo, a aplicação de campos elétricos, o emprego de tensão distensiva (*stress*) ou a inclusão de defeitos. Sabemos que durante o processo de crescimento de estruturas cristalinas sempre verificará a ocorrência de falhas (defeitos), pois, não existe cristal perfeito no mundo real. Por isso, é importante conhecer como esses defeitos influenciam nas propriedades de sólidos e/ou cristais. Há vários tipos de defeitos, porém, estudaremos os chamados defeitos lineares 558 que são constituídos por dois pentágonos e um octógono. Investigaremos o papel dos defeitos 558-LD e da tensão distensiva nas propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas de nanofitas de h-BN com bordas zigzag. Para isso, empregaremos cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo DFT na abordagem de Kohn-Sham para resolver o Hamiltoniano multieletrônico interagente. Para os cálculos das propriedades ópticas utilizamos da aproximação do dipolo elétrico e para as propriedades mecânicas empregamos a teoria clássica da elasticidade.

**Palavras-chave:** DFT, 558-LD, h-ZBNRs, Propriedades Mecânicas e Optoeletrônicas, Tensão

# ABSTRACT

Hexagonal boron nitride h-BN, also known as white graphene, is a material that crystallizes in the form of honeycomb the same as graphene. Because it is an isomorphic material to graphene, it can be found in the formats of nanosheets, nanotubes, nanocones, nanoribbons, among others. With its forms presenting several applications. Consequently, it has the same hybrid to  $sp^2$  of graphene, this allows us to infer that there are common properties between the two material types. Like, for example, some mechanical properties. However, in the same way that there are common properties, there are totally different properties between them, for example, optoelectronic properties. Hexagonal boron nitride sheets are insulation materials, their experimental gap energy is worth around 5.9 eV, while zero gap graphene and semimetal. Hexagonal boron nitride h-BN to become a good candidate for use in electronic and optical devices operating in the visible spectrum should reduce its gap energy to ranges between 1,0-3,3 eV. Several techniques can be used to make this decrease occur, for example, the application of electric fields, the use of tensile tension or the inclusion of defects. We have known that during the process of growth of crystalline structures always check for faults, because there is no perfect crystal in the real world. Therefore, it is important to know how these defects influence the properties of the solids and/or crystals. There are several types of defects, so we will study the so called linear defects 558 which are two pentons and an octgon. We'll investigate the role of the 558-LD defects and the stress tensor in the mechanical, electronic and optic properties of h-BN nanoribbons with zigzag edges. To do this, we have employed first-principle under DFT formalism in Konh-Sham approach to solving the interacting multi-electronic Hamiltonian. For the calculations of optical properties we use the approach of the electrical dipole and for the mechanical properties we have employed the classical theory of elasticity.

**Keywords:** DFT, 558-LD, h-ZBNRs, Optoelectronic and Mechanical Properties, Stress

## LISTA DE FIGURAS

2.1	Eixos coordenados . . . . .	23
2.2	Representação esquemática. Forças internas induzidas pela emprego de forças externa $\vec{F}$ . A região A destaca essas forças no interior do objeto. . . . .	29
2.3	Corte transversal em um corpo, onde observamos a atuação das forças superficiais $\vec{f}$ . . . . .	29
2.4	Sólido esquemático no formato cúbico. . . . .	30
2.5	Componentes do tensor tensão $\sigma$ . . . . .	30
2.6	Tipos de defeitos pontuais (MCCLUSKEY; HALLER, 2018). . . . .	53
2.7	Exemplos de defeitos pontuais. Fonte: (PATTERSON; BAILEY, 2010). . . . .	54
2.8	Tipos de defeitos em linha. Fonte: Internet <sup>1</sup> . . . . .	54
2.9	Vetor de Burgers. Fonte: Internet <sup>2</sup> . . . . .	55
2.10	Representação limite de grãos. Fonte: (TILLEY, 2008). . . . .	56
2.11	Exemplo de material policristalino. Fonte: (TILLEY, 2008). . . . .	57
2.12	Precipitados formados por clusters. Fonte: (TILLEY, 2008). . . . .	58
2.13	Cadeia cristalina unidimensional. Fonte: Elaborada pelo autor. . . . .	62
3.1	Representação esquemática da autoconsistência via DFT. . . . .	77
5.1	(a) Célula unitária para h-ZBNRs sem defeitos formado por 88 átomos. (b) Célula unitária para h-ZBNRs com defeito 558-LD formada por 100 átomos. Os átomos em azul representam os nitrogênios, os em verde os átomos de Boro e os átomos em branco são os hidrogênios. A seta em vermelho destaca a região do defeito 558-LD. . . . .	83

5.2	Energia de deformação para (h-ZBNNRs) com defeito 558- linear) sob tensão externa uniaxial na direção x. A figura inscrita mostra a região com pequenas deformações com energia negativa. . . . .	84
5.3	Energia de deformação para (h-ZBNNRs) sem defeito sob tensão externa uniaxial na direção x. A figura inscrita mostra a região com pequenas deformações com energia negativa. . . . .	85
5.4	Energia de deformação por átomo em função da deformação. . . . .	86
5.5	Diferença entre a energia de deformação do sistema h-ZBNNRs com defeito 558-LD e sem defeito. . . . .	87
5.6	Curva de tensão-deformação para h-ZBNNRs com defeito 558-LD. A figura inscrita mostra a região linear. A tensão uniaxial foi aplicada na direção x. . . . .	87
5.7	Curva de tensão-deformação para h-ZBNNRs sem defeito. A região inscrita mostra a região linear. A tensão uniaxial foi aplicada na direção x. . . . .	88
5.8	Curva de tensão-deformação para h-ZBNNRs com defeito 558-LD e sem defeito para pequenas deformações. . . . .	89
5.9	Energia de gap em função da deformação na direção x para h-ZBNNRs com defeito 558-LD. A tensão externa foi aplicada na direção x. . . . .	90
5.10	Energia de gap em função da deformação na direção x para h-ZBNNRs sem defeito. A tensão externa foi aplicada na direção x. . . . .	91
5.11	Estrutura de bandas para h-ZBNNRs com defeito 558-LD sob deformação $\epsilon$ . Para (a) $\epsilon= 0\%$ , (b) $\epsilon= 10\%$ , (c) $\epsilon= 15\%$ e (d) $\epsilon= 22\%$ . A energia de Fermi foi definida no zero de energia e representada pela curva vermelha. . . . .	92
5.12	Estrutura de bandas para h-ZBNNRs sob deformação $\epsilon$ . Para (a) $\epsilon= 0\%$ , (b) $\epsilon= 10\%$ , (c) $\epsilon= 15\%$ e (d) $\epsilon= 27\%$ . A energia de Fermi $E_F$ foi definida no zero de energia e representada pela curva vermelha. . . . .	93
5.13	Densidade total de carga para h-ZBNNRs com defeito 558-LD na presença de tensão externa na direção x. Para (a) $\epsilon= 0\%$ , (b) $\epsilon= 8\%$ , (c) $\epsilon= 10\%$ e (d) $\epsilon= 22\%$ . A densidade total de carga é dada em elétron/ $\text{\AA}^3$ e dimensão em Bohr (raio de Bohr) que vale aproximadamente $0,52 \text{\AA}$ . . . . .	94

5.14	Densidade total de carga para h-ZBNNRs sem defeito na presença de tensão uniaxial na direção x. Para (a) $\epsilon = 0\%$ , (b) $\epsilon = 8\%$ , (c) $\epsilon = 10\%$ e (d) $\epsilon = 22\%$ . A densidade total de carga é dada em elétron/Å <sup>3</sup> e dimensão em Bohr (raio de Bohr) que vale aproximadamente 0,52 Å. . . . .	95
5.15	DOS para h-ZBNNRs. Sistemas com defeito (curva preta) e sem defeito (curva vermelha) e T= 0K. . . . .	96
5.16	DOS para h-ZBNNRs. Sistemas com defeito (curva preta) e sem defeito (curva vermelha) para $\epsilon = 15\%$ e T= 0K. . . . .	97
5.17	Comparações DOS em função de pares de deformações para h-ZBNNRs com defeito 558-LD. (a) $\epsilon = 0-8\%$ , (b) $\epsilon = 0-15\%$ , (c) $\epsilon = 8-15\%$ e (d) $\epsilon = 15-22\%$ . A curva tracejada é a energia de Fermi. . . . .	98
5.18	Comparações DOS em função de pares de deformações para h-ZBNNRs sem defeito. (a) $\epsilon = 0-8\%$ , (b) $\epsilon = 0-15\%$ , (c) $\epsilon = 8-15\%$ e (d) $\epsilon = 15-27\%$ . A curva tracejada é a energia de Fermi. . . . .	99
5.19	Coeficiente de absorção para Z-BNNRs com defeito para vários valores de deformações $\epsilon$ . . . . .	101
5.20	Região ampliada da curva de absorção da figura (5.19) para energias entre 0-3,3 eV. . . . .	102
5.21	Espectro de refração para h-ZBNNRs com defeito 558-LD para deformações $\epsilon$ variáveis. . . . .	102
5.22	Reflectância para h-ZBNNRs com defeito 558-LD. . . . .	103
5.23	Condutividade óptica em h-ZBNNRs com defeito 558-LD. . . . .	104
5.24	Espectro de absorção para o sistema h-ZBNNRs sem defeito. Para $\epsilon = 0-27\%$ e T= 0K. . . . .	105
5.25	Curva de refração para h-ZBNNRs sem defeito com $\epsilon$ entre 0-27%. . . . .	106
5.26	Curvas de reflectância para h-ZBNNRs sem defeito com $\epsilon$ variando entre 0-27%. . . . .	107
5.27	Coeficiente de absorção. (a) 558-LD e (b) sem defeito. . . . .	108
5.28	Índice de refração. (a) 558-LD e (b) sem defeito. . . . .	109
5.29	Reflectância. (a) 558-LD e (b) sem defeito. . . . .	110
B.1	Fluxograma da inicialização do SIESTA. . . . .	122

B.2	Continuação do fluxograma da figura (B.1). . . . .	123
A.1	(a) ambas as classes, (b) todas as classes: Diad $\parallel x_2$ -orientação padrão, (c) todas as classes: Diad $\parallel x_3$ , (d) todas as classes, (e) todas as classes e (f) todas as classes.	125
A.2	(a) classes: $4, \bar{4}, 4/m$ , (b) classes: $4mm, \bar{4}2m, \dagger 422, 4/mmm$ , (c) classes: $3, \bar{3}$ , (d) classes: $32, \bar{3}, m, 3m$ , (e) isotrópico. . . . .	126

## LISTA DE TABELAS

2.1	Mudança tensor-matriz (NYE, 2006). . . . .	33
4.1	Tipos de parametrizações para funcionais de troca-correlações . . . . .	79
5.1	Módulos de Young calculados. . . . .	89

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS</b>	<b>23</b>
2.1 Propriedades Mecânicas . . . . .	23
2.1.1 Deformação . . . . .	23
2.1.2 Tensão . . . . .	28
2.1.3 Lei de Hooke . . . . .	31
2.1.3.1 Notação matricial . . . . .	33
2.1.3.2 Energia de deformação . . . . .	34
2.1.4 Relações entre $\sigma$ e $\epsilon$ (Materiais Isotrópicos) . . . . .	36
2.1.5 Volume e compressibilidade linear de um cristal . . . . .	39
2.1.5.1 Compressibilidade volumétrica . . . . .	39
2.1.5.2 Compressibilidade linear . . . . .	41
2.1.6 Aplicações . . . . .	41
2.1.6.1 Tensão uniaxial . . . . .	41
2.1.6.2 Tensão de cisalhamento . . . . .	44
2.1.6.3 Tensão hidrostática . . . . .	45
2.2 Abordagem Microscópica para Função Dielétrica . . . . .	45
2.3 Defeitos em Sólidos . . . . .	51
2.3.1 Classificação dos defeitos . . . . .	51
2.3.2 Definições básicas . . . . .	52

2.3.3	Defeito de linha . . . . .	54
2.3.4	Defeitos de superfícies . . . . .	56
2.3.4.1	Limites internos . . . . .	56
2.3.5	Superfícies externas e limites de grãos . . . . .	57
2.3.6	Defeitos volumétricos e precipitados . . . . .	58
2.4	Cálculo de Estrutura de Bandas . . . . .	59
2.4.1	Método Tight Binding . . . . .	60
2.4.1.1	Estrutura eletrônica de cristais periódicos . . . . .	60
2.4.1.2	Teorema de Bloch . . . . .	61
2.4.1.3	Condições periódicas de contorno . . . . .	62
<b>CAPÍTULO 3 – TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE</b>		<b>67</b>
3.1	Átomos Multieletrônicos . . . . .	67
3.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	69
3.3	Formulação de Kohn-Sham . . . . .	69
3.3.1	Energia de Kohn-Sham . . . . .	70
3.3.2	Equações de Kohn-Sham . . . . .	72
3.4	Potencial de Troca-Correlação . . . . .	75
3.4.1	Aproximação local da densidade-LDA . . . . .	75
3.5	Autoconsistência . . . . .	77
3.6	Problemas da Teoria DFT . . . . .	78
<b>CAPÍTULO 4 – SIESTA</b>		<b>79</b>
4.1	Implementação da Tensão . . . . .	82
<b>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS</b>		<b>83</b>
5.1	Propriedades Mecânicas . . . . .	84
5.2	Propriedades Eletrônicas . . . . .	90

5.3 Propriedades Ópticas . . . . .	100
<b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES</b>	<b>111</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>113</b>
<b>GLOSSÁRIO</b>	<b>118</b>
<b>APÊNDICE A – DEDUÇÃO DOS TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN</b>	<b>120</b>
<b>APÊNDICE B – INICIALIZAÇÃO-SIESTA</b>	<b>122</b>
<b>ANEXO A – PROPRIEDADES EQUILÍBRIO</b>	<b>124</b>
A.1 Forma das Matrizes $s_{ij}$ e $c_{ij}$ . . . . .	124
<b>ANEXO B – REGRA DE OURO DE FERMI</b>	<b>127</b>
B.1 Potencial Dependente do Tempo: Representação de Interação . . . . .	127
B.2 Probabilidade de Transição . . . . .	130
B.3 Perturbação Constante . . . . .	132

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

---

---

A utilização do termo nanociência e/ou nanotecnologia vem crescendo muito nos últimos anos (FERREIRA; RANGEL, 2009). Há exemplos de utilização de materiais nanoestruturados em diversas áreas, além da área tecnológica. Podemos destacar na área da saúde, onde materiais nanoestruturados estão sendo utilizados no tratamento de doenças, mas também, em cosméticos, onde eles são empregados nos produtos de beleza para potencializar o princípio ativo de alguma substância (FERREIRA; RANGEL, 2009). Eles também são usados, na construção civil, misturados nos constituintes do cimento, por exemplo.

Materiais nanoestruturados são aqueles que possuem suas dimensões espaciais da ordem do nanômetro ( $10^{-9}\text{m}$ ). Nessa escala, seus átomos podem se organizar, geometricamente, em uma (1D), duas (2D) ou três dimensões (3D). Em uma dimensão destacam-se: os nanofios, nanotubos e nanofitas. Já em duas dimensões, podemos citar as nanofolhas e nanocamadas. Em três dimensões destacam-se as multicamadas, os materiais policristalinos e as fibras (BHATT; LEE, 2017; SUN et al., 2010; TILLEY, 2008). Existe ainda a possibilidade de materiais híbridos, que são a junção de estruturas bidimensionais com unidimensionais, por exemplo. Além das estruturas citadas acima, há aquelas que contêm dimensão zero (0D), assim, todas as suas dimensões (x,y,z) possuem escalas nanométricas, podemos citar, os pontos quânticos e as nanopartículas. A importância de se investigar os materiais na escala de dimensão atômica é porque nessa escala surgem diversos fenômenos e propriedades que não são detectáveis na escala macroscópica. A seguir, deixaremos mais claro as ideias apresentadas acima, quanto à classificação da dimensionalidade dos materiais.

De maneira geral, os materiais ou partículas são tridimensionais (x,y,z), onde cada dimensão pode assumir ou não, dimensões nanoscópicas. Quando se afirma, por exemplo, que o material é de dimensão zero, significa que as suas três dimensões (x,y,z) são muito pequenas da ordem de alguns nanômetros. Essa linha de raciocínio, nos leva à seguinte conclusão: em sistemas unidimensionais (1D) há duas dimensões que possuem escala nanométrica e uma

componente que está acima dessa ordem. Em sistemas bidimensionais (2D) duas componentes não possuem valores na ordem da escala nanométrica, enquanto, uma componente apresenta tal escala. Para sistemas tridimensionais, as três componentes (x,y,z) possuem dimensões acima da escala nanométrica. Por exemplo, em nanofolhas, que são arranjos nanoestruturados bidimensionais, sua espessura apresenta dimensão atômica (BHATT; LEE, 2017).

Os materiais bidimensionais vêm sendo tema de pesquisa nas últimas décadas devido à descoberta do grafeno no início dos anos 2000, mais precisamente em 2004, e pelo fato de tal material possuir diversas propriedades novas e fascinantes (NOVOSELOV et al., 2004). O grafeno é uma monocamada de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal também conhecida como *honeycomb* (favo de mel) (NOVOSELOV et al., 2004; LIU et al., 2014; SAJJAD; MORELL; FENG, 2013). Como exemplos de algumas das propriedades fascinantes do grafeno, podemos citar, alto coeficiente de rigidez conhecido por (módulo de Young), por volta de 1,0 TPa, ao mesmo tempo que dispõe da característica de ser bastante flexível, devido a sua anisotropia estrutural (LI; CHEN., 2016). Classificado como material semimetal com energia de gap nula, apresenta características de transporte fascinantes (AN et al., 2014). No grafeno, o elétron possui um comportamento de partícula sem massa no chamado ponto de Dirac. Tudo isso, faz do grafeno um material utilizado em diversas áreas da tecnologia de ponta (AN et al., 2014). Ainda hoje, grafeno é tema de pesquisa básica em todo o mundo nas diversas áreas do conhecimento.

Neste processo de pesquisa, novas configurações de arranjo cristalino foram surgindo com as estruturas de grafeno e novos formatos foram encontrados e sintetizados tais como: nanofios (1D), nanofolhas (2D), nanofitas (2D), monocamadas (2D), multicamadas (3D), estruturas híbridas (3D), entre outras.

Todavia, sua característica de não apresentar energia de gap faz do grafeno um pobre candidato natural para aplicações em optoeletrônica. Existem algumas técnicas para abrir o gap do grafeno, através de aplicação de tensões distensivas externa, por exemplo. Entretanto, essa dificuldade, suscitou a necessidade da descoberta de novos materiais com propriedades interessantes. Um importante material é o nitreto de boro BN (SAJJAD; MORELL; FENG, 2013). O nitreto de boro se cristaliza no formato cúbico ou na forma hexagonal. Ele possui a peculiaridade de ser isomorfo ao grafeno, isto é, apresenta a mesma forma estrutural, entretanto, com diferentes propriedades, em especial as optoeletrônicas.

Nitreto de boro é formado por elementos da família III-V da tabela periódica. O elemento Boro (B) representa à família III e o elemento Nitrogênio (N) a família V. O primeiro possui três elétrons na camada de valência de acordo com o modelo de Lewis e o segundo cinco elétrons na camada mais externa. Ligam-se através de ligações covalentes, mas, devido à diferença de eletronegatividade entre si, as suas ligações covalentes possuem características iônicas que

origina a larga energia de gap nesses compostos (ZHANG et al., 2013; ZBERECKI; SWIRKOWICZ; BARNAS, 2015; KALAY et al., 2015). Em sua forma de cristalização hexagonal, as ligações entre B-N hibridam-se na forma  $sp^2$ , da mesma maneira que o carbono nas ligações C-C em estruturas de grafeno (HURD et al., 1989; GUERRA; AZEVEDO; MACHADO, 2016; TOPSAKAL; CIRACI, 2010).

Devido à particularidade do nitreto de boro possuir a mesma estrutura *honeycomb* do grafeno, ele também pode formar estruturas, tais como, nanofitas, nanofolhas, sistemas híbridos ou nanotubos, por exemplo, (WAN et al., 2015). Em nanofolhas, o descasamento do parâmetro de rede entre h-BN (nitreto de boro hexagonal) e grafeno é de cerca de 1,41 %. O tamanho da ligação entre B-N vale 1,44 Å comparado aos 1,42 Å do grafeno.

Hoje o nitreto de boro é intensamente pesquisado e empregado em diversas aplicações e em diversas áreas devido as suas propriedades interessantes. Com efeito, o nitreto de boro hexagonal é utilizado em substratos de safira para aplicações em detectores térmicos de nêutrons (AHMED et al., 2017), em heteroestruturas para aumentar o rendimento de células fotovoltaicas (WANG et al., 2017), em dispositivos eletrônicos tipo diodo Schottky (FENG; SAJJAD., 2012) e sensores de gases (SAJJAD; MORELL; FENG, 2013; NEEK-AMAL et al., 2013). Filmes finos de nitreto de boro hexagonal poderão ser utilizados em memórias flexíveis, em computadores, no futuro (QUIAN et al., 2016). Suas nanofolhas possuem grande resistência a oxidação e são muito utilizadas em aplicações que trabalham em temperaturas muito altas. Elas detêm grande estabilidade térmica e são materiais fortemente impermeáveis, por isso, são empregadas na proteção de metais contra oxidações e corrosões (KUANG et al., 2017).

Na forma de nanotubos- $\alpha$ , o nitreto de boro é um material promissor para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, sensores bioquímicos (SINGH; SADRZADEH; YAKOBSON, 2008), sensores biomédicos (SUN et al., 2010; KALAY et al., 2015) e retificadores térmicos (LOH; BAILLARGEAT, 2014). Já na forma de nanofitas, com bordas zigzag ou *armchair* (braço de cadeira), há na literatura aplicações em sensores de gases tóxicos (SRIVASTAVA; JAISWAL; TRIPATHI., 2014; SRIVASTAVA; SHARMA; JAISWAL, 2015), por exemplo.

Todavia, para aplicações em dispositivos ópticos que operam na faixa da luz visível, materiais baseados em nitreto de boro não são recomendados, visto que sua energia de gap é muito alta. Em folhas, sua energia de gap vale em torno de 5,9 eV. Assim, esses materiais devem ser utilizados em aplicações que utilizem faixas de energias mais altas no ultravioleta e ultravioleta próximo (LI; CHEN., 2016; QUIAN et al., 2016). Os materiais baseados em h-BN para serem utilizados em dispositivos que trabalhem em escalas de energias menores devem ter sua energia de gap reduzida. Veremos que uma das formas de diminuir a energia de gap é através da aplicação de uma tensão distensiva externa, aplicação de campo elétrico externo ou através da inclusão de defeitos.

QI, et al. estudaram os efeitos da deformação em nanofitas piezoelétricas de nitreto de boro sem defeitos e com bordas zigzag e constataram que é possível controlar a energia de gap por meio de uma tensão distensiva (QI et al., 2012). Neste mesmo trabalho, eles também investigaram os efeitos da tensão/deformação na polarização da nanofita e concluíram que a passividade da rede com átomos de hidrogênio apresenta um importante papel no estudo e compreensão da polarização (QI et al., 2012). As modificações nas propriedades eletrônicas geradas pela deformação de nanofitas de BN, foram analisadas por JIN, et al., onde verificaram que a energia de gap possuía diferentes comportamentos quando era aplicada uma deformação e que o formato das bordas, se *armchair* ou zigzag, era o responsável por tais respostas (JIN; ZHONG; JIAN-XIN., 2010). TOPSAKAL e seus colaboradores estudaram por meio de cálculos DFT (teoria do funcional da densidade) as propriedades mecânicas nas regiões elásticas e plásticas de nanofitas de BN, grafeno e siliceno, além de apresentar curvas para energia de gap e magnetização em função da deformação (TOPSAKAL; CIRACI, 2010). O estudo dos efeitos da deformação se estendem para estruturas de monocamadas de h-BN. FUJIMOTO e seus colaboradores estudaram tais efeitos nas estruturas de bandas e nas energias de gap com um diferencial que a deformação aplicada era biaxial. Eles, além de estudarem tensões distensivas, também acrescentaram compressões ao sistema (FUJIMOTO; KORETSUNE; SAITO, 2014; FUJIMOTO; SAITO, 2015).

Tão importante quanto compreender os efeitos da deformação e/ou tensão distensiva, nas propriedades eletrônicas e ópticas de nanofitas, monocamadas ou nanofolhas, é compreender as grandezas mecânicas em si, ou seja, quais são os fatores que influenciam em grandezas como módulo de Young, ponto de deformação de ruptura, região plástica e elástica que são fatores mecânicos. LE estudou a influência do tamanho e da largura nas propriedades mecânicas de nanofitas de nitreto de boro. Investigou a energia de deformação, diagramas de tensão em função da deformação e concluiu que a razão entre o comprimento e a largura da nanofita afeta significativamente as propriedades de tração em nanofitas retangulares com comprimento fixo. No entanto, quando fixou a largura desses sistemas observou que as propriedades de tração são independentes da razão entre comprimento e largura e os efeitos de tamanho são espelhados em nanofolha de BN (LE, 2014a). Nesse trabalho, ele obteve através de dinâmica molecular valores para o módulo de Young para nanofolhas de BN entre 258-263 N/m, para a tensão na direção zigzag e 250 N/m para a direção *armchair*, esses valores estão muito próximos de cálculos realizados via DFT. Quando utilizou da espessura nominal da nanofolha de 3,35 Å, o valor do módulo de Young para folha quadrada de BN ficou variando em torno de 770-800 GPa (258-268 N/m) para zigzag e para *armchair* 746 GPa (250 N/m) (LE, 2014a). Em outro trabalho, LE calculou, sistematicamente, as propriedades de tração de nanofolhas hexagonais de SiC, AlN, BN, GaN e InN, onde obteve diversos resultados, tais como: módulo de Young,

tensão e deformação de ruptura para as bordas *zigzag* e *armchair* de todos os materiais acima (LE, 2014b).

Existem algumas técnicas para a construção de nanofitas de carbono e/ou nitreto de boro. Uma delas baseia-se no corte de nanofolhas, materiais bidimensionais de nitreto de boro em finas tiras de maneira que se obtenha uma estrutura unidimensional (SRIVASTAVA; JAISWAL; TRIPATHI., 2014; ZBERECKI; SWIRKOWICZ; BARNAŚ, 2015). Uma segunda forma é mediante à abertura de nanotubos (ZBERECKI; SWIRKOWICZ; BARNAŚ, 2015). De acordo com a fabricação, pode-se obter nanofitas com bordas do tipo *zigzag* ou *armchair*, na primeira, a ligação entre boro e nitrogênio fica alternando no formato de uma onda dente de serra, de maneira que nos vértices tenham átomos alternados de boro ou nitrogênio, enquanto na segunda a borda possui à aparência de um braço de cadeira, onde cada braço seria um par de ligação B-N (LE, 2014a). Cada tipo de nanofita, *zigzag* ou *armchair*, possui propriedades físico-químicas diferentes, fazendo do formato das bordas um importante parâmetro para ser levado em consideração no desenvolvimento de novos dispositivos tecnológicos baseados em nanofitas (JIN; ZHONG; JIAN-XIN., 2010) e na análise do comportamento de propriedades a serem estudadas.

Os materiais nanoestruturados são sintetizados de muitas maneiras e através de diversas técnicas. Citaremos algumas dessas técnicas de crescimento: MBE (epitaxia de feixe molecular), CVD (deposição de vapor químico), MOCVD (deposição química de vapor metal-orgânica), LPCVD (fluxo molecular por deposição química por vapor), MCVD (deposição de vapor químico metal orgânico), deposição por feixe iônico, esfoliação, entre outras (ARYA; D'AMICO, 1988; ZHOU et al., 2008; AHMED et al., 2017; HURD et al., 1989; KITTEL, 1971). Entre elas, destacamos as técnicas, MBE e MOCVD, pois, são muito versáteis e permitem que cristais sejam depositados em um substrato, uma camada por vez, com bastante precisão (KITTEL, 1971).

Contudo, no processo de fabricação e processamento de materiais bidimensionais, o aparecimento de defeitos é quase que inevitável. Onde se destacam os defeitos mais comuns, vacância simples, vacância dupla e defeito 5775 também chamado de Stone-Wales (LIANG et al., 2018; CHEN et al., 2007; RAMAZANI; EBRAHIMI, 2016). Porém, há outros tipos defeitos, como 4|8 (um par de quadrado-octógono), limites de grãos em duas dimensões, defeitos lineares, entre outros. CRETU, et al. mostraram pela primeira vez, usando microscopia de transmissão de elétrons de alta resolução, a formação e a dinâmica de defeitos (4|8) em h-BN (CRETU; LIN; SUENAGA., 2014). LI, et al. obtiveram evidências para a construção das bordas dos grãos de h-BN crescidos em Cu (1,1,1) através da utilização de microscopia de tunelamento por varredura (STM) e espectroscopia de tunelamento por varredura (STS). Eles constataram que as bordas eram formadas por pares de defeitos (4|8), par quadrado-octógono, e (5|7) par

pentágono-heptágono (LI et al., 2015).

CAMACHO-MOJICA, et al. demonstraram, teoricamente, via DFT, que a energia de gap tinha seu valor reduzido quando eram introduzidos defeitos ELD (defeitos lineares expandidos) do tipo 4|8 em estruturas *honeycomb* de BN, GaN (nitreto de gálio) e AlN (nitreto de alumínio) (CAMACHO-MOJICA; LÓPEZ-URÍAS., 2016). CHEN, et al. demonstraram que defeitos pontuais são responsáveis pela melhora da reatividade do oxigênio em nanotubos de nitreto de boro, isso confirma experimentalmente, que nanotubos de nitreto de boro com estrutura cilíndrica perfeita têm uma forte resistência à oxidação. Logo, o defeito pontual em nanotubos de BN possui um importante papel de diminuir a resistência à oxidação, bem como diminuir a energia de gap (CHEN et al., 2007). TABARRAEI estudou a condutividade térmica em nanofitas de h-BN sem defeitos, monovalências e defeitos Stone-Wales. Eles concluíram que os defeitos causam significativa redução na condutividade térmica (TABARRAEI, 2015).

O surgimento de defeitos induz modificações nas propriedades eletrônicas, magnéticas, ópticas e estruturais (CHANDRIMA; BIKASH; PRANAB, 2017; AZADI; MORADIAN; SHAFEE, 2010; WANG et al., 2018). WU, et al. observaram que os defeitos em nanotubos de nitreto de boro tem um importante papel na dissociação de moléculas de hidrogênio, já que reduz a barreira de dissociação (WU; YANG, 2006). Os defeitos também foram estudados em outros materiais como grafeno, arsênio e fósforo preto. XIE, et al. concluíram que o tipo do defeito na borda e o tipo de borda são importantes fatores que determinam as características da curva I-V (corrente em função da diferença de potencial) em nanofitas de fosforeno (XIE et al., 2017).

Observamos que os defeitos causam diversas modificações nas propriedades físico-químicas em diversos materiais nanoestruturados e que apresentam diversas configurações. Logo, eles são fatores importantes a serem considerados no momento do desenvolvimento de novas tecnologias e/ou na melhoria de propriedades já existentes.

LAHIRI, et al. obtiveram a primeira realização experimental do defeito 558 (formado por um octógono e dois pentágonos) unidimensional em grafeno (LAHIRI et al., 2010). Esse tipo de defeito é constituído por anéis pentagonais e octogonais de carbono. Eles são formados por duas folhas de grafeno que são transladadas uma em relação a outra e unidas ao longo de um defeito linear comum (LAHIRI et al., 2010). Depois desta realização em grafeno, esse tipo de defeito, foi estendido para outros materiais isomorfos, por exemplo, o nitreto de boro hexagonal. Até agora, esse tipo de defeito não foi detectado em h-BN, porém, essa possibilidade existe, haja vista que os materiais de nitreto de boro hexagonais apresentam a mesma forma do grafeno e algumas características em comum.

Neste trabalho, estudamos as propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas de nanofitas de nitreto de boro hexagonal h-BN com defeito 558-LD com bordas zigzag. Destacamos a influência dos defeitos 558-LD nas propriedades mecânicas das nanofitas de h-BN através do

módulo de Young, onde obtivemos um interessante resultado, onde, devido ao defeito 558-LD o módulo de Young no sistema com defeito era ligeiramente maior do que em sistemas sem defeito (SANTOS; AZEVEDO, 2020). Estudamos o comportamento das densidades totais de estados em função do aumento da tensão e da inclusão dos defeitos. Enquanto, para as propriedades eletrônicas, observamos que a energia de gap diminui com a inclusão do defeito 558-LD e que uma forma eficaz para controlar suavemente tal energia, é através de aplicação de tensão distensiva. Em relação as propriedades ópticas, verificou-se que os defeitos fazem surgir um pico nas propriedades ópticas na escala de energia do espectro visível.

Os cálculos foram realizados, através de primeiros princípios, utilizamos da teoria padrão do funcional da densidade (DFT) por meio do programa SIESTA (Iniciativa Espanhola para Simulações Eletrônicas com Muitos Átomos) (SOLER et al., 2002; JUNQUERA et al., 2001; SÁNCHEZ-PORTAL; ORDEJÓN; CANADELL, 2004). A interação entre os íons e os elétrons de valência são calculados pelo emprego do pseudopotencial de norma conservada de Troullier-Martins na forma fatorizada de Kleinman-Bylander (TROULLIER; MARTINS, 1991; KLEINMAN; BYLANDER, 1982). A energia de troca-correlação é calculada por meio da aproximação do gradiente generalizado (GGA) na parametrização de Perdew-Burke-Ernzerhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996, 1997). Como base, empregamos os orbitais atômicos duplo zeta  $\zeta$  mais os orbitais de polarização. As propriedades optoeletrônicas foram calculadas através de programas auxiliares que pertencem a pacotes do próprio SIESTA (SOLER et al., 2002; JUNQUERA et al., 2001). Esses pacotes empregam aproximações lineares de primeira ordem no cálculo das propriedades ópticas. Para a elaboração dos gráficos e visualizações de estruturas foram empregados diversos programas, entre os quais: Xcrysden, Qtiplot, Jmol, Xmakemol e GNUPlot. Onde todos os softwares são de livre acesso e sem restrições em sua utilização.

Este trabalho está dividido em seis capítulos, apêndices e anexos. No capítulo 1 fornecemos uma detalhada, porém rápida, contextualização dos tipos de defeitos existentes, o papel desses defeitos nas propriedades físico-químicas de nanofitas, nanotubos, etc. Quais os tipos de classificações dos materiais nanoestruturados. Qual é o motivo de trabalhar com tensão externa distensiva nessas nanoestruturas, quais são as formas de cristalização do nitreto de boro e quais suas características básicas, quanto a eletronegatividade e hibridações. Além da contextualização dos estudos das propriedades mecânicas em nanoestruturas baseadas em nitreto de boro e do papel da deformação/tensão nas modificações de suas propriedades.

Avançamos para o capítulo 2, onde são estudados todos os conceitos utilizados no decorrer da tese, referentes as três áreas de pesquisa, tais como: propriedades mecânicas, propriedades eletrônicas e propriedades ópticas. Tentamos detalhar, cada grande área estudada, porém, os conteúdos são muito extensos. Porém, a teoria básica para a compreensão dos temas abordados na tese foi apresentada. Já no capítulo 3, iniciamos uma parte mais técnica da tese, onde estu-

damos a teoria essencial utilizada em todos os cálculos utilizados na mesma, além de materiais extras nos apêndices e anexos sobre o assunto. Também no capítulo 3, foi dedicado uma seção para discutir os pontos mais sensíveis da teoria, quais seus limites e em que contexto ela pode ser utilizada com um grau de necessário de exatidão para a área.

O capítulo 4 foi dedicado ao software que utilizamos para realizar os nossos cálculos, algumas características computacionais foram colocadas nesse capítulo, o objetivo do capítulo é apresentar as funcionalidades do programa, quais as propriedades físico-químicas podem ser calculadas pelo programa. Além, de discutir assuntos essenciais para uma correta obtenção de resultados, tais como: bases e funcionais de troca-correlação e algumas parametrizações utilizadas. Não existe nenhuma pretensão que esse capítulo seja utilizado como algum tipo de manual. O único objetivo dele é mostrar alguns parâmetros que foram utilizados durante o período do doutoramento e que são descritos nas metodologias dos artigos.

No capítulo 5, mostraremos os mais importantes resultados obtidos durante o período da tese. Os resultados foram divididos em três partes, propriedades mecânicas, eletrônicas e/ou ópticas. No capítulo 6, apresentaremos as principais conclusões do trabalho. No final da tese, há apêndices e anexos, cujo objetivo é auxiliar na compreensão de partes do texto que não ficaram claras e/ou acrescentar alguns conteúdos que não precisariam estar descritos no corpo principal do texto.

No próximo capítulo, iniciaremos o estudo dos conceitos físicos básicos que foram utilizados neste trabalho.

# Capítulo 2

## FUNDAMENTOS

---

---

### 2.1 Propriedades Mecânicas

Desde Galileo-Galilei (século XVII), os cientistas se preocupavam com a capacidade dos materiais em suportar cargas ou forças externas, esse comportamento mecânico reflete a relação entre a resposta, neste caso a deformação e as cargas ou forças externas aplicadas (HIBBELER, 2010; HIGDON et al., 1981; CALLISTER; RETHWISCH, 2016). Conhecer essas características é de extrema importância para aplicações desses materiais em projetos de engenharia (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Na próxima seção, iniciaremos o estudo das propriedades mecânicas através de uma variável muito importante conhecida como deformação.

#### 2.1.1 Deformação

A figura (2.1) mostra duas situações diferentes. Em (a) os eixos coordenados não estão deformados, entretanto em (b), notamos mudanças nos eixos que ocorrem no comprimento e/ou direção (KITTEL, 1971).

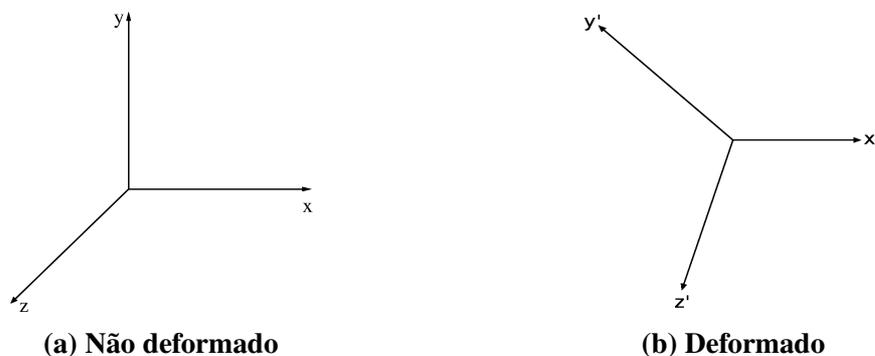


Figura 2.1: Eixos coordenados

Os novos eixos (deformados)  $\vec{x}'$ ,  $\vec{y}'$  e  $\vec{z}'$  são escritos em termos dos eixos antigos:

$$\vec{x}' = (1 + \varepsilon_{xx})\hat{x} + \varepsilon_{xy}\hat{y} + \varepsilon_{xz}\hat{z}, \quad (2.1)$$

$$\vec{y}' = \varepsilon_{yx}\hat{x} + (1 + \varepsilon_{yy})\hat{y} + \varepsilon_{yz}\hat{z}, \quad (2.2)$$

$$\vec{z}' = \varepsilon_{zx}\hat{x} + \varepsilon_{zy}\hat{y} + (1 + \varepsilon_{zz})\hat{z}, \quad (2.3)$$

onde  $\varepsilon_{ij}$  ( $i, j = x, y, z$ ) são as deformações. Os eixos originais (não deformados) possuem comprimentos unitários e são perpendiculares entre si, contudo, a deformação distorce os novos eixos na orientação e no comprimento. Logo, calculamos o produto interno do eixo  $\vec{x}'$ , dada pela equação (2.1), com ele mesmo,

$$\vec{x}' \cdot \vec{x}' = [(1 + \varepsilon_{xx})\hat{x} + \varepsilon_{xy}\hat{y} + \varepsilon_{xz}\hat{z}] \cdot [(1 + \varepsilon_{xx})\hat{x} + \varepsilon_{xy}\hat{y} + \varepsilon_{xz}\hat{z}] \quad (2.4)$$

$$\vec{x}' \cdot \vec{x}' = (1 + \varepsilon_{xx})(1 + \varepsilon_{xx}) + (\varepsilon_{xy})(\varepsilon_{xy}) + (\varepsilon_{xz})(\varepsilon_{xz})$$

$$\vec{x}' \cdot \vec{x}' = 1 + 2\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{xz}^2. \quad (2.5)$$

Nos cálculos, estudaremos o caso para pequenas deformações de  $\varepsilon_{ij}$  onde não levaremos em consideração valores para  $\varepsilon_{ij}$  de segunda ordem ou superiores apenas de primeira ordem (KITTEL, 1971). A seguir, iremos analisar o efeito da deformação sobre um átomo, que originalmente estava em algum ponto  $(x, y, z)$  do sistema de coordenada não deformado.

A origem do sistema é definido em algum outro átomo e a deformação é uniforme. Assim, a nova posição do ponto no sistema de eixos deformados será  $\vec{r}' = x\vec{x}' + y\vec{y}' + z\vec{z}'$ .

$$\vec{r} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}, \quad (2.6)$$

$$\vec{r}' = x\vec{x}' + y\vec{y}' + z\vec{z}'. \quad (2.7)$$

Dessa maneira, podemos calcular o vetor deslocamento  $\vec{R}$ ,

$$\vec{R} = \vec{r}' - \vec{r}, \quad (2.8)$$

$$\vec{R} = (x\vec{x}' + y\vec{y}' + z\vec{z}') - (x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}), \quad (2.9)$$

$$\vec{R} = \left\{ x[(1 + \varepsilon_{xx})\hat{x} + \varepsilon_{xy}\hat{y} + \varepsilon_{xz}\hat{z}] + y[\varepsilon_{yx}\hat{x} + (1 + \varepsilon_{yy})\hat{y} + \varepsilon_{yz}\hat{z}] + z[\varepsilon_{zx}\hat{x} + \varepsilon_{zy}\hat{y} + (1 + \varepsilon_{zz})\hat{z}] \right\} - \left\{ x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z} \right\}. \quad (2.10)$$

Depois de alguma álgebra, obtemos:

$$\vec{R} = (x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{yx} + z\varepsilon_{zx})\hat{x} + (x\varepsilon_{xy} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{zy})\hat{y} + (x\varepsilon_{xz} + y\varepsilon_{yz} + z\varepsilon_{zz})\hat{z}. \quad (2.11)$$

Podemos definir, novas variáveis  $u$ ,  $v$  e  $w$ , onde,

$$u(\vec{r}) = x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{yx} + z\varepsilon_{zx}, \quad (2.12)$$

$$v(\vec{r}) = x\varepsilon_{xy} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{zy}, \quad (2.13)$$

$$w(\vec{r}) = x\varepsilon_{xz} + y\varepsilon_{yz} + z\varepsilon_{zz}. \quad (2.14)$$

Substituindo as equações, (2.12)-(2.14) na equação (2.11), encontramos,

$$\vec{R}(\vec{r}) = u(\vec{r})\hat{x} + v(\vec{r})\hat{y} + w(\vec{r})\hat{z}. \quad (2.15)$$

Definimos:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} = e_{xx}, \quad (2.16)$$

$$\varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} = e_{yy}, \quad (2.17)$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} = e_{zz}, \quad (2.18)$$

onde  $e_{ij}$  ( $i,j=x,y,z$ ) são as componentes do tensor deformação.

Seja,

$$\vec{x}' \cdot \vec{y}' = \left[ (1 + \varepsilon_{xx})\hat{x} + \varepsilon_{xy}\hat{y} + \varepsilon_{xz}\hat{z} \right] \cdot \left[ \varepsilon_{yx}\hat{x} + (1 + \varepsilon_{yy})\hat{y} + \varepsilon_{yz}\hat{z} \right] \quad (2.19)$$

$$\vec{x}' \cdot \vec{y}' = (1 + \varepsilon_{xx})\varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy}(1 + \varepsilon_{yy}) + \varepsilon_{xz}\varepsilon_{yz} \quad (2.20)$$

$$\vec{x}' \cdot \vec{y}' = \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy} + \varepsilon_{xx}\varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy}\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{xz}\varepsilon_{yz}. \quad (2.21)$$

Os coeficientes  $\varepsilon_{ij}$  ( $i,j=x,y,z$ ) são encontrados através da equação (2.11), assim,

$$\vec{x}' \cdot \vec{y}' = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} + \left( \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \left( \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \left( \frac{\partial w}{\partial x} \frac{\partial w}{\partial y} \right). \quad (2.22)$$

Deformações de segunda ordem e superiores não serão levadas em consideração (KITTEL, 1971). Logo,

$$\vec{x}' \cdot \vec{y}' \cong \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \equiv e_{xy}. \quad (2.23)$$

Também calcularemos o produto interno entre  $\vec{y}'$  e  $\vec{z}'$ . Seguindo os mesmos procedimentos anteriores,

$$\vec{y}' \cdot \vec{z}' = [\varepsilon_{yx}\hat{x} + (1 + \varepsilon_{yy})\hat{y} + \varepsilon_{yz}\hat{z}] \cdot [\varepsilon_{zx}\hat{x} + \varepsilon_{zy}\hat{y} + (1 + \varepsilon_{zz})\hat{z}] \quad (2.24)$$

$$\vec{y}' \cdot \vec{z}' = \varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz} + \varepsilon_{yx}\varepsilon_{zx} + \varepsilon_{yy}\varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz}\varepsilon_{zz} \quad (2.25)$$

$$\vec{y}' \cdot \vec{z}' = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} + \left( \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \left( \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial z} \right) + \left( \frac{\partial w}{\partial y} \frac{\partial w}{\partial z} \right). \quad (2.26)$$

Contribuições de segunda ordem nas derivas não são levadas em consideração, temos,

$$\vec{y}' \cdot \vec{z}' \cong \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \equiv e_{yz}. \quad (2.27)$$

Finalmente, calcularemos o produto interno entre  $\vec{z}'$  e  $\vec{x}'$ ,

$$\vec{z}' \cdot \vec{x}' = [\varepsilon_{zx}\hat{x} + \varepsilon_{zy}\hat{y} + (1 + \varepsilon_{zz})\hat{z}] \cdot [(1 + \varepsilon_{xx})\hat{x} + \varepsilon_{xy}\hat{y} + \varepsilon_{xz}\hat{z}] \quad (2.28)$$

$$\vec{z}' \cdot \vec{x}' = \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz} + \varepsilon_{zx}\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zy}\varepsilon_{xy} + \varepsilon_{zz}\varepsilon_{xz} \quad (2.29)$$

$$\vec{z}' \cdot \vec{x}' = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} + \left( \frac{\partial u}{\partial z} \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \left( \frac{\partial v}{\partial z} \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \left( \frac{\partial w}{\partial z} \frac{\partial w}{\partial x} \right). \quad (2.30)$$

Dessa forma, concluímos,

$$\vec{z}' \cdot \vec{x}' \cong \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \equiv e_{zx}. \quad (2.31)$$

Portanto, escrevemos o tensor strain (deformação) na forma matricial

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} e_{xx} & e_{xy} & e_{xz} \\ e_{yx} & e_{yy} & e_{yz} \\ e_{zx} & e_{zy} & e_{zz} \end{pmatrix}, \quad (2.32)$$

onde as componentes do tensor de deformação  $e_{ij}$  são dadas pelas equações, abaixo:

$$e_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad (2.33)$$

$$e_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad (2.34)$$

$$e_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z}, \quad (2.35)$$

$$e_{xy} \cong \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}, \quad (2.36)$$

$$e_{yz} \cong \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}, \quad (2.37)$$

$$e_{zx} \cong \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}. \quad (2.38)$$

O tensor de deformação é simétrico, ou seja,  $e_{ij} = e_{ji}$ . Da condição de simetria, temos,

$$e_{xz} = e_{zx}, \quad e_{yx} = e_{xy}, \quad e_{zy} = e_{yz}. \quad (2.39)$$

Logo, o tensor de deformação, de nove componentes, pode ser escrito em função de seis componentes. Dessa forma, o mesmo fica completamente definido (KITTEL, 1971).

Outra importante grandeza que podemos calcular é a dilatação  $\delta'$  que está relacionada a fração do aumento do volume em sólidos ou cristais

$$\delta' = \frac{\delta V}{V} = \frac{V' - V}{V}, \quad (2.40)$$

onde  $V'$  é o volume do sólido ou cristal na presença da deformação e  $V$  é o volume sem deformação. O volume de qualquer sólido pode ser escrito da seguinte maneira

$$V = \vec{x} \cdot (\vec{y} \times \vec{z}) = \det |\vec{x} \cdot (\vec{y} \times \vec{z})|. \quad (2.41)$$

Assim, podemos escrever o volume para o sistema deformado

$$V' = \vec{x}' \cdot (\vec{y}' \times \vec{z}'). \quad (2.42)$$

De outra maneira

$$V' = \begin{vmatrix} 1 + \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yz} & 1 + \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & 1 + \epsilon_{zz} \end{vmatrix}, \quad (2.43)$$

calculando o determinante acima, através da regra de Sarrus temos

$$V' = (1 + \varepsilon_{xx})(1 + \varepsilon_{yy})(1 + \varepsilon_{zz}) + \varepsilon_{xy}\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz}\varepsilon_{yx}\varepsilon_{zy} - \varepsilon_{xz}(1 + \varepsilon_{yy})\varepsilon_{zx} + \\ -(1 + \varepsilon_{xx})\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zy} - (1 + \varepsilon_{zz})(\varepsilon_{yx}\varepsilon_{xy}). \quad (2.44)$$

Depois de alguma manipulação algébrica encontramos

$$V' = 1 + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} + \varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{xx}\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{xy}\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz}\varepsilon_{yx}\varepsilon_{zy} + \\ - \varepsilon_{xz}\varepsilon_{zx} - \varepsilon_{xz}\varepsilon_{yy}\varepsilon_{zx} - \varepsilon_{yz}\varepsilon_{zy} - \varepsilon_{xx}\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zy} - \varepsilon_{yx}\varepsilon_{xy} - \varepsilon_{zz}\varepsilon_{yx}\varepsilon_{xy}. \quad (2.45)$$

Para deformações de primeira ordem, o volume deformado, vale:

$$V' = 1 + \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}, \quad (2.46)$$

$$V' \cong 1 + e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}. \quad (2.47)$$

O volume para o sólido não deformado é a própria determinante da matriz unitária, fazendo  $\varepsilon_{ij} = 0$ .

$$V = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 1. \quad (2.48)$$

Agora, podemos calcular a dilatação do sistema.

$$\delta' = \frac{\delta V}{V} = \frac{V' - V}{V} = \frac{1 + e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} - 1}{1} \quad (2.49)$$

$$\delta' = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}. \quad (2.50)$$

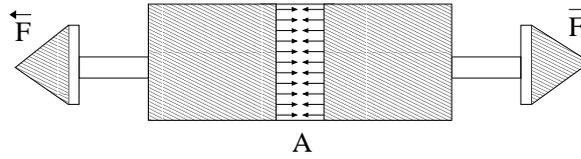
A equação acima é conhecida como dilatação. Observa-se que a dilatação pode ser escrita como o traço da matriz deformação (KITTEL, 1971).

Na próxima seção, estudaremos a tensão que é uma importante grandeza estudada na engenharia.

## 2.1.2 Tensão

Na seção anterior, estudamos a deformação em cristais e/ou sólidos, sem nos preocuparmos em saber qual a origem de tais deformações. Contudo, nesta seção, iremos investigar os responsáveis por tais modificações. Sua causa está associada no sólido ou cristal à aplicação de alguma força ou tensão.

Quando uma estrutura está sujeita à aplicação de carga externa, ver a figura (2.2), forças internas são induzidas dentro do corpo, região A. Na formulação da mecânica do contínuo estas forças são distribuídas continuamente dentro do material (SADD, 2005).



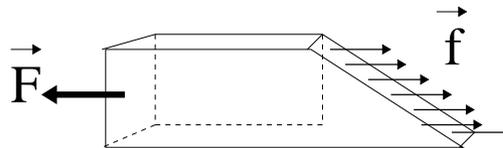
**Figura 2.2: Representação esquemática. Forças internas induzidas pela aplicação de forças externas  $\vec{F}$ . A região A destaca essas forças no interior do objeto.**

Para um melhor estudo, estas forças podem ser divididas em forças: superficiais e corporais (também chamada força de corpo). A primeira sempre atua em uma superfície e resultam do contato físico com outros corpos. Enquanto as forças de corpos são proporcionais a massa do corpo e reagem com um agente fora do corpo.

A densidade de força de corpo (força por unidade de volume) pode ser definida como  $\vec{f}(\vec{x})$ . Já que a força de corpo resultante total é escrita como a integral da densidade de força de corpo sobre todo o volume do corpo. A equação (2.51) mostra essa natureza

$$\vec{F}_R = \int \int \int_v \vec{f}(\vec{x}) dV. \quad (2.51)$$

Agora, devemos trabalhar na obtenção de uma equação que expressa a força resultante atuante na superfície de um corpo gerada por uma força externa  $\vec{F}$ . Para esse fim, devemos investigar a figura (2.3), onde foi realizado um corte transversal de uma barra (SADD, 2005).



**Figura 2.3: Corte transversal em um corpo, onde observamos a atuação das forças superficiais  $\vec{f}$ .**

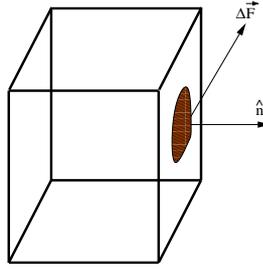
onde notamos a ação das forças internas  $\vec{f}$  atuando na superfície do corpo. Assim, definimos uma função densidade de força superficial (força por unidade de área)  $\vec{T}^n(\vec{x})$ .

Para calcular a força resultante superficial total, integramos em toda superfície a função densidade de força superficial que também é chamada de vetor de tração ou tensão (SADD, 2005). A equação (2.52) expressa tal ideia

$$\vec{F}_S = \int \int_S \vec{T}^n(\vec{x}) dS. \quad (2.52)$$

A figura (2.4) mostra um sólido no formato cúbico. Objetivamos estudar as forças internas induzidas no sólido pela atuação de forças externas, para isso, imagine uma pequena região, em

destaque na figura (2.4), com uma pequena área  $\Delta A$  e vetor unitário normal  $\hat{n}$  a essa região.



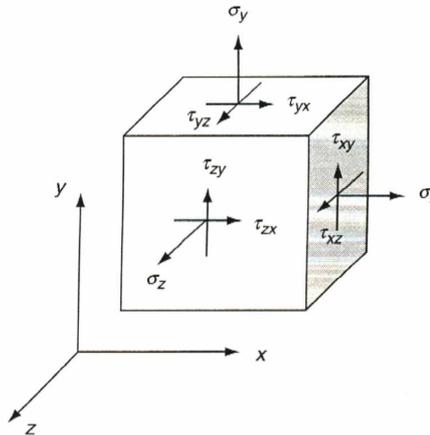
**Figura 2.4:** Sólido esquemático no formato cúbico.

A resultante das forças superficiais atuando em  $\Delta A$  é definida por  $\Delta \vec{F}$ . A tensão ou vetor de tração é definida por (SADD, 2005),

$$\vec{T}^{\vec{n}}(\vec{x}, \vec{n}) = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta \vec{F}}{\Delta A}, \quad (2.53)$$

onde chamamos a atenção que a tensão depende da localização espacial e do vetor normal unitário a superfície de estudo. Dessa forma, em um mesmo ponto, a tensão pode adquirir valores diferentes dependendo da orientação da superfície normal.

Imaginemos um sistema de coordenadas, onde os vetores normais unitários coincidam com a direção positiva dos eixos das coordenadas cartesianas. Como pode ser visto na figura (2.5), abaixo (SADD, 2005).



**Figura 2.5:** Componentes do tensor tensão  $\sigma$ .

As equações (2.54-2.56) abaixo, descrevem o vetor tração ou tensão em cada face do cubo,

$$\vec{T}^{\vec{n}}(\vec{x}, \vec{n} = \hat{e}_1) = \sigma_{xx}\hat{e}_1 + \sigma_{xy}\hat{e}_2 + \sigma_{xz}\hat{e}_3, \quad (2.54)$$

$$\vec{T}^{\vec{n}}(\vec{x}, \vec{n} = \hat{e}_2) = \sigma_{yx}\hat{e}_1 + \sigma_{yy}\hat{e}_2 + \sigma_{yz}\hat{e}_3, \quad (2.55)$$

$$\vec{T}^{\vec{n}}(\vec{x}, \vec{n} = \hat{e}_3) = \sigma_{zx}\hat{e}_1 + \sigma_{zy}\hat{e}_2 + \sigma_{zz}\hat{e}_3, \quad (2.56)$$

onde  $\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3$  são vetores unitários ao longo de cada coordenada cartesiana. Enquanto os termos  $\{\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy}, \sigma_{xz}, \sigma_{yx}, \sigma_{yz}, \sigma_{zx}, \sigma_{zy}\}$  são as componentes do tensor tensão. Elas se dividem em duas categorias: as componentes normais e as componentes de cisalhamento. Os termos  $\{\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}\}$  são conhecidos como termos de tensão normal, enquanto os termos  $\{\sigma_{xy}, \sigma_{xz}, \sigma_{yx}, \sigma_{yz}, \sigma_{zx}, \sigma_{zy}\}$  são chamados de termos de cisalhamento (SADD, 2005).

As componentes do tensor tensão podem ser escritas na forma de matriz, como segue

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}. \quad (2.57)$$

Na próxima seção, iremos estudar a lei de Hooke.

### 2.1.3 Lei de Hooke

A lei de Hooke generalizada pode ser escrita como (NYE, 2006):

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl}, \quad (2.58)$$

onde  $s_{ijkl}$  são as constantes de conformidade do cristal para  $i, j, k, l = 1, 2, 3$ . A equação acima representa nove equações cada uma com nove termos, totalizando 81 coeficientes  $s_{ijkl}$ . A lei de Hooke é mais conhecida em sua forma alternativa, quando a tensão  $\sigma_{ij}$  é expressa em termos da deformação  $\varepsilon_{kl}$ , abaixo.

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\varepsilon_{kl}, \quad (2.59)$$

onde  $c_{ijkl}$  tem 81 constantes de rigidez do cristal.

Um significado físico das  $s_{ijkl}$  pode ser compreendido imaginando o cristal sujeito a várias condições simples de tensão. A tensão  $\sigma_{ij}$  é sempre simétrica, mesmo quando no corpo exista a presença de torques. Imagine, uma tensão de cisalhamento ao redor do eixo z, assim,  $\sigma_{12}$  e  $\sigma_{21}$  estarão presentes. Logo,

$$\varepsilon_{11} = s_{1112}\sigma_{12} + s_{1121}\sigma_{21} = (s_{1112} + s_{1121})\sigma_{12}, \quad (2.60)$$

onde  $s_{1112}$  e  $s_{1121}$  sempre ocorrem juntos. Dessa maneira, para evitar uma constante arbitrária, afirmamos que as duas constantes são iguais,

$$s_{ijkl} = s_{ijlk}. \quad (2.61)$$

Imagine que uma tensão uniaxial está sendo aplicada paralela ao eixo  $z$  e que as componentes da deformação são fornecidas, portanto, podemos escrever o tensor de deformação como

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 s_{ijkl} \sigma_{kl}. \quad (2.62)$$

Para  $i, j = 1$ ,

$$\varepsilon_{11} = s_{1111} \sigma_{11} + s_{1112} \sigma_{12} + s_{1113} \sigma_{13} + s_{1121} \sigma_{21} + s_{1122} \sigma_{22} + s_{1123} \sigma_{23} + \quad (2.63)$$

$$+ s_{1131} \sigma_{31} + s_{1132} \sigma_{32} + s_{1133} \sigma_{33}. \quad (2.64)$$

Porém, a tensão uniaxial é paralela ao eixo  $z$ , logo  $\sigma_{ij} = 0$ , com exceção de  $\sigma_{33}$ . Temos,

$$\varepsilon_{11} = s_{1133} \sigma_{33}. \quad (2.65)$$

Seguindo o mesmo princípio, para  $i, j = 2$ ,

$$\varepsilon_{22} = s_{2233} \sigma_{33}, \quad (2.66)$$

Para  $i = 1$  e  $j = 2$ ,

$$\varepsilon_{12} = s_{1211} \sigma_{11} + s_{1212} \sigma_{12} + s_{1213} \sigma_{13} + s_{1221} \sigma_{21} + s_{1222} \sigma_{22} + s_{1223} \sigma_{23} + \quad (2.67)$$

$$+ s_{1231} \sigma_{31} + s_{1232} \sigma_{32} + s_{1233} \sigma_{33}. \quad (2.68)$$

Temos da mesma forma que  $\sigma_{ij} = 0$  como exceção de  $\sigma_{33}$ ,

$$\varepsilon_{12} = s_{1233} \sigma_{33}, \quad (2.69)$$

$$\varepsilon_{21} = s_{2133} \sigma_{33}. \quad (2.70)$$

Todavia, as componentes do tensor de deformação são simétricos  $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$ . Logo,

$$s_{1233} = s_{2133}. \quad (2.71)$$

Em geral,

$$s_{ijkl} = s_{jikl}. \quad (2.72)$$

Fazendo uso das condições (2.61) e (2.72), podemos diminuir de 81 componentes do tensor  $s_{ijkl}$  para apenas 36 componentes independentes. De forma equivalente, podemos investigar os coeficientes de rigidez  $c_{ijkl}$  e encontrar condições similares, tais como

$$c_{ijkl} = c_{ijlk}, \quad (2.73)$$

$$c_{ijkl} = c_{jikl}. \quad (2.74)$$

Reduzindo de 81 componentes para 36 para o coeficiente de rigidez.

### 2.1.3.1 Notação matricial

O coeficiente de conformidade  $s_{ijkl}$  e de rigidez  $c_{ijkl}$  são simétricos nos primeiros dois e nos dois últimos índices, assim, faz-se possível usar a notação de matriz. Nesta notação, há uma renomeação de índices nos respectivos tensores. Na notação de tensor há quatro índices  $i, j, k$  e  $l$  que assume valores de 1 até 3. Enquanto, na notação de matriz existem apenas dois índices  $m$  e  $n$  que varrem agora de 1 até 6. Para utilizar essa mudança de índices devemos seguir o esquema abaixo.

Notação de tensor	Notação de matriz
11	1
22	2
33	3
23,32	4
31,13	5
12,21	6

**Tabela 2.1: Mudança tensor-matriz (NYE, 2006).**

Além disso, fatores  $2's$  e  $4's$  são introduzidos.

$s_{ijkl} = s_{mn}$  quando  $m$  e  $n$  são 1, 2, ou 3.

$2s_{ijkl} = s_{mn}$  quando ou  $m$  ou  $n$  são 4, 5 ou 6.

$4s_{ijkl} = s_{mn}$  quando ambos  $m$  e  $n$  são 4, 5 ou 6.

Assim,

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{31} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix}. \quad (2.75)$$

Com a mudança de índice, teremos

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix}. \quad (2.76)$$

Da mesma maneira para a representação do tensor deformação,

$$[\varepsilon_{ij}] = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}. \quad (2.77)$$

Com a modificação dos índices, temos

$$[\varepsilon_{ij}] = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}. \quad (2.78)$$

Com isso,  $\varepsilon_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl}$  pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\varepsilon_i = s_{ij}\sigma_j, \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6). \quad (2.79)$$

Para os  $c_{ijkl}$  não existe a necessidade dos fatores 2's e/ou 4's. Logo,

$$c_{ijkl} = c_{mn}, \quad (2.80)$$

onde  $i, j, k, l = 1, 2, 3$  e  $m, n = 1, \dots, 6$ . Assim,

$$\sigma_i = c_{ij}\varepsilon_j, \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6). \quad (2.81)$$

Mesmo possuindo dois índices,  $c_{ij}$  e  $s_{ij}$  não são componentes, e assim, não se transformam como componentes de um tensor de segunda ordem.

Na próxima seção, estudaremos a energia de deformação seu conceito será importante para a determinação do módulo de Young.

### 2.1.3.2 Energia de deformação

Consideremos um cristal não deformado na forma de um cubo unitário quando o mesmo está sujeito a uma pequena deformação homogênea com componentes  $\varepsilon_i$ . Agora, deixe todas as componentes da deformação ser mudadas de  $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$ . O trabalho realizado pelas componentes da tensão  $\sigma_i$  atuando em cada face do cubo é mostrada abaixo (NYE, 2006),

$$dW = \sigma_i d\varepsilon_i, \quad (i = 1, 2, 3, \dots, 6). \quad (2.82)$$

Em notação tensorial,

$$dW = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}, \quad (i, j = 1, 2, 3). \quad (2.83)$$

Queremos provar que  $(c_{ij})$  é simétrica. Já que  $c_{ij}$  é a matriz que conecta deformação com tensão. Observamos

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\epsilon_{kl}, \quad (2.84)$$

enquanto, na notação matricial,

$$\sigma_i = c_{ij}\epsilon_j. \quad (2.85)$$

Admitimos que o processo seja isotérmico e reversível, o trabalho realizado é igual ao aumento da energia livre  $d\Gamma$ . Seja,

$$d\Gamma = dW = \sigma_i d\epsilon_i. \quad (2.86)$$

Utilizando a equação (2.85), podemos escrever a equação acima,

$$d\Gamma = dW = \sigma_i d\epsilon_i = c_{ij}\epsilon_j d\epsilon_i. \quad (2.87)$$

Logo,

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \epsilon_i} = c_{ij}\epsilon_j. \quad (2.88)$$

Derivando os dois lados da equação acima em função de  $\epsilon_j$ , temos

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial \epsilon_i} \right) = c_{ij}. \quad (2.89)$$

Contudo, devemos nos lembrar que  $\Gamma$  é uma função apenas do estado do corpo, especificado pelas componentes da deformação. A ordem da diferencial comuta e o lado esquerdo da equação é simétrica com respeito a  $i$  e  $j$

$$c_{ij} = c_{ji}, \quad s_{ij} = s_{ji}. \quad (2.90)$$

Podemos integrar a equação (2.87) e encontrar o trabalho necessário para produzir uma deformação  $\epsilon_i$ , também chamada de energia de deformação (NYE, 2006),

$$\Gamma = \frac{1}{2}c_{ij}\epsilon_i\epsilon_j. \quad (2.91)$$

A simetria das matrizes (2.90) implica na redução ainda maior do número de constantes de rigidez elásticas, onde foram reduzidos de 36 para 21 constantes independentes.

Além das características de simetrias que restringem o número de componentes independentes das matrizes  $c_{ij}$  e  $s_{ij}$ , existem outras restrições que serão mostradas a seguir.

A equação (2.91) descreve a energia de deformação de um cristal, que deve ser positiva, caso contrário o cristal é instável (NYE, 2006), ou seja, para qualquer valor real de  $\epsilon_{ij}$ , a energia

é positiva com exceção das deformações nulas, onde não há energia de deformação associada. Este fato resulta restrições para  $s_{ij}$  e  $c_{ij}$  (NYE, 2006).

Para um cristal hexagonal estas restrições em  $c_{ij}$  serão:

$$c_{44} > 0, c_{11} > |c_{12}| \text{ e } (c_{11} + c_{12})(c_{33}) > 2c_{13}^2$$

Para um cristal cúbico as restrições em  $c_{ij}$  serão:

$$c_{44} > 0, c_{11} > |c_{12}| \text{ e } c_{11} + 2c_{12} > 0.$$

Os coeficientes de conformidade  $s_{ij}$  seguem as mesmas restrições.

Para um cristal hexagonal estas restrições em  $s_{ij}$  serão:

$$s_{44} > 0, s_{11} > |s_{12}| \text{ e } (s_{11} + s_{12})(s_{33}) > 2s_{13}^2$$

Para um cristal cúbico as restrições em  $s_{ij}$  serão:

$$s_{44} > 0, s_{11} > |s_{12}| \text{ e } s_{11} + 2s_{12} > 0.$$

A seguir, investigaremos as relações entre a tensão e a deformação.

#### 2.1.4 Relações entre $\sigma$ e $\varepsilon$ (Materiais Isotrópicos)

Materiais isotrópicos são aqueles que possuem as mesmas propriedades físicas independente da direção de observação. Podemos escrever as componentes da deformação em função da tensão para materiais isotrópicos, para isto, utilizaremos de dados constantes no anexo A (NYE, 2006). Seja,

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= s_{11}\sigma_1 + s_{12}\sigma_2 + s_{12}\sigma_3, \\ \varepsilon_2 &= s_{12}\sigma_1 + s_{11}\sigma_2 + s_{12}\sigma_3, \\ \varepsilon_3 &= s_{12}\sigma_1 + s_{12}\sigma_2 + s_{11}\sigma_3, \\ \varepsilon_4 &= 2(s_{11} - s_{12})\sigma_4, \\ \varepsilon_5 &= 2(s_{11} - s_{12})\sigma_5, \\ \varepsilon_6 &= 2(s_{11} - s_{12})\sigma_6. \end{aligned} \tag{2.92}$$

Todavia, as mesmas deformações podem ser escritas em função do módulo de Young  $E$ , módulo de rigidez  $G$  e coeficiente de Poisson  $\nu$

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_1 &= \frac{1}{E} [\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)], \\
 \varepsilon_2 &= \frac{1}{E} [\sigma_2 - \nu(\sigma_3 + \sigma_1)], \\
 \varepsilon_3 &= \frac{1}{E} [\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)], \\
 \varepsilon_4 &= \frac{1}{G} \sigma_4, \\
 \varepsilon_5 &= \frac{1}{G} \sigma_5, \\
 \varepsilon_6 &= \frac{1}{G} \sigma_6.
 \end{aligned} \tag{2.93}$$

Comparando cada termo, temos

$$s_{11} = \frac{1}{E}, \tag{2.94}$$

$$s_{12} = -\frac{\nu}{E}, \tag{2.95}$$

$$2(s_{11} - s_{12}) = \frac{1}{G}. \tag{2.96}$$

Substituindo as equações (2.94) e (2.95), na equação (2.96), encontramos

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}. \tag{2.97}$$

Escreveremos a tensão  $\sigma_i$  em termos da deformação  $\varepsilon_j$  por intermédio da constante de rigidez elástica (NYE, 2006; SADD, 2005)

$$\begin{aligned}
 \sigma_1 &= c_{11} \varepsilon_1 + c_{12} \varepsilon_2 + c_{12} \varepsilon_3, \\
 \sigma_2 &= c_{12} \varepsilon_1 + c_{11} \varepsilon_2 + c_{12} \varepsilon_3, \\
 \sigma_3 &= c_{12} \varepsilon_1 + c_{12} \varepsilon_2 + c_{11} \varepsilon_3, \\
 \sigma_4 &= \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) \varepsilon_4, \\
 \sigma_5 &= \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) \varepsilon_5, \\
 \sigma_6 &= \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) \varepsilon_6.
 \end{aligned} \tag{2.98}$$

Em função do coeficiente de rigidez  $G$  e da constante de Lamé  $\lambda$ , temos

$$\begin{aligned}
 \sigma_1 &= (2G + \lambda)\varepsilon_1 + \lambda\varepsilon_2 + \lambda\varepsilon_3, \\
 \sigma_2 &= \lambda\varepsilon_1 + (2G + \lambda)\varepsilon_2 + \lambda\varepsilon_3, \\
 \sigma_3 &= \lambda\varepsilon_1 + \lambda\varepsilon_2 + (2G + \lambda)\varepsilon_3, \\
 \sigma_4 &= G\varepsilon_4, \\
 \sigma_5 &= G\varepsilon_5, \\
 \sigma_6 &= G\varepsilon_6,
 \end{aligned} \tag{2.99}$$

onde  $\lambda$  é a constante de Lamé e  $G$  é o módulo de cisalhamento ou rigidez.

Se compararmos os  $\sigma_i$ , obteremos

$$c_{11} = 2G + \lambda, \tag{2.100}$$

$$c_{12} = \lambda. \tag{2.101}$$

Faremos um exemplo para um sólido cúbico. Empregaremos informações do anexo A, seja

$$\varepsilon_i = s_{ij}\sigma_j, \quad (i, j = 1, \dots, 6). \tag{2.102}$$

A equação acima é escrita na forma geral de matriz.

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}. \tag{2.103}$$

Utilizamos informações do anexo A, onde questões de simetria são levadas em consideração, a matriz acima pode ser reduzida para

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{23} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}. \tag{2.104}$$

Desenvolvendo a matriz chegaremos nas seguintes equações

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_1 &= s_{11}\sigma_1 + s_{12}\sigma_2 + s_{12}\sigma_3, \\
 \varepsilon_2 &= s_{12}\sigma_1 + s_{11}\sigma_2 + s_{12}\sigma_3, \\
 \varepsilon_3 &= s_{13}\sigma_1 + s_{23}\sigma_2 + s_{11}\sigma_3, \\
 \varepsilon_4 &= s_{44}\sigma_4, \\
 \varepsilon_5 &= s_{44}\sigma_5, \\
 \varepsilon_6 &= s_{44}\sigma_6.
 \end{aligned}
 \tag{2.105}$$

Comparando os  $\varepsilon_i$  da equação (2.105) com os  $\varepsilon_j$  da equação (2.93), chegaremos nas seguintes condições

$$s_{11} = \frac{1}{E}, \quad s_{12} = s_{13} = s_{23} = -\frac{\nu}{E}, \quad s_{44} = \frac{1}{G},
 \tag{2.106}$$

onde  $E$  é o módulo de Young,  $\nu$  é o coeficiente de Poisson e  $G$  é o módulo de cisalhamento ou rigidez. A lei de formação, entre um material cúbico e isotrópico, é praticamente indêntica, onde o módulo de cisalhamento  $G$  do material cúbico se relaciona com o coeficiente de Poisson  $\nu$  através da equação

$$A = \frac{1}{2G(1 + \nu)},
 \tag{2.107}$$

onde  $A$  é uma razão que determina se o material é isotrópico. Se  $A=1$  o material é isotrópico, caso contrário ele é cúbico. Recuperamos o caso isotrópico, ver a equação (2.97), fazendo  $A=1$  na equação acima (BOWER, 2010).

Na próxima seção, estudaremos o cálculo do volume e da compressibilidade linear de cristais.

## 2.1.5 Volume e compressibilidade linear de um cristal

### 2.1.5.1 Compressibilidade volumétrica

A diminuição proporcional do volume em um cristal quando sujeito a uma pressão hidrostática unitária é calculado (NYE, 2006). Seja:

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl},
 \tag{2.108}$$

onde  $\sigma_{kl} = -p\delta_{kl}$  e  $p$  é a pressão hidrostática. Substituindo a equação anterior em (2.108), encontramos  $\varepsilon_{ij} = -ps_{ijkk}$ . A dilatação do cristal pode ser calculada através da equação (2.50), ou seja, a dilatação é o traço do tensor de deformação. Na formulação tensorial,

$$\delta' = \varepsilon_{ii} = -ps_{iikk}. \quad (2.109)$$

Assim, a compressibilidade volumétrica vale:

$$s_{iikk} = -\frac{\delta'}{p}. \quad (2.110)$$

Na notação matricial, a compressibilidade volumétrica possui o seguinte formato

$$s_{ik} = s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{23} + s_{31}). \quad (2.111)$$

Calcularemos a compressibilidade volumétrica de um cristal cúbico. Para isso, observamos os possíveis índices que obedecem os tensor  $s_{iikk}$  (NYE, 2006). Assim, os primeiros dois índices devem ser iguais entre si. Da mesma forma ocorre nos dois últimos índices. Logo, temos as seguintes possibilidades

$$\begin{pmatrix} s_{1111} & s_{1122} & s_{1133} \\ s_{2211} & s_{2222} & s_{2233} \\ s_{3311} & s_{3322} & s_{3333} \end{pmatrix}. \quad (2.112)$$

Agora, mudaremos a notação de tensor  $s_{iikk}$  para matriz  $s_{ik}$ , utilizaremos o esquema da tabela (2.1). Logo,

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{pmatrix}. \quad (2.113)$$

O cristal cúbico possui algumas simetrias, por exemplo,  $s_{11} = s_{22} = s_{33}$  ou  $s_{12} = s_{12}$ . Para observar todas as simetrias do cristal cúbico, e de outros tipos de cristal, consultar o anexo A. Com todas as simetrias levadas em consideração, encontramos

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} \end{pmatrix}. \quad (2.114)$$

Agora, iremos somar todas as componentes de acordo com a definição tensorial  $s_{iikk}$ . Temos,

$$s_{ik} = 3s_{11} + 6s_{12} = 3(s_{11} + 2s_{12}). \quad (2.115)$$

A equação (2.115) é a compressibilidade volumétrica na notação matricial para um cristal cúbico. Definimos o módulo volumétrico  $K$  como o inverso da compressibilidade volumétrica  $s_{ik}$ . Esse parâmetro é uma medida da rigidez do cristal ou da energia requerida para produzir uma dada deformação. Quanto maior o valor de  $K$ , mais rígido é o cristal (KITTEL, 1971). Para o cristal cúbico, utilizando a equação, (2.115) temos

$$K = \frac{1}{3(s_{11} + 2s_{12})} = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}, \quad (2.116)$$

onde  $s_{11} = \frac{1}{E}$  e  $s_{12} = -\frac{\nu}{E}$ .

### 2.1.5.2 Compressibilidade linear

Caracteriza-se pela diminuição relativa no comprimento de uma linha quando o cristal está sujeito a uma pressão hidrostática unitária. Em geral, a compressibilidade varia com a direção. Quando o cristal está na presença de uma pressão hidrostática  $p$  o estiramento da linha na direção do vetor unitário  $l_i$  vale:

$$\varepsilon_{ij} l_i l_j = -p s_{ijkl} l_i l_j. \quad (2.117)$$

A compressibilidade linear, vale:

$$B = s_{ijkl} l_i l_j. \quad (2.118)$$

Para um sistema cúbico, temos

$$B = s_{11} + 2s_{12}. \quad (2.119)$$

A seguir, iremos fazer algumas aplicações.

## 2.1.6 Aplicações

Nesta seção, iremos realizar algumas aplicações clássicas da teoria, tais como: tensão uniaxial, tensão de cisalhamento puro e tensão hidrostática.

### 2.1.6.1 Tensão uniaxial

A seguir, a matriz (2.120), nos apresenta a forma matricial do tensor *stress* uniaxial na direção  $x$  dos eixos cartesianos (SADD, 2005).

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.120)$$

A seguir, iremos deduzir as componentes do tensor deformação  $[\varepsilon]$  de um sólido cristalino isotrópico na presença de uma tensão uniaxial na direção  $x$ . Usaremos a equação (2.79) e informações sobre a simetria do cristal que consta no anexo A (NYE, 2006).

Inicialmente, iremos desenvolver a equação (2.79). Definimos a seguinte notação para os índices:

$$\sigma_1 = \sigma_{11} = \sigma_{xx}, \quad (2.121)$$

$$\sigma_2 = \sigma_{22} = \sigma_{yy}, \quad (2.122)$$

$$\sigma_3 = \sigma_{33} = \sigma_{zz}, \quad (2.123)$$

$$\sigma_4 = \sigma_{23} = \sigma_{32} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy}, \quad (2.124)$$

$$\sigma_5 = \sigma_{31} = \sigma_{13} = \sigma_{zx} = \sigma_{xz}, \quad (2.125)$$

$$\sigma_6 = \sigma_{12} = \sigma_{21} = \sigma_{xy} = \sigma_{yx}. \quad (2.126)$$

Da equação (2.103). Temos,

$$\varepsilon_1 = s_{11}\sigma_1 + s_{12}\sigma_2 + s_{13}\sigma_3 + s_{14}\sigma_4 + s_{15}\sigma_5 + s_{16}\sigma_6, \quad (2.127)$$

$$\varepsilon_2 = s_{21}\sigma_1 + s_{22}\sigma_2 + s_{23}\sigma_3 + s_{24}\sigma_4 + s_{25}\sigma_5 + s_{26}\sigma_6, \quad (2.128)$$

$$\varepsilon_3 = s_{31}\sigma_1 + s_{32}\sigma_2 + s_{33}\sigma_3 + s_{34}\sigma_4 + s_{35}\sigma_5 + s_{36}\sigma_6, \quad (2.129)$$

$$\varepsilon_4 = s_{41}\sigma_1 + s_{42}\sigma_2 + s_{43}\sigma_3 + s_{44}\sigma_4 + s_{45}\sigma_5 + s_{46}\sigma_6, \quad (2.130)$$

$$\varepsilon_5 = s_{51}\sigma_1 + s_{52}\sigma_2 + s_{53}\sigma_3 + s_{54}\sigma_4 + s_{55}\sigma_5 + s_{56}\sigma_6, \quad (2.131)$$

$$\varepsilon_6 = s_{61}\sigma_1 + s_{62}\sigma_2 + s_{63}\sigma_3 + s_{64}\sigma_4 + s_{65}\sigma_5 + s_{66}\sigma_6. \quad (2.132)$$

Notamos observando a matriz (2.120), que os coeficientes do tensor tensão são todos nulos com exceção do coeficiente  $\sigma_{11} = \sigma_{xx} = \sigma_1 = \sigma$ . Logo,  $\sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$ . Assim,

encontramos as seguintes equações:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_1 &= s_{11} \sigma, \\
 \varepsilon_2 &= s_{21} \sigma, \\
 \varepsilon_3 &= s_{31} \sigma, \\
 \varepsilon_4 &= s_{41} \sigma, \\
 \varepsilon_5 &= s_{51} \sigma, \\
 \varepsilon_6 &= s_{61} \sigma.
 \end{aligned}
 \tag{2.133}$$

Agora, devemos consultar o anexo A para incluir as propriedades de simetria do sistema que é isotrópico, seja:  $s_{41} = s_{14} = 0$ ,  $s_{51} = s_{15} = 0$ ,  $s_{61} = s_{16} = 0$ . Além de  $s_{12} = s_{21}$ ,  $s_{13} = s_{31}$ , tomando essas condições, obtemos

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_1 &= s_{11} \sigma_1, \\
 \varepsilon_2 &= s_{12} \sigma_1, \\
 \varepsilon_3 &= s_{13} \sigma_1.
 \end{aligned}
 \tag{2.134}$$

O próximo passo é encontrar os coeficientes  $s_{11}$ ,  $s_{12}$ ,  $s_{13}$ . Para isso, devemos comparar as deformações  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$  com as mencionadas na equação (2.93). Assim, encontraremos,

$$\begin{aligned}
 s_{11} &= \frac{1}{E}, \\
 s_{12} &= -\frac{\nu}{E}, \\
 s_{13} &= -\frac{\nu}{E}.
 \end{aligned}
 \tag{2.135}$$

Substituindo os coeficientes (2.135) na equação (2.134) e fazendo  $\sigma_1 = \sigma$ , encontraremos os

coeficientes do tensor tensão para um cristal isotrópico e na presença de uma tensão uniaxial.

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= \frac{1}{E}\sigma, \\ \varepsilon_2 &= -\frac{\nu}{E}\sigma, \\ \varepsilon_3 &= -\frac{\nu}{E}\sigma.\end{aligned}\tag{2.136}$$

Que na forma de matriz, é mostrada abaixo,

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \frac{\sigma}{E} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\nu}{E}\sigma & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\nu}{E}\sigma \end{pmatrix}.\tag{2.137}$$

De forma similar, podemos alcançar o tensor deformação quando o sólido ou cristal estiver na presença de cisalhamento puro (2.138).

### 2.1.6.2 Tensão de cisalhamento

A matriz (2.138), representa um sistema com tensor de tensão de cisalhamento puro. Abaixo:

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.\tag{2.138}$$

Aplicando as condições de simetria que constam no anexo A (NYE, 2006), notamos que há uma diminuição no número de componentes independentes do tensor de deformação. Encontraremos os termos restantes utilizando a equação (2.93), sem esquecer das redefinições dos índices na tabela (2.1).

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\tau}{2G} & 0 \\ \frac{\tau}{2G} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.\tag{2.139}$$

Na próxima seção, estudaremos a tensão hidrostática.

### 2.1.6.3 Tensão hidrostática

Agora, investigaremos a tensão ou compressão hidrostática. Quando esse termo for citado, devemos nos remeter a ideia de compressão nas três direções, nunca a distensão. Devemos imaginar uma compressão uniforme sendo aplicada a um cubo em todas as direções. Logo, apenas haverá componentes normais do tensor tensão. Ver a matriz (2.140),

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{pmatrix}. \quad (2.140)$$

A matriz (2.141) que representa o tensor de deformação para o caso de uma compressão hidrostática é mostrada a seguir,

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} -\frac{1-2\nu}{E}p & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1-2\nu}{E}p & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1-2\nu}{E}p \end{pmatrix}. \quad (2.141)$$

Para sua obtenção, utilizamos de procedimentos similares aos realizados para o caso da tensão uniaxial.

A dilatação do cristal, na presença de tensão hidrostática, é dada pelo traço da matriz de deformação, como já tínhamos mostrado na equação (2.50). Neste caso, mais específico vale:

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)}. \quad (2.142)$$

Na próxima seção, estudaremos as propriedades ópticas dos sólidos ou cristais dentro da teoria de perturbação de primeira ordem.

## 2.2 Abordagem Microscópica para Função Dielétrica

A interação entre o campo eletromagnético externo e os elétrons de Bloch dentro de um semicondutor são calculados semi-classicamente. Nesta aproximação, o campo elétrico é tratado classicamente, ou seja, não há quantização do mesmo (YU; CARDONA, 1996), enquanto os elétrons são tratados de acordo com a mecânica quântica (elétrons de Bloch). Embora seja uma aproximação simples, os resultados gerados por ela estão de acordo com os tratamentos quânticos padrões, fornecendo bons resultados até para emissões espontâneas (YU; CAR-

DONA, 1996).

A equação (2.143), descreve o Hamiltoniano de um elétron não perturbado,

$$H_o = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}), \quad (2.143)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética para um elétron e  $V(\vec{r})$  é a energia potencial. Incluímos a interação entre o campo eletromagnético e a matéria através do acoplamento mínimo (GREINER, 2000), a seguir.

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{(-e\vec{A})}{c}, \quad (2.144)$$

onde  $\vec{A}$  é o potencial vetor,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $e$  é a carga elementar, neste caso negativa porque se trata de elétrons e  $\vec{p}$  o momento do elétron. Se substituirmos a equação (2.144) em (2.143), encontraremos a equação abaixo.

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} + \frac{e\vec{A}}{c} \right)^2 + V(\vec{r}). \quad (2.145)$$

A seguir, desenvolvemos o termo entre parêntese de forma geral e encontraremos a equação,

$$\left( \vec{p} + \frac{e\vec{A}}{c} \right)^2 = \vec{p} \cdot \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e}{c} \vec{A} \cdot \vec{p} + \left( \frac{e}{c} \right)^2 \vec{A} \cdot \vec{A}. \quad (2.146)$$

Substituindo (2.146) na equação (2.145), obtemos

$$H = \frac{1}{2m} \vec{p} \cdot \vec{p} + \frac{e}{2mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e}{2mc} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A} \cdot \vec{A} + V(\vec{r}). \quad (2.147)$$

Nós admitiremos apenas propriedades ópticas lineares, ou seja,  $\vec{A} \cdot \vec{A} = 0$  (YU; CARDONA, 1996). Como essa condição, o penúltimo termo da equação (2.147) se anula. Temos,

$$H = \frac{1}{2m} \vec{p} \cdot \vec{p} + \frac{e}{2mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e}{2mc} \vec{A} \cdot \vec{p} + V(\vec{r}). \quad (2.148)$$

Agora, devemos encontrar uma relação entre o segundo e terceiro termo da equação (2.148). Para isso, lembremos da definição do operador momento  $\vec{p}$

$$\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}, \quad (2.149)$$

onde  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  e  $h$  é a constante de Planck que vale  $6,62620 \times 10^{-34}$  J.s (YU; CARDONA, 1996).

Agora, atuaremos  $\vec{p} \cdot \vec{A}$  em uma função genérica, abaixo

$$\left( \vec{p} \cdot \vec{A} \right) f(\vec{r}) = -i\hbar \left( \vec{\nabla} \cdot \vec{A} \right) f(\vec{r}) = -i\hbar \vec{A} \cdot \left( \vec{\nabla} f(\vec{r}) \right) + \left[ -i\hbar \left( \vec{\nabla} \cdot \vec{A} \right) f(\vec{r}) \right]. \quad (2.150)$$

Aplicando, por simplicidade, o gauge de Coulomb  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$  e  $\phi = 0$ , onde  $\phi$  é igual ao potencial elétrico. O divergente do potencial vetor se anula ( $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}$ ) no último termo da equação (2.150). Deste modo, encontramos a seguinte condição

$$\left(\vec{p} \cdot \vec{A}\right) f(\vec{r}) = -i\hbar \vec{A} \cdot \left(\vec{\nabla} f(\vec{r})\right), \quad (2.151)$$

ou,

$$\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}, \quad (2.152)$$

substituindo a equação (2.152) em (2.148), temos

$$H = \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}}{2m} + \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} + V(\vec{r}). \quad (2.153)$$

Chamando,

$$H_0 = \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}}{2m} + V(\vec{r}), \quad (2.154)$$

temos:

$$H = H_0 + \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}, \quad (2.155)$$

onde  $H_0$  é o Hamiltoniano não perturbado,  $m$  é a massa do elétron e o termo extra descreve a interação da radiação (onda eletromagnética) com a matéria. Esse termo extra pode ser visto como um termo perturbativo (YU; CARDONA, 1996). A equação (2.156) é conhecida como Hamiltoniano de interação elétron-radiação. Assim,

$$H_{eR} = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}. \quad (2.156)$$

Da regra de ouro de Fermi,

$$R = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}_c, \vec{k}_v} |\langle c | H_{eR} | v \rangle|^2 \delta \left( E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega \right), \quad (2.157)$$

onde  $R$  é a probabilidade de transição por tempo,  $|\langle c | H_{eR} | v \rangle|^2$  são os elementos da matriz de interação,  $|c\rangle$  representa um estado da banda de condução,  $|v\rangle$  representa um estado da banda de valência,  $\delta$  é a função delta de Dirac e  $\hbar\omega$  é a energia da luz incidente no material. Conhecendo os elementos da matriz de interação podemos calcular a probabilidade de transição por tempo. Para mais detalhes sobre a regra de ouro de Fermi, consultar o Anexo C. A partir de agora, usaremos a notação de Dirac utilizada na mecânica quântica, consultar (SAKURAI; NAPOLITANO, 2014; COHEN-TANNOUDJI; DUI; LALOE, 1991; SHANKAR, 2011; GRIFFITHS, 2005).

Para isso, utilizaremos a equação (2.156) que descreve a interação elétron-radiação. Temos:

$$|\langle c | H_{eR} | v \rangle|^2 = \left| \langle c | \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} | v \rangle \right|^2, \quad (2.158)$$

substituindo  $\vec{A} = A\hat{n}$  na equação (2.158),

$$|\langle c | H_{eR} | v \rangle|^2 = \frac{e^2}{m^2 c^2} |A|^2 |\langle c | \hat{n} \cdot \vec{p} | v \rangle|^2, \quad (2.159)$$

onde  $|\langle c | \hat{n} \cdot \vec{p} | v \rangle|^2$  são os elementos da matriz momento. Em muitos casos esses elementos são fracamente dependentes de  $\vec{k}$ , logo, podemos substituir  $|\langle c | \hat{n} \cdot \vec{p} | v \rangle|^2$  por  $|P_{vc}|^2$  que é uma constante (YU; CARDONA, 1996). Assim,

$$|\langle c | H_{eR} | v \rangle|^2 = \frac{e^2}{m^2 c^2} |A|^2 |P_{vc}|^2. \quad (2.160)$$

A seguir, a amplitude do potencial vetor  $\vec{A}$  é definida,

$$A = -\frac{E}{2q} \left[ e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right], \quad (2.161)$$

onde  $E$  é a amplitude do campo elétrico da onda eletromagnética,  $\omega$  é a frequência angular e  $\vec{q}$  é o vetor de onda da onda eletromagnética. Substituindo a equação (2.161) na equação (2.160), temos

$$|\langle c | H_{eR} | v \rangle|^2 = \frac{e^2}{m^2 c^2 q^2} \left| \frac{E}{2} \right|^2. \quad (2.162)$$

Seja,

$$\omega^2 = q^2 c^2. \quad (2.163)$$

Utilizamos a equação (2.163) na equação (2.162), encontramos

$$|\langle c | H_{eR} | v \rangle|^2 = \frac{e^2}{m^2 \omega^2} \left| \frac{E}{2} \right|^2, \quad (2.164)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular da radiação incidente. Substituindo a equação (2.164) na equação (2.157), chegaremos à equação abaixo,

$$R' = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{e}{m\omega} \right)^2 \left| \frac{E(\omega)}{2} \right|^2 \sum_k |P_{vc}|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega). \quad (2.165)$$

Admitimos que as transições eletrônicas ocorrem para um mesmo vetor de onda  $\vec{k}$ . Esses tipos de transições são conhecidas como transições verticais ou diretas. Contudo, há outro tipo de transição eletrônica conhecida como transição indireta, neste tipo de transição há diretamente

o efeito da vibração da rede (fônons) intervindo no fenômeno. Desse modo, a transição ocorre em vetores de ondas  $\vec{k}'_s$  diferentes.

Assim, a equação (2.165) não descreve transições indiretas apenas transições diretas. Todavia, as transições indiretas em comparações as diretas são algumas ordem de grandezas menores, assim sendo, podemos utilizar a equação acima (2.165) para fazer boas estimativas para sistemas que contém transições indiretas (YU; CARDONA, 1996; PANKOVE, 1971; FOX, 2001; WOOTEN, 1972). Essa prática de negligenciar as transições indiretas em relação diretas, para cálculos teóricos, é corrente na literatura (MERABET; BENGUELLOULA; ZANOUN, 2018; RESHAK et al., 2008; NADERIZADEH et al., 2012; WANG et al., 2016).

Se restringimos a soma em  $k$  apenas dentro da célula unitária, diminuimos um somatório. Assim,  $R'$  nos fornecerá a taxa de transição de absorção por volume unitário.

Neste momento, temos por finalidade encontrar a parte imaginária e real da função dielétrica. Uma vez que grande parte das propriedades ópticas dos sólidos e cristais podem ser investigadas por meio deles (YU; CARDONA, 1996).

A potência do campo elétrico perdida  $P'$  devido a absorção em um volume unitário do meio é simplesmente a probabilidade de transição por volume unitário, multiplicado pela energia de cada fóton (YU; CARDONA, 1996), mostrado na equação (2.166),

$$P' = R' \hbar \omega. \quad (2.166)$$

A potência perdida pode ser escrita em termos da constante de absorção  $\alpha$  e da parte imaginária da função dielétrica do meio. Observamos que a taxa de diminuição na energia do feixe incidente por unidade de volume é dado pela equação abaixo:

$$-\frac{dI}{dt} = -\left(\frac{dI}{dx}\right) \left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{c}{n} \alpha I, \quad (2.167)$$

onde  $I$  é a intensidade do feixe e  $n$  é o índice de refração do meio. Seja,

$$\frac{\epsilon_i \omega I}{n^2} = \frac{dI}{dt}, \quad (2.168)$$

logo,

$$R' \hbar \omega = \frac{\epsilon_i \omega I}{n^2}, \quad (2.169)$$

$$R' \hbar \omega = \frac{\epsilon_i \omega}{n^2} \left[ \frac{n^2}{8\pi} (E(\omega)) \right]. \quad (2.170)$$

Isolando temos,

$$R'\hbar = \frac{\varepsilon_i}{8\pi} \left| E(\omega) \right|^2, \quad (2.171)$$

substituindo a equação (2.171) na equação (2.165), encontraremos a equação (2.172).

A equação (2.172) descreve a parte imaginária da função dielétrica, dentro da aproximação do momento de dipolo (YU; CARDONA, 1996). Grandeza de extrema importância, pois, a maioria dos parâmetros estudados são escritos em função de  $\varepsilon_2$ , em especial o coeficiente de absorção óptico.

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2}{V} \left( \frac{2\pi e}{m\omega} \right)^2 \sum_v \sum_c \sum_{\vec{k}} |P_{cv}|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \times [f(E_v(\vec{k})) - f(E_c(\vec{k}))], \quad (2.172)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular, o fator dois é devido a degenerescência de spin,  $V$  é o volume da supercélula e  $f(E_v(\vec{k}))$  é a função distribuição de Fermi-Dirac para a banda de valência, enquanto  $f(E_c(\vec{k}))$  para a banda de condução. Os cálculos foram realizados para  $T=0K$ , nesta temperatura toda a banda de condução está desocupada, ou seja,  $f(E_c(\vec{k})) = 0$ , enquanto toda a banda de valência está ocupada  $f(E_v(\vec{k})) = 1$ .

A função dielétrica  $\varepsilon$  é constituída por uma parte real  $\varepsilon_1$  e uma parte imaginária  $\varepsilon_2$ , podemos combiná-las através das relações de Kramers-Kronig. As equações (2.173) e (2.174) são conhecidas como as relações KK (Kramers-Kronig) (YU; CARDONA, 1996).

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{(\omega')^2 - \omega^2}, \quad (2.173)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2.174)$$

onde  $P$  é significa o valor principal da integral.

A equação (2.175) expressa o coeficiente de aniquilação  $\kappa$  (PANKOVE, 1971).

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ -\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.175)$$

O sólido ou cristal tem seu coeficiente de absorção  $\alpha$  calculado através da equação (2.176), abaixo (WOOTEN, 1972):

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa, \quad (2.176)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente no vácuo. Notamos que o coeficiente de absorção é diretamente proporcional ao coeficiente de aniquilação. Já que ambos os coeficientes estão relacionados à atenuação da intensidade da luz dentro do material. Para o cálculo do índice de refração, a equação (2.177) é utilizada (FOX, 2001; WOOTEN, 1972).

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.177)$$

O coeficiente de reflectância  $R$  é determinado por meio da equação (2.178) (FOX, 2001).

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}, \quad (2.178)$$

onde depende apenas dos coeficientes de aniquilação  $\kappa$  e refração  $n$ . A condutividade óptica  $\sigma$  é calculada através da equação (2.179), abaixo.

$$\sigma = \frac{1}{4\pi}(\omega\varepsilon_2(\omega)). \quad (2.179)$$

Observemos que ela depende da frequência da luz incidente  $\omega$  no sólido e da parte imaginária da função dielétrica  $\varepsilon_2$  (GROSSO; PARRAVICINI, 2000; YU; CARDONA, 1996; WOOTEN, 1972).

Na próxima seção, investigaremos os tipos de defeitos mais comuns que ocorrem nos sólidos e cristais.

## 2.3 Defeitos em Sólidos

Os defeitos em sólidos e em cristais são fatores importantes no desenvolvimento e compreensão de diversos fenômenos que envolvem as propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas de estruturas cristalinas. A seguir, iniciaremos o estudo classificando os tipos de defeitos.

### 2.3.1 Classificação dos defeitos

Cristais perfeitos só existem teoricamente em livros textos. Na realidade todo cristal possui imperfeições. Alguns desses defeitos (imperfeições) fazem dos materiais semicondutores interessantes para aplicações em eletrônica e óptica (MCCLUSKEY; HALLER, 2018). Um defeito em um sólido é qualquer desvio, perturbação, ou falha da periodicidade do cristal (PATTERSON; BAILEY, 2010; MCCLUSKEY; HALLER, 2018).

Existem as impurezas dopantes eletricamente ativas as quais substituem um átomo hospedeiro do cristal (substitucional) ou ocupa uma região intersticial. Os defeitos podem ser classificados por duas perspectivas: por sua estrutura atômica e pelos níveis de energia que eles introduzem no nível da energia de gap. A seguir, classificaremos os defeitos em ordem crescente de dimensionalidade (MCCLUSKEY; HALLER, 2018; PATTERSON; BAILEY, 2010).

- Defeitos pontuais (0D)-impurezas e defeitos nativos;
- Defeitos linhas (1D)-deslocamentos;
- Defeitos superficiais/interfaces (2D)-limite (fonteira) de grãos;
- Defeitos (3D) volumes-Twins.

onde twins é um exemplo de defeito 3D, porém existem outros tipos de defeitos 3D, tais como os chamados precipitados. A seguir, apresentaremos algumas definições básicas que usaremos durante o estudo de defeitos.

### 2.3.2 Definições básicas

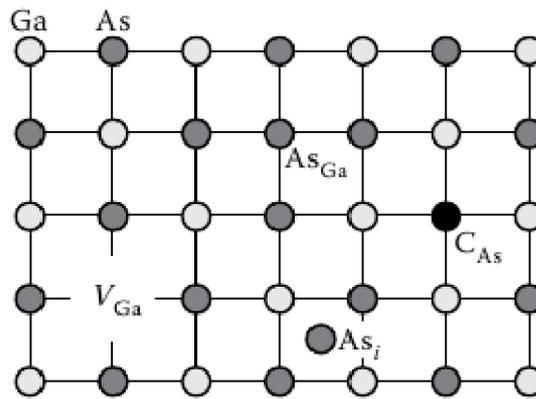
**Defeitos intrínsecos:** também conhecido como defeito nativo, essas imperfeições envolvem apenas átomos que estão presentes ou ausentes no cristal perfeito, eles estão presentes devido a razões termodinâmicas. O exemplo mais simples de uma defeito intrínseco é a falta de átomo, esse espaço vazio devido a ausência do átomo é chamado de vacância, lacuna ou buraco (MCCLUSKEY; HALLER, 2018).

**Defeitos extrínsecos:** eles não são requeridos termodinamicamente, constituídos por impurezas (átomos externos ao cristal) que são adicionados ao cristal externamente.

**Dopantes:** refere-se a átomos (impurezas) que são introduzidos intencionalmente.

Existem quatro tipos de defeitos intrínsecos que são de grande importância em semicondutores elementares. Temos a vacância da rede ( $V_A$ ) onde  $A$  é o átomo hospedeiro. Além do átomo hospedeiro intersticial ( $A_i$ ), também chamado de auto-intersticial. Os defeitos Schottky e Frenkel, onde o primeiro, um átomo hospedeiro deixa sua posição e move em direção à superfície, formando uma vacância. Já o segundo, um átomo hospedeiro se move para uma região intersticial, formando um par vacância-intersticial (MCCLUSKEY; HALLER, 2018).

A figura (2.6) mostra alguns tipos de defeitos pontuais em uma rede esquemática de *GaAs* (MCCLUSKEY; HALLER, 2018).



**Figura 2.6:** Tipos de defeitos pontuais (MCCLUSKEY; HALLER, 2018).

Observamos, por exemplo, uma vacância de Ga representada por  $V_{Ga}$ . Um defeito intersticial de  $As_i$  e defeitos substitucionais. Entre essas imperfeições temos  $As_{Ga}$  e  $C_{As}$ , onde o átomo de Ga foi substituído pelo átomo de arsênio, enquanto o átomo de arsênio foi substituído pelo átomo externo de carbono. Defeitos desse tipo, onde um átomo reside no sítio de um outro átomo, são chamados de antisite.

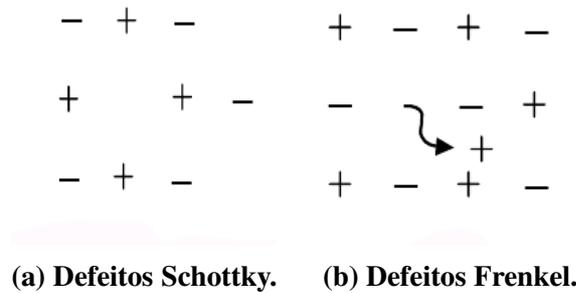
Podemos encontrar impurezas localizadas em vários sítios. Aqueles chamados substitucionais são normalmente ocupados por um átomo na rede perfeita (MCCLUSKEY; HALLER, 2018). Para um composto semiconductor, o sítio atômico é indicado por um subscript. A seguir, daremos um exemplo.

Seja uma rede de  $GaAs$  onde um átomo de silício substitui um átomo de Ga da rede. Utilizamos da seguinte notação  $GaAs:Si_{Ga}$  para descrever esse fenômeno. Aqueles sítios, que não são substitucionais, ver a figura (2.6) acima, são chamados intersticiais e são identificados por um subscript  $i$ .

Os átomos intersticiais podem ser originados de átomos do próprio cristal ou por átomos externos (PATTERSON; BAILEY, 2010). Esses podem ser gerados por defeitos térmicos ou podem ser introduzidos artificialmente via radiação. Vacâncias podem ser geradas por efeitos térmicos e por radiação. Quando um cristal é composto de mais de um elemento e esses elementos não estão na mesma proporção química, esse desvio na estequiometria pode resultar o surgimento de vacâncias ou defeitos antisite (PATTERSON; BAILEY, 2010).

Vacâncias sempre estão presentes em qualquer cristal real. Os defeitos Schottky e Frenkel, citados anteriormente, são dois tipos de defeitos pontuais que envolvem vacâncias. A figura (2.7) mostra esses dois tipos de defeitos pontuais (PATTERSON; BAILEY, 2010).

A figura (2.7a) mostra que um átomo/íon que foi arrancado da sua posição natural da rede. Enquanto, na figura (2.7b) o átomo/íon foi deslocado para uma região intersticial (PATTERSON; BAILEY, 2010). Na próxima seção, estudaremos outro tipo de defeito o defeito linha. Este tipo

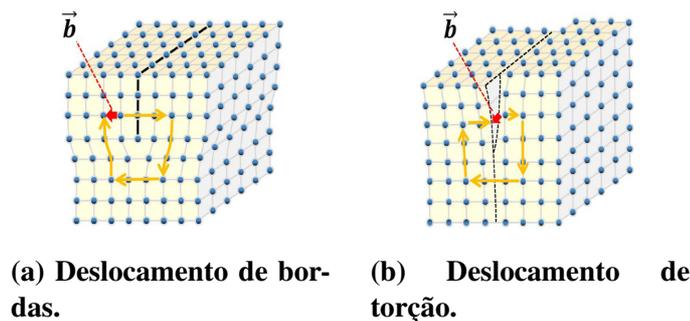


**Figura 2.7:** Exemplos de defeitos pontuais. Fonte: (PATTERSON; BAILEY, 2010).

de defeito é classificado como unidimensional.

### 2.3.3 Defeito de linha

Um importante papel é desempenhado por uma espécie de defeito linear conhecido como deslocamento. As duas espécies mais simples são o deslocamento de bordas e o deslocamento de torção, ver figura (2.8).<sup>1</sup>



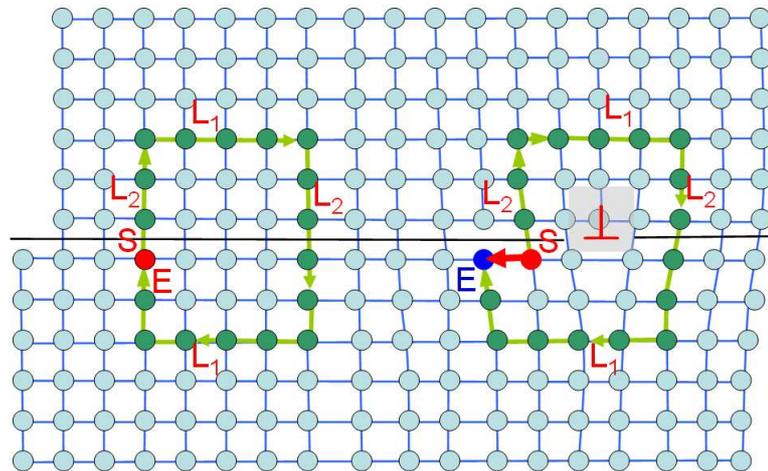
**Figura 2.8:** Tipos de defeitos em linha. Fonte: Internet<sup>1</sup>

Podemos imaginar a construção de um defeito de deslocamento de bordas, removendo do cristal uma metade do plano de átomos terminando na linha de deslocamento e então cuidadosamente juntando os dois planos de cada lado do plano que falta, de uma forma que restaure a ordem básica do cristal perfeito em todos os lugares exceto na vizinhança do deslocamento de linha (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

De maneira similar, um deslocamento de torção pode ser construído imaginando um plano terminando no deslocamento em linha, acima o qual o cristal tem sido deslocado por um vetor de rede paralelo à linha e então juntando novamente a parte do cristal abaixo, de uma forma que preserve a ordem básica cristalina em todas os lugares exceto próximo da própria linha (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

<sup>1</sup>Disponível em: [https://www.jeol.co.jp/en/words/emterms/search\\_result.html?keyword=dislocation](https://www.jeol.co.jp/en/words/emterms/search_result.html?keyword=dislocation), Acesso em 31 dezembro de 2019.

Geralmente, os deslocamentos não precisam ser retilíneos. Pode-se descrever um deslocamento geral como qualquer região linear no cristal (ou uma curva fechada ou uma curva que termina na superfície) com as seguintes propriedades: 1- longe do defeito o cristal é perfeito, localmente difere ligeiramente do cristal perfeito; 2- na vizinhança da região as posições atômicas são substancialmente diferentes do sítio cristalino original; 3- o vetor de Burgers não se cancela. A figura (2.9) mostra dois caminhos em um plano da rede.



**Figura 2.9: Vetor de Burgers. Fonte: Internet<sup>2</sup>**

2

Considere uma curva fechada no cristal perfeito passando por sucessivos sítios da rede, o qual portanto podem ser transladados por uma série de deslocamentos pelos vetores da rede de Bravais (curva na região da esquerda). Agora, realize a mesma sequência da rede de Bravais na suposto cristal deslocado (curva à direita). O teste do caminho deve ser realizado longe o bastante do deslocamento o qual a configuração do cristal em sua vizinhança difere duramente do cristal não distorcido. Se as sequências dos deslocamentos não casam o ponto final e inicial, então a curva tem ao redor um deslocamento (ASHCROFT; MERMIN, 1976). O vetor de rede Bravais (vetor em vermelho) onde o ponto final não coincide com o ponto inicial é chamado de vetor de Burgers. Observemos que na curva da esquerda, percorrendo o caminho fechado a partir do ponto S no sentido horário ao término do caminho chegará no mesmo ponto. Contudo, se realizarmos a mesma trajetória na curva da direita, o ponto inicial e final não coincidem. Neste caso, se ligarmos o ponto final ao inicial esse vetor é chamado de vetor de Burgers (vetor em vermelho) na figura (2.9). O vetor de Burguer é perpendicular a um deslocamento de borda e paralelo a um deslocamento de torção (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

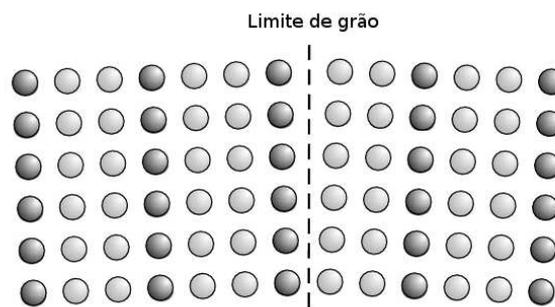
<sup>2</sup>Disponível em: <http://www.globalsino.com/EM/page3464.html>;. Acessado em 31 de dezembro de 2019.

## 2.3.4 Defeitos de superfícies

### 2.3.4.1 Limites internos

Muitos cristais possuem fronteiras internas ou interfaces, embora, sua aparência de cristais simples não permita identificar tais limites. Contudo, essas interfaces podem ser detectadas através do uso de técnicas de difração, em especial de raio X. O resultado mostra que mesmo em cristais aparentemente perfeitos há certos desordenamentos de suas estruturas (TILLEY, 2008).

Os cristais simples são sugeridos serem formados de um número muito grande de domínios ligeiramente desalinhados entre si, que pode ser visto na figura (2.10). Notamos que entre os



**Figura 2.10: Representação limite de grãos. Fonte: (TILLEY, 2008).**

domínios existe uma região de fronteira chamada limite do grão ou fronteira do grão. Nessa interface há a formação de defeitos bidimensionais (TILLEY, 2008).

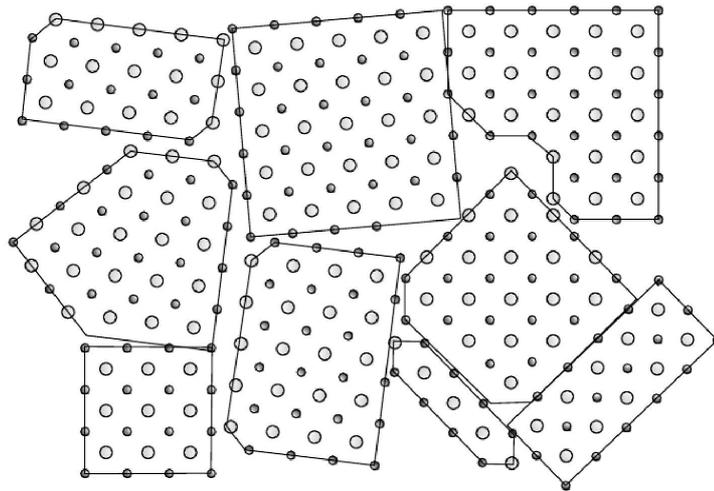
As propriedades dos cristais simples são modificadas de várias maneiras pela presença desses limites internos. Frequentemente, próximos a essas interfaces aparecem outros tipos de defeitos tais como: impurezas, defeitos pontuais, vacâncias ou defeitos auto-intersticiais. Nessas regiões com defeitos, a regularidade da estrutura cristalina é interrompida, dessa maneira, podem ocorrer a coordenação de átomos não usuais nesses locais, permitindo que impurezas sejam mais facilmente acomodadas. Assim, aumentando a reatividade química desses materiais, além da dissolução e outras propriedades físico-químicas (TILLEY, 2008).

Essas fronteiras internas surgem quase sempre na forma de planos em cristais. Porém, não existe uma regra estabelecida. Também ocorre com muita frequência os limites serem curvados. As fronteiras ou limites internos quando desordenados formam defeitos estendidos. Todavia, se essas fronteiras se tornarem ordenadas e se estenderem por toda célula unitária não serão mais consideradas defeitos. Ademais, algumas fronteiras podem mudar a composição local de um sólido e se presente em grande quantidade, poderá mudar a composição macroscópica do cristal (TILLEY, 2008).

### 2.3.5 Superfícies externas e limites de grãos

Importantes defeitos planares estão localizados nas superfícies externas. Esses podem dominar a reatividade química e projetar sólidos como catalisadores. Já para serem aplicados como filtros, devem possuir áreas superficiais grandes. A quantidade de superfície exposta ao agente corrosivo durante o processo de corrosão determina a taxa de reação (TILLEY, 2008).

Muitos metais e cerâmicas em seu estado normal são materiais policristalinos. Sólidos cristalinos são compostos de muitos cristais intrelaçados, frequentemente chamados de grãos.



**Figura 2.11: Exemplo de material policristalino. Fonte: (TILLEY, 2008).**

As superfícies dos grãos são frequentemente similares as superfícies externas que compoem os sólidos encontrados em longos cristais. Já a natureza da superfície dependerá de quais átomos estão expostos (TILLEY, 2008).

O comportamento de um material policristalino é frequentemente dominado pelas fronteiras entre os cristais, chamados de limites dos grãos. Daremos alguns exemplos da importância de tais fronteiras. Em metais, as fronteiras de grãos evitam o movimento de deslocamento (deslocação) e reduz a ductibilidade, conduzindo os materiais a serem mais duros e quebradiços. As fronteiras de grãos são invariavelmente mais fracas do que a matriz cristalina. A resistência mecânica é dominada pela presença de limites de grãos em muitos sólidos quebradiços e não refletem a resistência intrínseca do cristalito que compõem o sólido (TILLEY, 2008).

Enquanto, frequentemente, simples cristais quebram por clivagem ao longo do plano cristalino onde a ligação é relativamente fraca, um material policristalino pode fraturar de duas formas. Esses tipos de fraturas são conhecidas como fratura transcristalina ou transgranular e as chamadas fraturas intergranulares (TILLEY, 2008). A primeira, a quebra dos cristalitos constituintes é semelhante ao cristal clivado. Já no segundo tipo, as intergranulares, se a parte

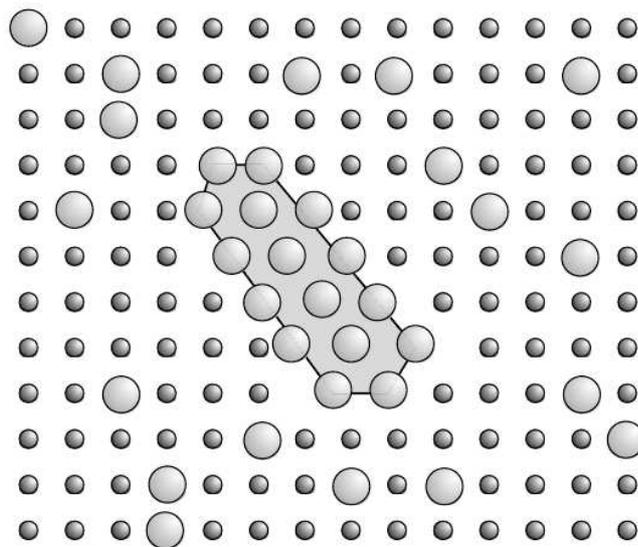
mais fraca está na região entre os cristalitos, a superfície de ruptura ocorre ao longo dos limites do cristalito constituinte.

As fronteiras de grãos tem um efeito significativo nas propriedades eletrônicas em sólidos policristalinos, utilizados em vários dispositivos. Enquanto, em materiais isolantes, os limites de grãos atuam de forma a alterar a capacitância das cerâmicas. Esse efeito é regularmente sensível a vapor de água ou a outros componentes gasosos que constituem o ar, porque eles tendem a modificar a capacitância quando eles são absorvidos pela cerâmica. Com tais medidas da capacitância modificada pela absorção, permitem as cerâmicas serem usadas para aplicações em sensores de umidade ou gás (TILLEY, 2008).

### 2.3.6 Defeitos volumétricos e precipitados

Defeitos pontuais, teoricamente, são de dimensão zero. É evidente que os átomos ao redor de um defeito pontual devem relaxar (no sentido de moverem) em resposta ao defeito e como tal, o defeito ocupa um volume do cristal. De forma semelhante ocorrem com defeito planares e defeitos lineares, estritamente falando são todos defeitos volumétricos (TILLEY, 2008). Por uma questão de conveniência (conversão), é frequentemente mais fácil ignorar este ponto de vista. Porém, para alguns estudos tais como estruturas reais ou emaranhamento de deslocamento ou deslocação, o qual certamente afetam as propriedades mecânicas dos cristais, devem ser vistos em termos de defeitos volumétricos (TILLEY, 2008).

Os defeitos volumétricos mais importantes consistem de regiões de uma fase de impureza na matriz de um material, chamados de precipitados, ver a figura (2.12).



**Figura 2.12: Precipitados formados por clusters. Fonte: (TILLEY, 2008).**

Os precipitados são formados por uma variedade de circunstâncias, suas fases que são estáveis

em altas temperaturas podem não ser estáveis em baixas temperaturas. Caso ocorra a diminuição da temperatura lentamente, frequentemente levará a formação de precipitados de uma nova estrutura cristalina dentro da matriz antiga. Por exemplo, vidros são inerentemente instáveis e podem lentamente recristalizar-se, neste caso, precipitados de material cristalino aparecerão em matrizes não cristalinas (TILLEY, 2008).

Os precipitados têm importantes efeitos nas propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas de sólidos. Por exemplo, o endurecimento por precipitação é um importante processo de fortalecimento em ligas metálicas. Nessa técnica, precipitados são induzidos a se formarem na matriz da liga por tratamento térmico altamente controlado. Os precipitados formados interferem no movimento de deslocamento e tem o efeito de endurecer consideravelmente a liga.

Em vidros, os precipitados são constantemente utilizados para acrescentarem propriedades ao vidro que não existem no material sem tratamento. Podemos citar os vidro-cerâmicos, que são sólidos que iniciam como vidros e são tratados para permitir consideráveis graus de cristalização tendo como objetivo melhorar as suas propriedades térmicas (TILLEY, 2008).

Na próxima seção, estudaremos o método utilizado para a obtenção do cálculo das estruturas de bandas.

## 2.4 Cálculo de Estrutura de Bandas

Na literatura, existem vários métodos para se calcular estrutura de bandas de materiais. Entre os quais se destacam, o método tight binding, método OPW (ondas planas ortogonalizadas), pseudopotencial, método celular, APW (ondas planas aumentadas), funções de Green e método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  (ASHCROFT; MERMIN, 1976),(GROSSO; PARRAVICINI, 2000).

O método tight binding consiste de maneira geral em expandir os estados do cristal em combinações lineares dos orbitais atômicos (LCAO), enquanto, a técnica OPW as funções de base são expandida em ondas planas (GROSSO; PARRAVICINI, 2000). Já o procedimento para se calcular a estrutura de bandas via pseudopotencial basea-se no fato que normalmente, podemos separar o átomo em duas regiões distintas, essas regiões são chamadas de caroço e valência. A primeira possui estados quimicamente inertes, enquanto a segunda possui grande atividade química. É na região de valência onde as ligações químicas ocorrem (GROSSO; PARRAVICINI, 2000). A ideia central é substituir a função de onda do caroço (forte oscilação) por uma função de onda mais suave de maneira que possa fazer uma descrição eficiente dos estados da valência e do caroço (GROSSO; PARRAVICINI, 2000).

O método celular originalmente proposto por Wigner-Seitz em (1933-1934) tem sua atenção voltada para a célula unitária de Wigner-Seitz que admite-se que dentro da mesma, o potencial

crystalino é esfericamente simétrico, assim, equação radial de Schrödinger é calculada e as condições de contorno impostas (GROSSO; PARRAVICINI, 2000). A técnica chamada APW também é conhecida como esferas atômicas e é um dos métodos mais eficazes para calcular estrutura de bandas, a ideia central consiste em dividir o espaço cristalino em duas regiões que são formadas por esferas atômicas e regiões intersticiais (regiões entre as esferas). Na região dentro das esferas utiliza-se o método celular, enquanto fora da esfera usa-se ondas planas (GROSSO; PARRAVICINI, 2000).

Também conhecido como método KKR (Koringa, Kohn e Rostoker) as funções de Green baseia-se na transformação da equação de Schrödinger em uma equação integral equivalente e um potencial muito estreito é assumido. As condições são resolvidas através das propriedades superficiais da função de Green. Normalmente, converge mais rápido do que a técnica OPW (GROSSO; PARRAVICINI, 2000).

Finalmente, o método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  que é uma técnica de perturbação semi-empírica para a obtenção das estruturas de bandas. Utiliza-se de ondas planas como base, ele é particularmente conveniente para interpretar espectros ópticos além de obter expressões analíticas para dispersão da banda e massas efetivas próximo dos pontos de alta simetria (YU; CARDONA, 1996).

Abaixo, abordaremos em detalhes o método tight binding para a obtenção de estruturas de bandas. Neste trabalho não estudaremos outras técnicas de resolução, uma vez que o programa (SIESTA) por nós utilizado faz uso deste método.

## 2.4.1 Método Tight Binding

Aplicaremos o método tight binding em estruturas cristalinas, onde empregaremos as funções de onda de Bloch para descrever a periodicidade do cristal, impostas pelas condições de contorno periódicas.

### 2.4.1.1 Estrutura eletrônica de cristais periódicos

Um cristal é certamente um sistema com tamanho macroscópico e com grande número de átomos, porém ele é finito. Se desconsiderarmos os efeitos de superfícies, dessa maneira, o cristal pode ser visto como se ele fosse infinito nas três direções espaciais. Sob estas condições, o cristal deve possuir as propriedades de invariância de translação da rede. Dessa forma, para cada  $\vec{R}_n$ , surge a relação (IADONISI; CANTELE; CHIOFALO, 2014).

$$H(\vec{r}) = H(\vec{r} + \vec{R}_n) \quad \forall \vec{R}_n, \quad (2.180)$$

onde  $\vec{R}_n$  é o vetor de translação da rede. A simetria translacional força a função de onda a assumir algumas restrições em sua forma. O conceito central é que a invariância translacional deve limitar o cálculo dos autovalores dentro da célula primitiva.

Se  $\psi(\vec{r})$  é autoestado de  $H(\vec{r})$ , dessa forma,  $\psi(\vec{r} + \vec{R}_n)$  é autoestado de  $H(\vec{r} + \vec{R}_n)$  com a mesma energia e função de onda diferenciando de uma fase uma da outra.

### 2.4.1.2 Teorema de Bloch

Seja,

$$T_n \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}_n), \quad (2.181)$$

onde  $T_n$  é o operador de translação que está rotulado com o índice do sítio. O operador de translação satisfaz as propriedades (IADONISI; CANTELE; CHIOFALO, 2014):

$$[T_n, T_{n'}] = 0 \quad e \quad [T_n, H] = 0. \quad (2.182)$$

Temos,

$$T_n [H(\vec{r}) \psi(\vec{r})] = H(\vec{r} + \vec{R}_n) \psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = H(\vec{R}_n) \psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = H(\vec{R}_n) T_n \psi(\vec{r}), \quad (2.183)$$

ou seja,  $[T_n, H] = 0$  comutam. Quando um observável comuta com o Hamiltoniano, significa que eles tem em comum as mesmas autofunções. Seja,

$$\begin{aligned} H \psi(\vec{r}) &= E \psi(\vec{r}), \\ T \psi(\vec{r}) &= C(\vec{R}_n) \psi(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.184)$$

Se quadrarmos a equação (2.184), temos,

$$\begin{aligned} |T \psi(\vec{r})|^2 &= |C(\vec{R}_n)|^2 |\psi(\vec{r})|^2, \\ |\psi(\vec{r} + \vec{R})|^2 &= |C(\vec{R}_n)|^2 |\psi(\vec{r})|^2. \end{aligned} \quad (2.185)$$

Para que a equação (2.185) acima seja verdade, temos:

$$|C(\vec{R}_n)| = 1. \quad (2.186)$$

Supomos que,

$$C(\vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}, \quad (2.187)$$

onde  $\vec{k}$  é um vetor de onda real. Logo, substituindo a equação (2.187) na equação (2.184), encontraremos,

$$T \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \psi(\vec{r}). \quad (2.188)$$

A equação (2.188) decreve a função de onda de um cristal perfeito, periódico, infinito com  $\vec{k}$  real e demonstra como a função de onda é modificada quando sofre uma translação. Se multiplicarmos ambos os lados da equação (2.188) por  $e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})}$  (IADONISI; CANTELE; CHIOFALO, 2014), obteremos,

$$e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})}\psi(\vec{r}+\vec{R}_n) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.189)$$

a condição de periodicidade é aplicada,

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}_n) = u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.190)$$

Definimos a função de onda de Bloch,

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.191)$$

onde  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  é uma função periódica com a mesma periodicidade da rede de Bravais. Na seção seguinte, investigaremos a diferença entre periodicidade e condições de contorno periódicas relacionadas ao teorema de Bloch (IADONISI; CANTELE; CHIOFALO, 2014).

### 2.4.1.3 Condições periódicas de contorno

O teorema de Bloch é válido para cristais com dimensões infinitas. Porém, isso não acontece no mundo real, os cristais possuem dimensões finitas. A invariância de translação em cristais reais são quebradas. Todavia, devemos procurar algum modo de utilizar o teorema de Bloch para cristais finitos.

A figura (2.13) abaixo é uma representação esquemática de uma cadeia linear com N átomos. A cadeia é repetida a direita e a esquerda da cadeia original para recuperar, assim,

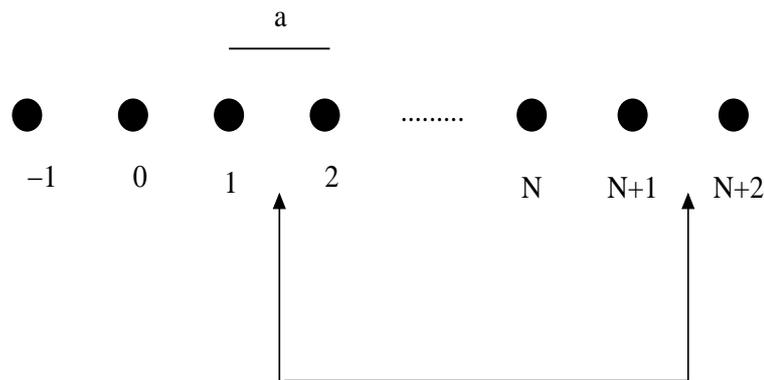


Figura 2.13: Cadeia cristalina unidimensional. Fonte: Elaborada pelo autor.

a invariância de translação. Este procedimento impõe condições nas funções de onda. Já que todas as células cuja as posições diferem por espaçamento de N redes, supostamente, são equi-

valentes. Logo, a condição de periodicidade é dada, abaixo.

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + Na\hat{x}). \quad (2.192)$$

Da equação (2.188),

$$\psi(\vec{r} + Na\hat{x}) = e^{i\vec{k}\cdot(Na\hat{x})}\psi(\vec{r}). \quad (2.193)$$

Para que as equações (2.192) e (2.193) sejam iguais, temos,

$$e^{i\vec{k}\cdot(Na\hat{x})} = 1. \quad (2.194)$$

Como o sistema tem apenas uma direção

$$\vec{k}\cdot(Na\hat{x}) = 2\pi\nu \rightarrow kNa = 2\pi\nu. \quad (2.195)$$

Assim,

$$k = \frac{2\pi}{Na}\nu, \quad (2.196)$$

onde  $\nu = 0, 1, 2, \dots, N-1$ . Ou seja, as condições de contorno periódicas restringem os valores de  $\vec{k}$ . Para o caso tridimensional,

$$e^{i\vec{k}\cdot(N_i\vec{a}_i)} = 1, \quad (2.197)$$

$$k_1 = \frac{2\pi}{N_1a_1}\nu_1, \quad (2.198)$$

$$k_2 = \frac{2\pi}{N_2a_2}\nu_2, \quad (2.199)$$

$$k_3 = \frac{2\pi}{N_3a_3}\nu_3, \quad (2.200)$$

onde  $N_i$  é o número de átomos e  $\nu_i = N_i - 1$ . Logo,

$$\vec{k} = \frac{\nu_1}{N_1}\vec{b}_1 + \frac{\nu_2}{N_2}\vec{b}_2 + \frac{\nu_3}{N_3}\vec{b}_3. \quad (2.201)$$

Os vetores  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  e  $\vec{b}_3$  são os vetores da rede no espaço recíproco. O número total de vetores de onda  $\vec{k}$  é o produto  $N_1N_2N_3$  que é o número de células primitivas em todo cristal. A seguir, encontraremos uma equação para calcular a estrutura eletrônica do cristal.

Em um caso unidimensional, o problema se reduz em diagonalizar a matriz Hamiltoniana, o

tamanho da matriz será o número de orbitais por átomo. Por exemplo, cada átomo de silício (14 elétrons) contribui com 13 orbitais, assim, para uma rede com  $N$  átomos de silício, teremos uma matriz com  $13N \times 13N$  (IADONISI; CANTELE; CHIOFALO, 2014) elementos. O número de orbitais por átomo é calculado através dos orbitais referentes aos elétrons da camada de valência que possuem distribuição eletrônica igual à  $3s^23p^2$  para o caso do silício.

Devemos considerar, para encontrar o número de orbitais por átomo, apenas aqueles referentes aos elétrons da camada de valência que possuem distribuição eletrônica igual à  $3s^23p^2$  para o caso do silício.

Em um caso de apenas 1 orbital por átomo, o problema de autovalor torna-se,

$$\begin{aligned} H|\phi_n\rangle &= E|\phi_n\rangle \\ \sum_m |\phi_m\rangle \langle \phi_m| H|\phi_n\rangle &= E|\phi_n\rangle \\ \sum_m |\phi_m\rangle H_{m,n} &= E|\phi_n\rangle. \end{aligned} \quad (2.202)$$

A equação (2.202) pode ser escrita da forma a seguir,

$$\sum_m H_{m,n} \phi_m = E \phi_n, \quad (2.203)$$

onde  $|\phi_m\rangle$  na equação (2.202) trata-se de um estado quântico, enquanto,  $\phi_m$  na equação (2.203) refere-se a uma função de onda. Seja,  $\phi_n = \phi_0 e^{ikna}$  e  $\phi_m = \phi_0 e^{ikma}$ . Substituindo na equação (2.203), encontraremos,

$$E(k) = \sum_m H_{m,n} e^{ik(m-n)a}. \quad (2.204)$$

O teorema de Bloch diretamente fornece os autovalores, no número de um para cada valor de  $\vec{k}$  permitido. Podemos observar que a soma depende do sítio  $n$ . Isto seria o caso se a cadeia fosse finita (IADONISI; CANTELE; CHIOFALO, 2014). Porém, se a cadeia é infinita e obtida pelas réplicas periódicas, temos,

$$H_{n+p,m+p} = H_{n,m}. \quad (2.205)$$

Para todo  $p$  inteiro, logo,

$$H_{n,m} = H_{0,m-n}. \quad (2.206)$$

Dessa maneira, a soma na equação (2.204), torna-se independente de  $n$

$$E(k) = \sum_m H_{0,m} e^{ikma}. \quad (2.207)$$

Já que  $E(k)$  é uma função real, temos

$$E(k) = \sum_m H_{0,m} e^{ikma}$$

$$E(k) = \sum_m H_{0,m} [\cos(kma) + i \operatorname{sen}(kma)]$$

$$E(k) = \sum_m H_{0,m} \cos(kma) + i H_{0,m} \sum_m \operatorname{sen}(kma). \quad (2.208)$$

Pela propriedade de simetria  $H_{0,m} = H_{0,-m}$ . Encontramos,

$$\sum_m H_{0,m} \operatorname{sen}(kma) = \sum_{m \geq 1} H_{0,m} \operatorname{sen}(kma) + \sum_{m \leq -1} H_{0,m} \operatorname{sen}(kma) \quad (2.209)$$

$$\sum_m H_{0,m} \operatorname{sen}(kma) = \left[ \sum_{m \geq 1} H_{0,m} + \sum_{m \leq -1} H_{0,m} \right] \operatorname{sen}(kma) \quad (2.210)$$

$$\sum_m H_{0,m} \operatorname{sen}(kma) = \sum_{m \geq 1} (H_{0,m} - H_{0,-m}) \operatorname{sen}(kma) = 0. \quad (2.211)$$

Substituindo a equação (2.212) em (2.208),

$$E(k) = \sum_m H_{0,m} \cos(kma). \quad (2.212)$$

O nível de energia se dispersa no espaço  $k$  para formar as bandas de energia. Para o caso unidimensional pode ser calculada pela equação acima (IADONISI; CANTELE; CHIOFALO, 2014). Contudo, os elementos da matriz Hamiltoniana são desconhecidos. Assim, por meio de algum método tem que encontrá-los para descrever a estrutura de bandas. Por exemplo, no método tight binding semi-empírico esses elementos são conhecidos.

Apontaremos algumas propriedades da energia  $E(k)$ . Depois de translações, do vetor  $k$  por múltiplos de  $\frac{2\pi}{a}$ , sua energia não muda, ou seja, ela é função periódica de  $k$ . A energia  $E(k)$  não muda depois de inversão do vetor  $k$ , matematicamente,  $E(k) = E(-k)$ . Portanto, a energia  $E(k)$  é uma função par. Finalmente, o número total de níveis eletrônicos em uma banda de energia é duas vezes o número de células primitivas no cristal. O fator de dois é devido a degenerescência de spin (IADONISI; CANTELE; CHIOFALO, 2014).

No próximo capítulo, estudaremos as ideias e os conceitos utilizados na teoria do funcional da densidade, conhecida como teoria DFT. O programa SIESTA que utilizamos para nossos cálculos emprega o DFT padrão em sua execução. Contudo, também existe o TD-DFT que seria a teoria do funcional da densidade dependente do tempo que é utilizada para calcular de

maneira mais realística efeitos de excitações (MARTIN, 2004), uma vez que poderá ocorrer variação de fluxo energia, ou seja, energia poderá ser adicionada ou removida do sistema. Para que isso ocorra, o Hamiltoniano total terá que variar com o tempo (MARTIN, 2004).

Neste trabalho, não será abordada a teoria TD-DFT e todos os nossos cálculos foram realizados dentro do escopo da teoria DFT padrão incrementado de acordo com os pacotes fornecidos pelo SIESTA.

# Capítulo 3

## TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

---

---

A teoria do funcional da densidade DFT tem como princípio básico, a premissa que qualquer propriedade de um sistema de muitas partículas interagentes podem ser vistas como um funcional da densidade do estado fundamental  $\rho_o(\vec{r})$ , que é uma função escalar da posição em princípio (MARTIN, 2004; JONES; GUNNARSSON, 1989). Na seção a seguir, iremos estudar o Hamiltoniano completo utilizado para a investigação de átomos multieletrônicos.

### 3.1 Átomos Multieletrônicos

A equação (3.1) descreve o Hamiltoniano geral para átomos multieletrônicos não relativísticos e sem ação de qualquer campo externo

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^{M'} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{m} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{M'} \sum_{\beta>\alpha}^{M'} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{M'} \frac{Z_{\alpha}e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}, \quad (3.1)$$

O primeiro termo da equação (3.1) descreve a energia cinética dos núcleos, o segundo termo a energia cinética dos elétrons, a energia potencial repulsiva entre elétrons é calculada pelo terceiro termo. Já o quarto termo representa a energia potencial repulsiva entre núcleos e por último, o quinto termo a energia potencial atrativa entre núcleos e elétrons, onde  $M'$  é o número de núcleos do sistema,  $N$  é o número de elétrons,  $M_{\alpha}$  é a massa do núcleo  $\alpha$ ,  $m_i$  é a massa do elétron  $i$ . O número atômico é representado por  $Z$ , onde  $Z_{\alpha}$  é o número atômico do núcleo  $\alpha$  e  $Z_{\beta}$  o número atômico do núcleo  $\beta$ , a carga elementar do elétron  $e$  vale  $1,60217 \times 10^{-19}$  C (TIPLER; MOSCA, 2009). As posições dos núcleos são representadas por  $\vec{R}_{\alpha}$  e  $\vec{R}_{\beta}$  e as posições dos elétrons são descritas por  $\vec{r}_i$  e  $\vec{r}_j$ . A permissividade elétrica no vácuo  $\epsilon_o$  vale

$8,85518 \times 10^{-12} \text{ C}^2 / (\text{N} \cdot \text{m}^2)$  no sistema internacional (TIPLER; MOSCA, 2009).

A equação (3.1) é impossível a sua resolução, já que estamos tratando de um número muito grande de variáveis. Contudo, podemos realizar aproximações para que o problema seja um pouco mais factível do ponto de vista computacional.

A separação dos movimentos dos núcleos e dos elétrons é uma ideia imprescindível que é utilizada em diversas aproximações. Para desacoplar os movimentos nucleares e eletrônicos, usamos o fato que os núcleos atômicos são bem mais pesados do que os elétrons e por esse fato eles se movem bem mais lentamente do que os elétrons. Uma boa aproximação é considerar que em uma molécula ou sólido os elétrons estão se movendo em um campo com os núcleos fixos. Uma consequência dessa condição será o fato que a energia cinética dos núcleos tenderá para zero e a energia potencial entre núcleo-núcleo será uma constante no Hamiltoniano eletrônico. Para esse tipo de aproximação dar-se o nome de Born-Oppenheimer (SZABO; OSTLUND, 1947; VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004; MORGON; COUTINHO, 2007).

Dessa maneira, Hamiltoniano na equação (3.1), dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, torna-se:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{m} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{M'} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + E_{II}, \quad (3.2)$$

onde o termo  $E_{II}$  é uma constante e descreve a interação repulsiva entre núcleos. Chamamos a atenção que a energia cinética dos núcleos foi cancelada (zerada) (SZABO; OSTLUND, 1947). A equação (3.2) é a contribuição eletrônica para o Hamiltoniano total que é formado pela contribuição nuclear e pela contribuição eletrônica. Abordaremos, unicamente, as contribuições eletrônicas para o Hamiltoniano total. Todavia, os nossos cálculos levam em consideração as duas contribuições para o Hamiltoniano.

Dessa forma, podemos escrever a equação de Schrödinger para o Hamiltoniano eletrônico como

$$H\Psi = E\Psi, \quad (3.3)$$

onde  $H$  é o Hamiltoniano eletrônico dado pela equação (3.2),  $\Psi$  é a função de onda total do sistema e  $E$  é a energia eletrônica total.

A equação de Schrödinger (3.3) pode ser resolvida através de vários métodos aproximativos como: Hartree, Hartree-Fock e DFT (teoria do funcional da densidade), onde todos os três métodos utilizam autoconsistência durante a sua utilização.

O conceito básico de DFT é tornar possível a realização de cálculos de sistemas de muitos elétrons com baixo custo computacional pela representação do potencial como um funcional não dos orbitais mas da densidade eletrônica (TSUNEDA, 2014).

Neste trabalho, estudaremos apenas o método DFT padrão, haja vista, que o programa (SIESTA) que utilizamos para a resolução dos sistemas emprega tal método.

Na seção seguinte, apresentaremos dois teoremas fundamentais para se calcular a energia do estado fundamental teoricamente de qualquer sistema por meio da teoria do funcional da densidade (DFT), onde por meio da obtenção da densidade eletrônica do estado fundamental, podemos calcular qualquer propriedade de um sistema de muitos corpos interagentes como átomos, moléculas e/ou sólidos (MARTIN, 2004). Esses teoremas são conhecidos como teoremas de Hohenberg-Kohn cujas deduções são encontradas no apêndice A.

## 3.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Abaixo, seguem os dois teoremas propostos por Hohenberg-Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964; MARTIN, 2004; JENSEN, 2007; LEWARS, 2004; TSUNEDA, 2014; PARR; YANG, 1989):

**Teorema 1:** Para um sistema de partículas interagentes na presença de um potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , o potencial  $V_{ext}(\vec{r})$  é determinado unicamente, exceto por uma constante, pela densidade da partícula do estado fundamental  $\rho_o(\vec{r})$  (MARTIN, 2004; HOHENBERG; KOHN, 1964; PARR; YANG, 1989).

**Teorema 2:** Um funcional universal para a energia  $E[\rho]$  em termos da densidade  $\rho(\vec{r})$  pode ser definido válido para qualquer potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ . Para qualquer potencial particular  $V_{ext}(\vec{r})$ , a energia exata do estado fundamental é o valor mínimo global deste funcional, e a densidade  $\rho(\vec{r})$  que minimiza o funcional é a densidade do estado fundamental exato  $\rho_o(\vec{r})$  (MARTIN, 2004; HOHENBERG; KOHN, 1964; PARR; YANG, 1989).

Na seção seguinte, apresentaremos a formulação de Kohn-Sham para a teoria do funcional da densidade DFT.

## 3.3 Formulação de Kohn-Sham

O cálculo da teoria do funcional da densidade (DFT) veio se desenvolver depois do *Ansatz* de Kohn-Sham, onde propuseram uma forma útil e prática do funcional do estado fundamental se aproximar do funcional dos estados reais multieletrônicos, haja vista, que o teorema de Hohenberg-Kohn fala da existência de tal funcional porém não diz como encontrá-lo. No final deste capítulo, apresentaremos alguns problemas (limitações) da teoria do DFT padrão.

### 3.3.1 Energia de Kohn-Sham

A estratégia de Kohn-Sham foi considerar a energia da molécula, sólido ou cristal como um desvio de uma energia ideal, que depois pode ser calculada exatamente. A discrepância relativamente pequena contém um funcional desconhecido, onde sua aproximação é o principal problema. A energia ideal é tomada com sendo de um sistema de referência fictício não interagente. Além disso, esse sistema fictício possui uma densidade eletrônica  $\rho_r(\vec{r})$  que será exatamente igual aquela do sistema real interagente que queremos calcular (LEWARS, 2004; KOHN; SHAM, 1965), temos

$$\rho_r = \rho_o. \quad (3.4)$$

Observamos que Kohn-Sham utilizam-se de um problema auxiliar para calcular o problema do sistema interagente. Neste momento, estamos tratando da energia eletrônica da molécula, sólido ou cristal, as interações núcleo-núcleo e energia cinética dos núcleos não são levadas em consideração. Na seção anterior, estudamos a aproximação de Born-Oppenheimer que considera a energia cinética nuclear muito pequena, próxima de zero e as distâncias internucleares fixas. Dessa maneira, a energia repulsiva núcleo-núcleo será uma constante.

Portanto, a energia eletrônica do estado fundamental real  $E(\rho_o)$  é a soma da energia cinética dos elétrons, mais a energia potencial atrativa entre núcleo-elétron e a energia potencial repulsiva entre elétrons. Escrevendo a equação (3.1) em unidades atômicas ( $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_o = 1$ ) e adotando as aproximações acima descrita, temos

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{M'} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + E_{II}, \quad (3.5)$$

ou no formato de energia como funcional da densidade do estado fundamental real.

$$E_o = \langle T[\rho_o] \rangle + \langle V_{Ne}[\rho_o] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_o] \rangle. \quad (3.6)$$

Notamos que a soma dos valores esperados é a energia do sistema real e que cada componente da energia é um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental. Logo, obtemos a energia no estado fundamental

$$E_o = \int \rho_o(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \langle T[\rho_o] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_o] \rangle. \quad (3.7)$$

Não conhecemos os funcionais  $\langle T[\rho_o] \rangle$  e  $\langle V_{ee}[\rho_o] \rangle$ , logo, a equação acima não é operacional para calcular a energia do sistema (LEWARS, 2004).

Para tornar a energia do estado fundamental  $E_o$ , representado pela equação (3.7), praticável, Kohn-Sham propuseram um sistema de partículas não interagentes, onde os cálculos são mais

factíveis. A ideia é mudar de problema, um problema de sistema de partículas interagentes será substituído por um problema de sistema de partículas não interagentes. A interação que foi inicialmente perdida será recuperada naturalmente com a inclusão de novas definições. Definimos um desvio para a energia cinética real, abaixo

$$\Delta\langle T[\rho_o] \rangle \equiv \langle T[\rho_o] \rangle - \langle T_r[\rho] \rangle, \quad (3.8)$$

onde o índice  $r$  está relacionado com o sistema não interagente. Assim, a equação (3.8), acima, calcula o desvio entre a energia cinética do sistema real (interagente) e do sistema não interagente (LEWARS, 2004).

Na mesma linha de raciocínio, calcula-se o desvio da energia de interação elétron-elétron.

$$\Delta\langle V_{ee}[\rho_o] \rangle = \langle V_{ee}[\rho_o] \rangle - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_o(\vec{r}_1)\rho_o(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (3.9)$$

Isolando, respectivamente, o termo  $\langle V_{ee}[\rho_o] \rangle$  e  $\langle T[\rho_o] \rangle$  na equação (3.9) e (3.8) e substituindo ambos os termos na equação (3.7) obtemos

$$E_o = \int \rho_o(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + \langle T_r[\rho] \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_o(\vec{r}_1)\rho_o(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \Delta\langle T[\rho_o] \rangle + \Delta\langle V_{ee}[\rho_o] \rangle. \quad (3.10)$$

A soma dos dois últimos termos é conhecida com energia de troca-correlação. Assim,

$$E_{XC}[\rho_o] = \Delta\langle T[\rho_o] \rangle + \Delta\langle V_{ee}[\rho_o] \rangle, \quad (3.11)$$

onde o termo  $\Delta\langle T[\rho_o] \rangle$  representa a energia cinética de correlação dos elétrons e o termo  $\Delta\langle V_{ee}[\rho_o] \rangle$  descreve a energia potencial de correlação e a energia de troca. Reescrevendo a equação (3.10),

$$E_o = \int \rho_o(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + \langle T_r[\rho_o] \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_o(\vec{r}_1)\rho_o(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho_o], \quad (3.12)$$

onde o primeiro termo descreve a energia associada ao potencial externo, o segundo termo  $\langle T_r[\rho_o] \rangle$  é a energia cinética dos elétrons não-interagentes, o terceiro é a energia de Hartree e por último o termo de troca-correlação (LEWARS, 2004).

A energia cinética é calculada como o valor esperado da soma do operador de energia cinética de um elétron sobre as funções de onda do estado fundamental multieletrônico do sistema referencial,

$$\langle T_r[\rho_o] \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Psi_r | \nabla_i^2 | \Psi_r \rangle. \quad (3.13)$$

Chamamos a atenção que a equação (3.13) refere-se a sistemas não interagentes, assim, a função de onda  $\Psi$  pode ser escrita, por meio de simples determinantes de Slater de orbitais

moleculares. Cada um orbital é o produto de um orbital espacial KS (Kohn-Sham) e uma função de spin. Utilizaremos das regras de Slater-Condon para simplificar as integrais da equação (3.13) que será escrita em termos dos orbitais espaciais de Kohn-Sham. Logo,

$$\langle T_r[\rho_o] \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \psi_i^{KS}(1) \rangle. \quad (3.14)$$

A teoria do funcional da densidade por si não envolve funções de onda. Porém, a abordagem que Kohn-Sham deram à teoria, para torná-la operacional, utiliza-se de orbitais como uma forma de calcular a função densidade e energia cinética do sistema não-interagente (LEWARS, 2004). Conhecendo a função densidade do estado fundamental, pode-se calcular com certa facilidade o terceiro e quarto termo da equação (3.12).

Uma das grandes dificuldades em cálculos DFT são as obtenções dos funcionais das energias de troca-correlação exatos. Hoje a principal área de pesquisa é a proposição de tais funcionais.

Na seção seguinte, investigaremos as equações de Kohn-Sham.

### 3.3.2 Equações de Kohn-Sham

Para descrevermos as equações de Kohn-Sham, precisamos empregar o princípio variacional na energia total descrita na equação (3.12). Uma vez que o segundo teorema de Hohenberg-Kohn nos assegura tal aplicação (MARTIN, 2004; LEWARS, 2004). Além disso, admitimos o fato que a densidade eletrônica do sistema não interagente  $\rho_r(\vec{r})$  é a mesma densidade do sistema real  $\rho_o(\vec{r})$ . Seja,

$$\rho_o(\vec{r}) = \rho_r(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}(1)|^2, \quad (3.15)$$

onde  $\psi_i^{KS}$  são os orbitais espaciais de Kohn-Sham. Substituindo a equação (3.14) na equação (3.12) teremos

$$\begin{aligned} E_o = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \psi_i^{KS}(1) \rangle + \int \rho_o(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \\ & + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_o(\vec{r}_1) \rho_o(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho_o]. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Vamos escrever a equação (3.16) de forma mais condensada. Observamos que apenas a energia cinética depende explicitamente dos orbitais, enquanto, nos outros termos a dependência é explícita da densidade. Vamos, reescrever a equação (3.16) na forma de funcional.

A seguir,

$$E_o = T_s + E_{ext}[\rho] + E_{hatree}[\rho] + E_{XC}[\rho]. \quad (3.17)$$

Calculamos o ponto de extremo da equação (3.17) em relação aos orbitais, para isso, utilizamos da condição, abaixo

$$\frac{\delta E_o}{\delta \psi_i^{*(KS)}(\vec{r})}. \quad (3.18)$$

Seja,  $\psi_i^{*(KS)}(\vec{r}) = \psi_i^*(\vec{r})$ . Mudamos a notação para que a equação não fique sobrecarregada (MARTIN, 2004).

$$\frac{\delta E_o}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\vec{r})} \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} + \frac{\delta E_{hatree}}{\delta \rho(\vec{r})} \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \psi_i^*(\vec{r})}. \quad (3.19)$$

Reorganizando os termos, obtemos,

$$\frac{\delta E_o}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} + \left[ \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{hatree}}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \psi_i^*(\vec{r})}. \quad (3.20)$$

Utilizando as equações (3.15) e (3.14),

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}), \quad (3.21)$$

$$\frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} = \psi_i(\vec{r}). \quad (3.22)$$

Da equação (3.5), podemos calcular o valor esperado para o Hamiltoniano H (PARR; YANG, 1989),

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (3.23)$$

Os autoestados do Hamiltoniano de muitos corpo são pontos estacionários (ponto de sela ou ponto de mínimo) da energia acima. Eles podem ser encontrados variando a razão acima ou variando o numerador pela restrição de ortonormalidade ( $\langle \Psi | \Psi \rangle - 1$ ), que podem ser feitos via multiplicadores de Lagrange (PARR; YANG, 1989; MARTIN, 2004). A seguir,

$$\delta [\langle \Psi | H | \Psi \rangle - E(\langle \Psi | \Psi \rangle - 1)] = 0. \quad (3.24)$$

A equação acima equivale ao princípio Rayligh-Ritz o qual o funcional

$$\Omega_{RR} = \langle \Psi | H - E | \Psi \rangle, \quad (3.25)$$

seja estacionário em qualquer solução  $|\Psi_m\rangle$  para o caso onde o funcional de energia é linear

nas funções bra  $\langle \Psi |$  e no ket  $|\Psi\rangle$ . A variação do bra  $\langle \Psi |$  conduz, a equação abaixo:

$$\langle \delta\Psi | H - E | \Psi \rangle = 0. \quad (3.26)$$

Já que a condição acima deve ser válida para todos os  $\langle \delta\Psi |$  possíveis. Essa condição só pode ser satisfeita apenas se o ket  $|\Psi\rangle$  satisfizer a equação de Schrödinger independente do tempo (MARTIN, 2004).

$$H |\Psi_m\rangle = E |\Psi_m\rangle. \quad (3.27)$$

Assim,

$$H_{KS}\psi_i^{KS} = \epsilon_i^{KS}\psi_i^{KS}. \quad (3.28)$$

A seguir, apresentamos uma outra maneira de encontrar a equação de autovalor de Kohn-Sham (3.28), para isso utilizamos o princípio variacional

$$\delta \left[ E_0[\rho] - \lambda \left( \int \Psi_i^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r})d\vec{r} - 1 \right) \right] = 0, \quad (3.29)$$

onde  $\lambda$  é o multiplicador de Lagrange e o termo da integral, representa o vínculo onde qualquer autoestado do Hamiltoniano de Kohn-Sham é normalizado (PARR; YANG, 1989). Aplicando o  $\delta$ , temos:

$$\frac{\delta E_0[\rho]}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} - \frac{\delta}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} \left[ \lambda \left( \int \Psi_i^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r})d\vec{r} - 1 \right) \right] = 0. \quad (3.30)$$

Usando o resultado da equação (3.20) obtemos

$$\frac{\delta T_s}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} + \left[ \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{hatree}}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} - \lambda \Psi_i(\vec{r}) = 0, \quad (3.31)$$

o termo entre colchetes na equação acima, chamaremos de uma energia potencial efetiva  $V_{ef}^{KS}$ , fazendo uso das equações (3.21) e (3.22) chegaremos na equação,

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi_i(\vec{r}) + V_{ef}\Psi_i(\vec{r}) = \lambda\Psi_i(\vec{r}). \quad (3.32)$$

Reescrevendo a equação (3.32) temos

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}^{KS} \right] \Psi_i^{KS}(\vec{r}) = E_i^{KS}\Psi_i^{KS}(\vec{r}), \quad (3.33)$$

onde  $V_{ef}^{KS}$  é a soma do potencial externo  $V_{ext}$ , potencial de Hartree  $V_{Hartree}$  e potencial de troca-correlação  $V_{XC}$ , onde  $V_{ef} = V_{ext} + V_{Hartree} + V_{XC}$ . A equação (3.33) acima é conhecida como a equação de Kohn-Sham para autovalores (PARR; YANG, 1989; KOHN; SHAM, 1965). A equação (3.33) deverá ser resolvida autoconsistentemente, já que a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$

do estado fundamental não é conhecida.

Na seção abaixo, investigaremos o potencial de troca-correlação. Sabemos que a limitação da teoria do DFT está relacionada à precisão deste tipo de energia potencial, assim, quanto mais exatos forem as aproximação empregadas neste termo mais próximos dos valores experimentais serão obtidas com tal teoria.

### 3.4 Potencial de Troca-Correlação

Lembremos da expressão do funcional de troca-correlação, equação (3.11). E do termo na equação de Kohn-Sham relacionado a sua contribuição. Devemos calcular a variação do funcional de troca-correlação (JONES; GUNNARSSON, 1989). Temos,

$$\delta E_{XC}[\rho] = \int V_{XC}(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int V_{XC}(\vec{r}) \delta \sum_i \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.34)$$

onde

$$V_{XC}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (3.35)$$

A equação (3.35) é a derivada do funcional de troca-correlação  $E_{XC}[\rho]$ . Comparações entre dados experimentais e teóricos mostram que a teoria do funcional da densidade subestima a energia de gap em isolantes e semicondutores. Todavia, de forma geral, tratam as curvas de dispersão da banda de valência e condução com razoável exatidão (GROSSO; PARRAVICINI, 2000).

#### 3.4.1 Aproximação local da densidade-LDA

A definição para o funcional de troca-correlação, da forma apresentada pela equação (3.11), não é prática para ser utilizada.

Entre as aproximações para o funcional de troca-correlação  $E_{XC}[\rho]$  a aproximação mais popular é a conhecida como LDA (aproximação da densidade local). Essa aproximação se justifica particularmente em sistemas onde a densidade espacial varia muito pouco de um ponto para outro do espaço. Na aproximação LDA o funcional de troca-correlação é aproximado pela forma,

$$E_{XC}^{(LDA)}[\rho] = \int E_{XC}(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.36)$$

onde  $E_{XC}(\rho(\vec{r}))$  é a energia de troca-correlação de muitos corpos por elétron de um gás uniforme de elétrons interagindo de densidade  $\rho(\vec{r})$ . O potencial de troca-correlação produzido

pelo funcional torna-se

$$V_{XC}^{(LDA)} \equiv \frac{\delta E_{XC}^{(LDA)}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = E_{XC}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{dE_{XC}(\rho(\vec{r}))}{d\rho(\vec{r})}. \quad (3.37)$$

Na aproximação da densidade local a energia do estado fundamental total  $E_0^{(LDA)}$  toma a forma

$$E_0^{(LDA)} = \sum_i E_i - \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' - \int \rho(\vec{r}) \frac{dE_{XC}(\rho(\vec{r}))}{d\rho(\vec{r})} d\vec{r}. \quad (3.38)$$

Existem várias formas propostas para  $E_{XC}$ . Como exemplo, apresentaremos uma expressão dada por Perdew-Zunger, que parametrizaram os resultados numéricos obtidos por Ceperley e Alder via cálculo monte Carlo (PERDEW; ZUNGER, 1981), (GROSSO; PARRAVICINI, 2000). Para bases de eletrons homogêneos e não polarizados, temos

$$E_{XC}(rs) = E_X(rs) + E_C(rs), \quad (3.39)$$

onde  $E_X(rs)$  é a energia de troca e  $E_C(rs)$  é a energia de correlação.

$$E_X(rs) = -\frac{0,4582}{r_s}, \quad (3.40)$$

onde  $r_s$  é um parâmetro adimensional e definido por:

$$\frac{4\pi}{3}(r_s a_B)^3 = \frac{1}{\rho}. \quad (3.41)$$

A energia de correlação poderá ser calculada de duas maneiras diferentes de acordo com o valor do parâmetro  $r_s$ . A seguir, para  $r_s \geq 1$ , temos:

$$E_C(rs) = -\frac{0,1423}{1 + 1,0529\sqrt{r_s} + 0,3334r_s}, \quad (3.42)$$

ou para  $r_s \leq 1$ ,

$$E_C(rs) = -0,0480 + 0,0311\ln(rs) - 0,0116r_s + 0,0020r_s\ln(rs). \quad (3.43)$$

As energias da equações (3.42) e (3.43) estão em Hartree (1 Hartree= 2 Rydberg). Chamamos a atenção que o termo de troca-correlação, ver a equação (3.39), é expressado separadamente. Esta distinção entre os termos é para ficar mais fácil comparar com a abordagem de Hartree-Fock (GROSSO; PARRAVICINI, 2000).

A teoria do funcional da densidade, especialmente junto com LDA, tem se tornado ferramenta muito útil na investigação das propriedades físicas e químicas de sistemas no estado fundamental.

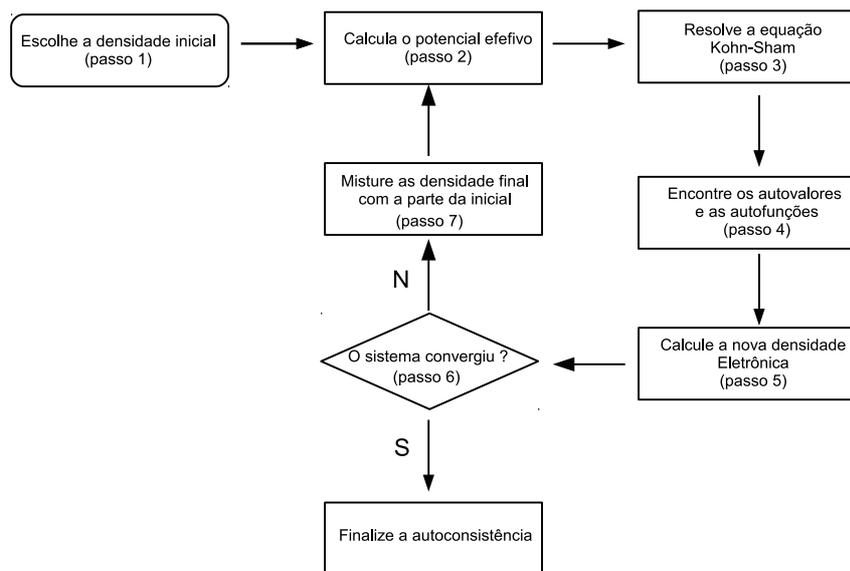
Na próxima seção, estudaremos o processo de autoconsistência utilizado na teoria do fun-

cional da densidade DFT, processo empregado na resolução da equação de Kohn-Sham.

### 3.5 Autoconsistência

O esquema, apresentado na figura (3.1), representa um diagrama de fluxo que é realizado no processo de autoconsistência na teoria DFT. Em muitas teorias, também chamadas de autoconsistentes como Hartree-Fock e Hartree-Fock-Roothan, a inicialização do laço é realizada através da densidade eletrônica tal como a teoria DFT.

O objetivo central do processo é resolver a equação de Kohn-Sham tipo Schrödinger, equação (3.33). Inicialmente, escolhemos uma densidade eletrônica inicial  $\rho_0^{in}(\vec{r})$  (passo 1), em seguida, calculamos o potencial efetivo (passo 2), que é a soma de todas as energias potenciais, utilizando a densidade inicial  $\rho_0^{in}(\vec{r})$ . Logo depois, resolvemos a equação de Kohn-Sham (3.33) (passo 3) e encontramos os autovalores e as autofunções (passo 4). Conhecendo as novas autofunções,



**Figura 3.1: Representação esquemática da autoconsistência via DFT.**

podemos calcular a nova densidade eletrônica através da equação  $\rho = \sum_i \Psi_i^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r})$  (passo 5). Em seguida, há uma tomada de decisão (passo 6), caso o sistema tenha convergido o ciclo autoconsistente pára, e calcula todas as grandezas desejadas, tais como: energia, força, entre outras. Caso contrário, há uma mistura percentual da densidade inicial (passo 1) e a densidade eletrônica de saída (passo 5) e com essa nova densidade se calculará novamente o potencial efetivo (passo 2) e todo o ciclo interativo se repetirá até o sistema alcançar a convergência

esperada.

A condição de parada (convergência) ocorre quando o módulo da diferença entre as densidades eletrônicas  $\rho_0^{in}(\vec{r})$  e  $\rho_F^{out}(\vec{r})$  for menor ou igual ao valor que o usuário estabeleceu na entrada do programa (arquivo.fdf) ou que esteja automaticamente pré-estabelecido.

Na próxima seção, apresentaremos algumas situações que o cálculo DFT não fornecem resultados compatíveis com dados experimentais, ou dentro da faixa aceitável para dados teóricos.

## 3.6 Problemas da Teoria DFT

Nesta seção, discutiremos as principais desvantagens ou limites da teoria DFT padrão. Não estamos levando em consideração qualquer tipo de melhoria no método e/ou teoria. Apenas, tendo como referência os postulados de Hohenberg-Kohn.

Um dos principais problemas do DFT é a incapacidade de melhorar sistematicamente os resultados e a inability de descrever certas propriedades importantes, tais como as interações de van der Waals (JENSEN, 2007; SHOLL; STECKEL, 2009). Outra limitação é a subestimação da energia de gap em materiais semicondutores e isolantes, devido principalmente à dificuldade no cálculo da energia de correlação eletrônica que em DFT é incluída junto com a interação de troca na energia potencial de troca-correlação. Logo, com o desenvolvimento de melhores funcionais de troca-correlação há uma tendência de tornar as energias de gaps mais condizentes como os valores experimentais (SHOLL; STECKEL, 2009).

Outra situação onde cálculos DFT tem sua precisão limitada são os cálculos de estados eletrônicos excitados, uma vez que o teorema de Hohenberg-Kohn foi determinado para sistemas no estado fundamental, mas, isso não significa que não possa fazer previsão via DFT padrão, contudo os resultados serão limitados (SHOLL; STECKEL, 2009).

Hoje em dia, algumas limitações que existiam na teoria foram superadas tais como: interações de van der Waals e cálculos de estados excitados. A primeira com o surgimento dos funcionais com dispersões (GRIMME, 2006) e a segunda com o desenvolvimento da teoria TD-DFT (RUNGE; GROSS, 1984).

No capítulo a seguir, apresentaremos as principais características do programa SIESTA e as propriedades físico-químicas fundamentais que podem ser calculados por tal software.

# Capítulo 4

## SIESTA

---

---

Todas as informações que constam deste capítulo são baseadas na versão estável do programa SIESTA 3.2<sup>3</sup> licença acadêmica. <sup>3</sup>

Utilizamos em nossos cálculos o SIESTA (Iniciativa Espanhola para Simulações Eletrônicas com Muitos Átomos). Ele é um programa gratuito baseado na teoria padrão do funcional densidade DFT escrito em linguagem fortran 95/90 e 77. Onde o mesmo pode ser instalado em duas versões: serial ou paralela (via MPI). O software realiza simulações de dinâmicas em primeiros princípios de moléculas e de sólidos, além de cálculos de estruturas eletrônicas<sup>3</sup> e outras propriedades.

O programa suporta as aproximações GGA (aproximação do gradiente generalizado) ou LDA (aproximação da densidade local) para o funcional de troca-correlação para cálculos com ou sem spin. Como também suporta vários tipos de parametrizações para o funcional de troca-correlação. Na tabela abaixo, mostraremos algumas parametrizações para tal funcional:

Parametrização	LDA	GGA
CA (Ceperley-Alder)	X	
PZ (Perdew-Zunger)	X	
PW92 (Perdew-Zunger)	X	
PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)		X
revPBE (Revised Perdew-Burke-Ernzerhof)		X
RPBE (Revised Perdew-Burke-Ernzerhof)		X
WC (Wu-Cohen)		X
PBEsol (Perdew-Burke-Ernzerhof of Solid)		X

**Tabela 4.1: Tipos de parametrizações para funcionais de troca-correlações**

As interações entre elétrons-íons são calculadas através dos pseudopotenciais não locais de

---

<sup>3</sup>Disponível em: <https://departments.icmab.es/leem/siesta/>; Acessado em fevereiro de 2017.

norma conservada na forma de Kleinman-Bylander. Como base o SIESTA emprega os orbitais atômicos numéricos com diversos tamanhos SZ (simples zeta), DZ (duplo zeta) ou DZP (polarização + duplo zeta), por exemplo.

Exibiremos algumas grandezas físico-químicas que o SIESTA permite-nos calcular: Energia total e parcial, forças atômicas, tensor de stress (tensão), monopolo elétrico, número de população atômicas, orbitais e ligadas, densidades eletrônicas. Além da relaxação na geometria (células fixas e variáveis). Dinâmica molecular (DM) com temperatura constante (Termostato de Nose). O programa também realiza cálculo de dinâmica com células variáveis (Parrinello-Rahman). Cálculo de polarização de spin (colinear ou não colinear). Amostra  $k$  da zona de Brillouin. Cálculos de PDOS (densidade projetada de estados) e LDOS (densidade local de estados), além de DOS (densidade total de estados). Para análise de ligação química, o SIESTA dispõe das curvas de COOP e COHP. Cálculo de polarização elétrica, fônons, estruturas de bandas, propriedades ópticas (utilizando aproximação do momento de dipolo) e cálculo balístico de transporte de elétrons (programa auxiliar TRANSIESTA)<sup>4</sup>.

No apêndice B encontra-se o diagrama de fluxo obedecido pelo SIESTA no momento da inicialização de alguma execução antes que o programa inicie a sua rotina de autoconsistência (condições iniciais do cálculo). Em seguida, apresentaremos algumas informações adicionais sobre as funções de base, haja vista da sua importância nos resultados obtidos.

**Função base:** O siesta fornece a opção ao usuário de escolher a base utilizada nos cálculos, todavia, a função base tem que ser do tipo atômica, ou seja, uma função radial multiplicada por harmônico esférico. Além disso ela tem que ser finita, isto é, ela vai para zero para algum valor de raio de corte. Para isso, o usuário tem que determinar um raio de corte para que a função se anule via comando *PAO.EnergyShift*.

A função base que é constituída pelos orbitais atômicos possui três principais características: tamanho, intervalo e formato.

**Tamanho:** determina o número de orbitais por átomo. O usuário pode escolher entre a SZ (simples zeta), DZ (duplo zeta) e se acrescentar a polarização dos orbitais, temos: SZP (simples zeta com polarização) e a DZP (duplo zeta com polarização). O termo SZ significa que a função radial é constituída apenas por uma função radial simples, este tipo de tamanho da base por ser muito simples ela é utilizada para cálculos qualitativos. Já para cálculo quantitativos é necessário a flexibilização do tamanho da base. Isso, ocorre para a configuração DZ onde a função radial da base é constituída por duas funções radiais. Os tamanhos SZP e DZP são quando leva-se em consideração a polarização da base.

**Intervalo:** significa o raio de corte do orbital. O SIESTA utiliza orbitais estritamente lo-

---

<sup>4</sup>Fonte: Manual SIESTA 3.2. Disponível em: <https://departments.icmab.es/leem/siesta/>; acessado em dezembro de 2019.

calizados (isto é, seu valor é zero além do raio de corte). O usuário escolhe o tamanho do raio de corte da base através do comando `PAO.EnergyShift`, o SIESTA utiliza como padrão o valor 0,02 Ry (Rydberg).

**Formato:** Dentro da linha de trabalho dos pseudopotenciais é importante conservar a consistência entre o pseudopotencial e a forma dos orbitais pseudoatômicos na região do caroço. A forma do orbital em raios muito grande depende do raio de corte e da forma como a localização é imposta.

O padrão do formato para o confinamento da base que o siesta utiliza é conhecido como *fireball* nesta proposta o confinamento é do tipo poço quadrado infinito. O precursor dessa abordagem foi Sankey e Niklewski, em seu artigo PRB 40, 3979 (1989). A ideia principal é determinar um raio de corte no potencial, onde a função de onda estará confinada. Para valores de raios menores que do que o raio de corte o potencial se anula e para valores maiores que o corte, o potencial vai para infinito. Dessa forma, forçando a localização da função de onda. Esse modelo, empiricamente é muito bom, porém, possui alguns percalços tais como, os orbitais produzidos possuem a primeira derivada descontínua no raio de corte e apresenta alguns problemas quando combinado com grades numéricas (SANKEY; NIKLEWSKI, 1989).

Apareceram outras propostas, onde o confinamento seria descrito como funções polinômiais, nesse tipo proposta não teria o problema da descontinuidade da primeira derivada, contudo, há alguns problemas, por exemplo, não existe nenhum raio onde o orbital seja estritamente nulo, consultar por exemplo, A. P. Horsfield, PRB 56, 6594 (1997). Outras propostas surgiram com modificações direta na função de onda, Junquera e colaboradores propuseram um tipo de confinamento com potenciais mais suaves. Esse tipo de confinamento está disponível no SIESTA (JUNQUERA et al., 2001), (HORSFIELD, 1997), (SANKEY; NIKLEWSKI, 1989).

Para maiores detalhes recomendamos a leitura específica sobre bases e/ou o manual do SIESTA que pode ser encontrado em seu web page <sup>5</sup>.

Abaixo, apresentaremos alguns dos principais parâmetros que foram utilizados no SIESTA nos cálculos durante o período do doutoramento. O critério de escolha de alguns desses parâmetros foram adotados os valores padrões que o SIESTA propõe e outros, utilizou-se da experiência do grupo de pesquisa em empregá-los.

Foi utilizado o tamanho da base *DZP* (Polarização e Duplo Zeta) através do comando `PAO.BasisSize`. Para o tipo da base adotamos o *split* quando utilizamos o comando `PAO.BasisType`. Já para o valor do raio de corte foi empregado o valor de 0,01 Ry por meio do comando `PAO.EnergyShift`. Para bases multi-zetas o comando `PAO.SplitNorm` é empregado para definir um raio compatível no emprego do tipo de base de valência. Seu valor padrão de 0,15.

---

<sup>5</sup>Endereço: <https://departments.icmab.es/leem/siesta/CodeAccess/index.html>;, acessado em janeiro de 2020

Para o funcional de troca-correlação foi empregado a aproximação do gradiente generalizado GGA, parâmetro que é controlado através do comando *XC.functional*, a parametrização utilizada foi PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Estes parâmetros foram escolhidos, pois, são observados, frequentemente na literatura em cálculos similares aos nossos, cujos foram realizados durante o período de doutoramento, além do seus empregos serem comuns entre os membros do grupo de pesquisa.

## 4.1 Implementação da Tensão

A tensão é implementada no SIESTA de forma indireta através da variação dos vetores de rede. A seguir, será apresentado os passos, com seus respectivos comando, que devem ser seguidos para implementar tal função no SIESTA 3.2.

1. Definir a posição dos átomos da célula unitária em função dos vetores de rede: *AtomicCoordinatesFormat Fractional*,
2. Adicionar ao programa input.fdf o comando: *GeometryConstraints*,
3. Acrescentar- *stress*+direções da tensão (abaixo do comando anterior),
4. Variar o vetor de rede (percentualmente) na direção da força aplicada: bloco *LatticeVectors*.

No item (3) a direção da aplicação da tensão é a direção que desejamos aplicar uma tensão e devemos mantê-la fixa naquela direção. A tensão (*stress*) nas outras direções deve permanecer livre para relaxarem<sup>5</sup>, consultar o capítulo 2 e o manual do SIESTA.

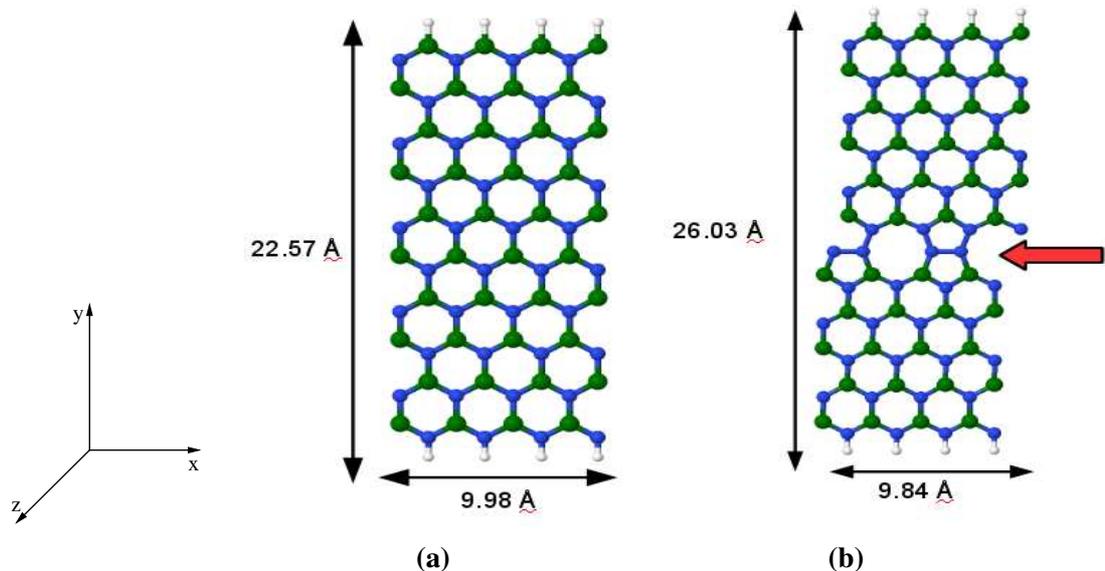
O capítulo seguinte, será destinado à apresentação dos resultados obtidos durante o período de doutoramento. Resultados estes que abrangem propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas de nanofitas de nitretos de boro hexagonal também conhecidas como h-BN com defeitos 558 na presença de tensão uniaxial externa.

Inicialmente, estudaremos as propriedades mecânicas em nanofitas de h-BN com defeito 558-LD e sem defeito. Através do diagrama tensão-deformação investigaremos o módulo de Young e o papel do defeito e da deformação nessa importante grandeza para a engenharia. A seguir, investigaremos o papel do defeito e da deformação nas propriedades eletrônicas, por meio, dos gráficos de estruturas de bandas, energias de gap e densidades de cargas, por exemplo. Finalizando os resultados, na terceira parte analisaremos as principais propriedades ópticas de sólidos tais como: coeficiente de absorção  $\alpha$ , índice de refração  $n$ , reflectância  $R$  e condutividade óptica  $\sigma$ .

# Capítulo 5

## RESULTADOS

Iniciaremos o estudo, apresentando os sistemas que iremos investigar neste capítulo. A figura (5.1a) retrata uma nanofita de nitreto de boro hexagonal com bordas zigzag sem defeito, com largura de  $9,98 \text{ \AA}$  e altura de  $22,57 \text{ \AA}$ . Essa estrutura representa a célula unitária da rede cristalina. Chamaremos nosso sistema de h-ZBNRs (nanofitas de nitretos de boro hexagonal com bordas zigzag). Enquanto, a figura (5.1b) representa o sistema de Z-BNNRs com largura de  $9,84 \text{ \AA}$  e altura de  $26,03 \text{ \AA}$  com defeito 558-LD (defeito linear) que simboliza a célula unitária. A ideia central do estudo é compreender como este tipo de defeito 558-LD juntamente com a aplicação de tensão uniaxial externa distensivas interferem nas propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas dessas nanofitas.

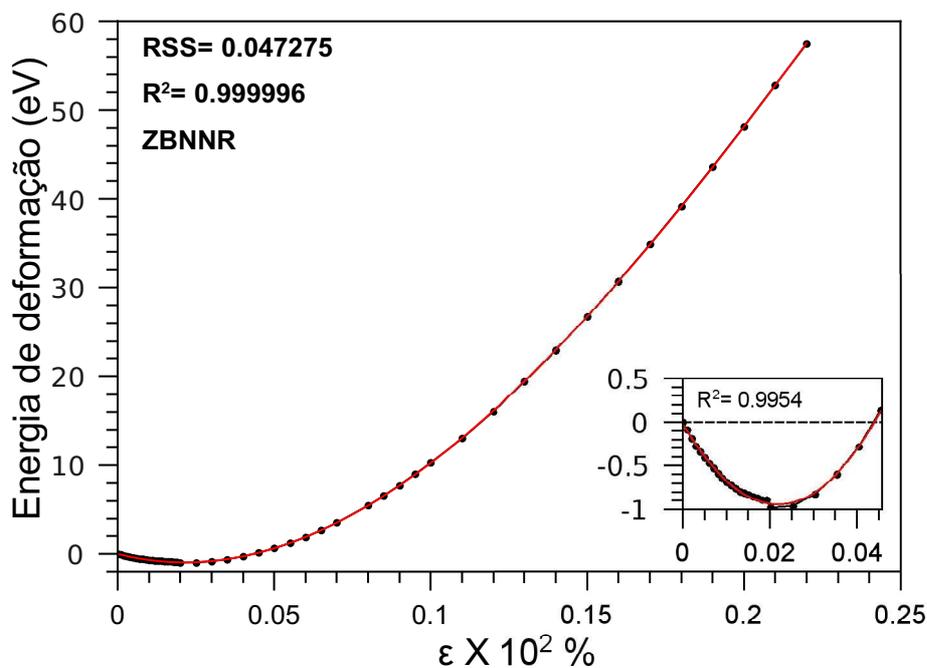


**Figura 5.1:** (a) Célula unitária para h-ZBNRs sem defeitos formado por 88 átomos. (b) Célula unitária para h-ZBNRs com defeito 558-LD formada por 100 átomos. Os átomos em azul representam os nitrogênios, os em verde os átomos de Boro e os átomos em branco são os hidrogênios. A seta em vermelho destaca a região do defeito 558-LD.

A seguir, investigaremos as propriedades mecânicas, onde obteremos o módulo de Young de duas formas diferentes: a primeira, através da análise gráfica e a segunda forma por meio de cálculo analítico. Além dos diagramas tensão-deformação para ambos os casos, para o sistema com defeito 558-LD e sem defeito.

## 5.1 Propriedades Mecânicas

A figura (5.2) mostra a curva de energia de deformação em função da deformação  $\varepsilon$  para o sistema de h-ZBNNRs com defeito 558-LD. Inscrito a curva, observamos um região em destaque da curva maior, onde notamos a existência de energias de deformações negativas para  $\varepsilon$  até próximo 4,5%.

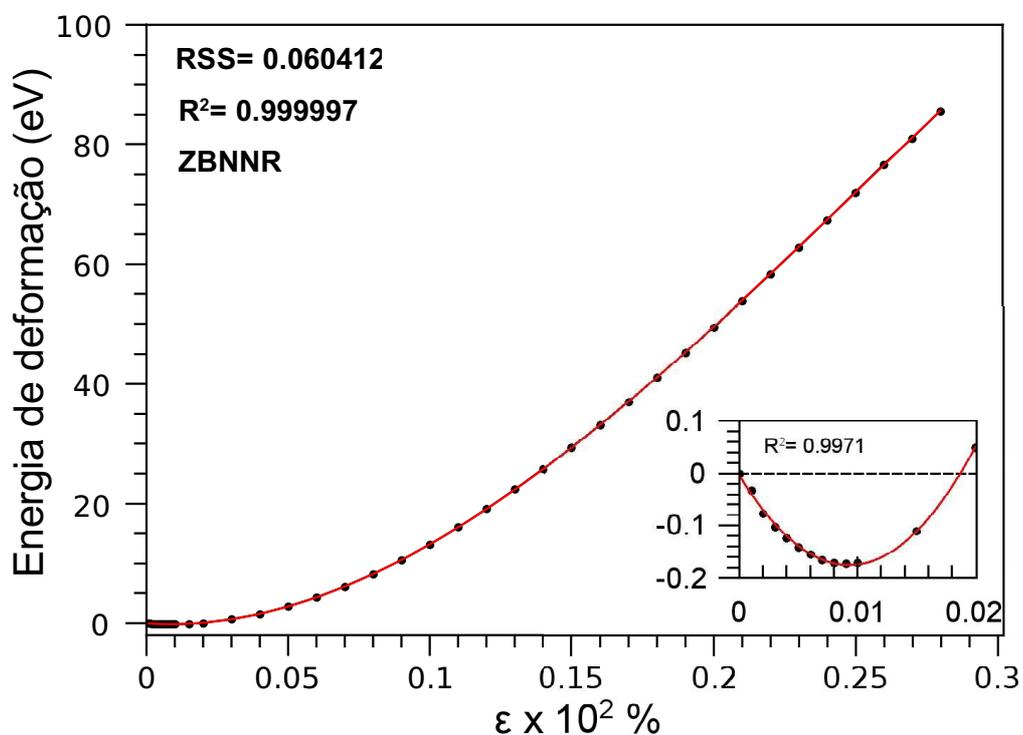


**Figura 5.2:** Energia de deformação para (h-ZBNNRs) com defeito 558- linear) sob tensão externa uniaxial na direção x. A figura inscrita mostra a região com pequenas deformações com energia negativa.

Notamos que para  $\varepsilon$  entre 0% e 2% a energia de deformação diminui, indicando que o sistema é instável para esses níveis de deformações. Para valores de  $\varepsilon$  entre 2% e 4,5% a energia começa a crescer positivamente, porém, permanecendo negativa até por volta de 4,5%. O sistema entra em equilíbrio para  $\varepsilon = 4,5\%$  onde há um equilíbrio entre as forças internas e externas. Acima desse valor, a energia de deformação cresce conforme o esperado. Na figura (5.2) observamos

alguns parâmetros estatísticos como  $R^2$  (coeficiente de determinação ou R-quadrado) e RSS (soma de resíduo quadrado) eles de maneira geral demonstram que a curva vermelha está bem ajustada aos pontos calculados. Adotamos uma regressão polinomial de terceiro grau representada pela curva vermelha. Sabemos que  $R^2$  quanto mais próximo de um, melhor é o ajustamento da curva aos pontos. Em nossos cálculos obtivemos  $R^2= 0,999996$  e  $RSS= 0,047275$ . Já RSS a melhor conformidade ocorre quando  $RSS= 0$ . Esse grau de exatidão será importante para o cálculo do módulo de Young. Testamos outros graus de regressão, por exemplo, o quadrático onde obtivemos os fatores  $R^2= 0,998841$  e  $RSS= 14,359717$ , mas o ajuste da curva aos pontos não foi satisfatório para precisão desejada. Assim, escolhemos o polinômio de terceiro grau, onde obtivemos o ajustamento adequado. Para deformações  $\varepsilon$  acima de 22%, o sistema dá indicações que está próximo do ponto de ruptura. Uma vez que não conseguimos convergir às equações que especificam o sistema para valores acima de 22%.

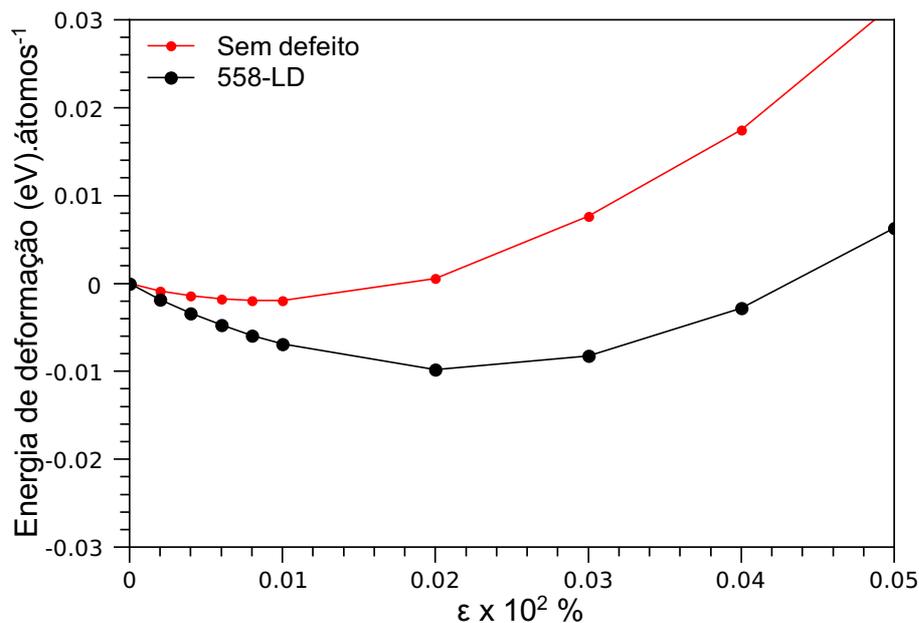
Já na figura (5.3), o sistema não possui nenhum tipo de defeito, a deformação  $\varepsilon$  foi variada de 0-28%. A figura inscrita destaca a região de pequenas deformações 0-2%. Similar à figura (5.2), a curva vermelha representa a curva de regressão polinomial de terceiro grau, onde se obteve  $R^2= 0,999997$  e  $RSS= 0,060412$ .



**Figura 5.3:** Energia de deformação para (h-ZBNNRs) sem defeito sob tensão externa uniaxial na direção x. A figura inscrita mostra a região com pequenas deformações com energia negativa.

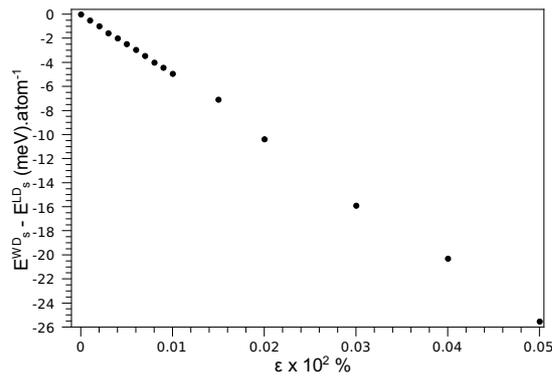
Para  $\varepsilon$  entre 0-1% a energia de deformação diminui, quando  $\varepsilon$  alcança valores acima de 1% a energia aumenta, mas, ainda permanece negativa, até as forças internas e externa se equilibrarem para deformações por volta 2%. Energias de deformações negativas indicam que o sistema é instável. Para  $\varepsilon$  acima de 2% a energia de deformação cresce na medida que a deformação aumenta. O valor máximo que obtivemos para a deformação foi de 28%, acima desse valor não conseguimos convergir as equações que descrevem o sistema, dando indícios da proximidade do seu ponto ruptura. Testamos outros valores para o grau da regressão polinomial, para o caso quadrático, obtemos  $R^2 = 0,998463$  e  $RSS = 45,570958$ , não apresentando exatidão satisfatória.

Quando comparamos as figuras (5.2) e (5.3), notamos que a curva da energia de deformação no sistema com defeito 558-LD é mais inclinada do que para o sistema sem defeito. Esse comportamento vai ser muito importante na explicação do módulo de Young. Além do mais, poderíamos imaginar que a causa da maior energia de deformação no sistema com defeito seria devido ao fato de possuir maior quantidade de átomos na célula unitária. Nessa perspectiva, construímos o gráfico da energia de deformação por átomo, ver a figura (5.4).



**Figura 5.4:** Energia de deformação por átomo em função da deformação.

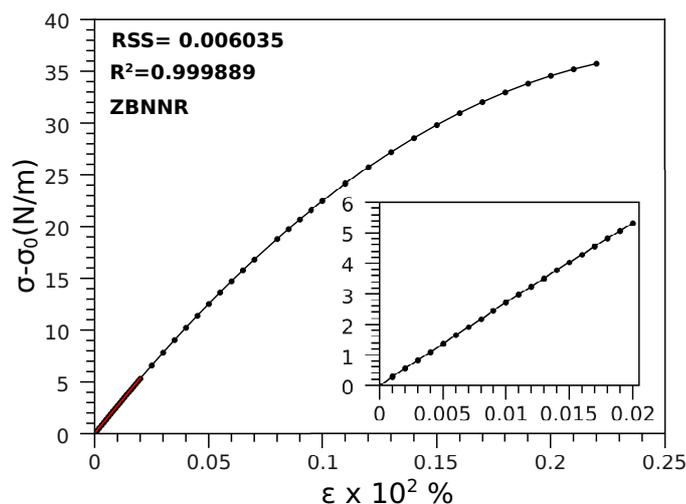
Notamos que o comportamento é similar, mesmo para energia de deformação por átomo, ou seja, observamos uma maior inclinação para sistemas com defeito, dessa maneira desconsideramos a possibilidade da explicação da inclinação devido ao número de átomos da célula unitária. Assim, construímos o gráfico da diferença entre a energia de deformação do sistema com defeito 558-LD e sem defeito, como mostrado na figura (5.5) abaixo.



**Figura 5.5:** Diferença entre a energia de deformação do sistema h-ZBNNRs com defeito 558-LD e sem defeito.

No eixo y temos a diferença do sistema sem defeito ( $E^{WD}$ ) e com defeito 558-LD ( $E^{LD}$ ), mesmo a escala do eixo y sendo muito pequena da ordem de mili, observamos que na medida que a deformação aumenta a diferença entre energias cresce negativamente. Dessa maneira, os sistemas com defeito 558-LD possuem uma maior energia de deformação. Possivelmente, explicado pela forma não homogênea do sistema responder a aplicação da tensão externa devido aos defeitos.

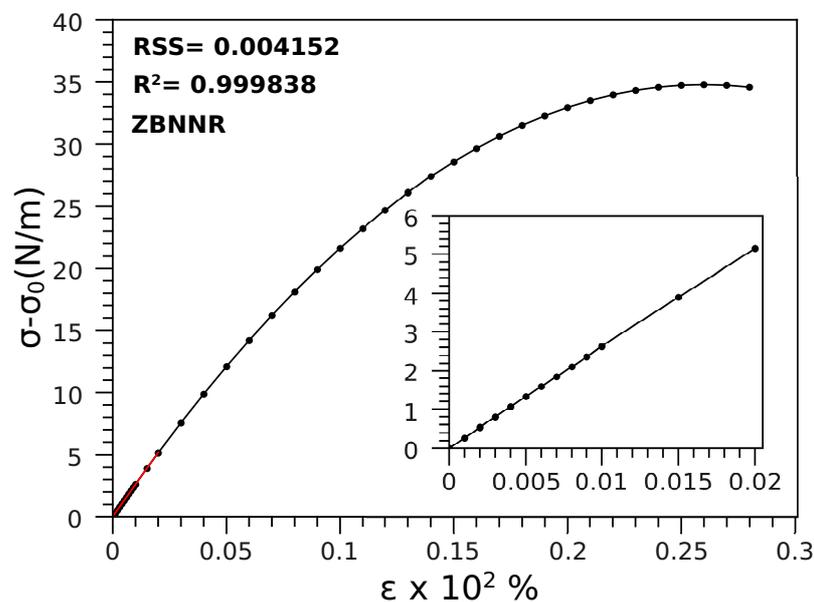
A figura (5.6) mostra o gráfico tensão-deformação para sistema de h-ZBNNRs com defeito 558-LD. A curva vermelha representa a regressão linear dos pontos da curva tensão-deformação na região de pequenas deformações. Obtemos o fator  $R^2 = 0,999889$  e  $RSS = 0,006035$  para a região linear, onde  $\sigma_0$  é a tensão intrínseca.



**Figura 5.6:** Curva de tensão-deformação para h-ZBNNRs com defeito 558-LD. A figura inscrita mostra a região linear. A tensão uniaxial foi aplicada na direção x.

O gráfico inscrito na figura (5.6) é a região linear que foi utilizada no cálculo do módulo de Young que corresponde a deformações de 0-2%. Acima de 2% a curva possui um comportamento não linear como se observa na figura (5.6). Para  $\varepsilon > 22\%$  há uma grande probabilidade do sistema ter alcançado seu ponto de ruptura.

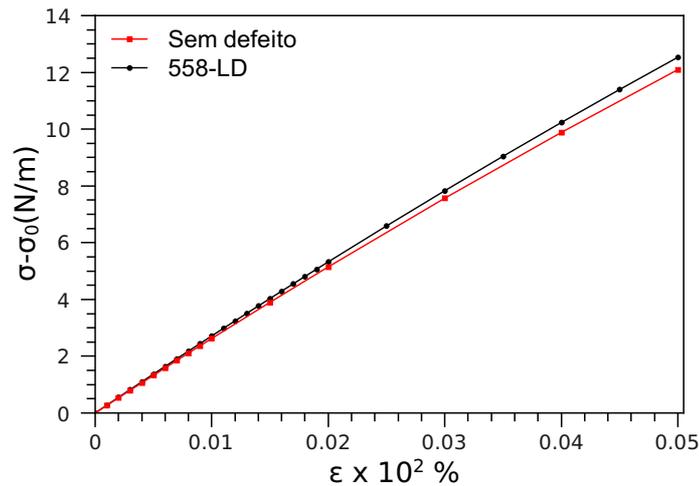
Na figura (5.7), examinaremos o gráfico da tensão-deformação para o sistema h-ZBNRs sem defeito. De maneira análoga, a curva em vermelho representa a regressão linear, região esta que será utilizada para o cálculo do módulo de Young. A região linear, neste sistema, está localizada entre 0-2%, como mostrado na figura inscrita. Para a regressão linear obtivemos  $R^2 = 0,999838$  e  $RSS = 0,004152$ .



**Figura 5.7:** Curva de tensão-deformação para h-ZBNRs sem defeito. A região inscrita mostra a região linear. A tensão uniaxial foi aplicada na direção x.

Para  $\varepsilon$  entre 0-2% temos a região linear do sistema. Acima desse valor temos uma região não linear, que na medida que a deformação aumenta a tensão também cresce. Para  $\varepsilon$  entre 23-28% notamos uma região de *plateaus* apontando para a proximidade da região de ruptura da nanofita.

A figura (5.8) mostra as curvas de tensão-deformação para pequenas deformações, a curva em vermelho para o sistema h-ZBNRs sem defeito e a curva em preto para h-ZBNRs com defeito 558-LD.



**Figura 5.8:** Curva de tensão-deformação para h-ZBNNRs com defeito 558-LD e sem defeito para pequenas deformações.

Notamos que a curva preta possui uma inclinação levemente maior que a curva vermelha na região linear (0-2%), acima de 2%, observamos que ambas as curvas não possuem, mas tal comportamento. Logo, podemos afirmar que o módulo de Young é maior no sistema de h-ZBNNRs com defeito 558-LD do que para h-ZBNNRs sem defeito, porque a inclinação da curva na região linear é o módulo de Young.

Na tabela (5.1), apresentamos os valores obtidos para o módulo de Young, valores estes obtidos de duas maneiras diferentes: análise gráfica e cálculos analíticos.

	558-LD	SD
AG	266,19 N/m	257,36 N/m
FA	276,57 N/m	267,66 N/m

**Tabela 5.1:** Módulos de Young calculados.

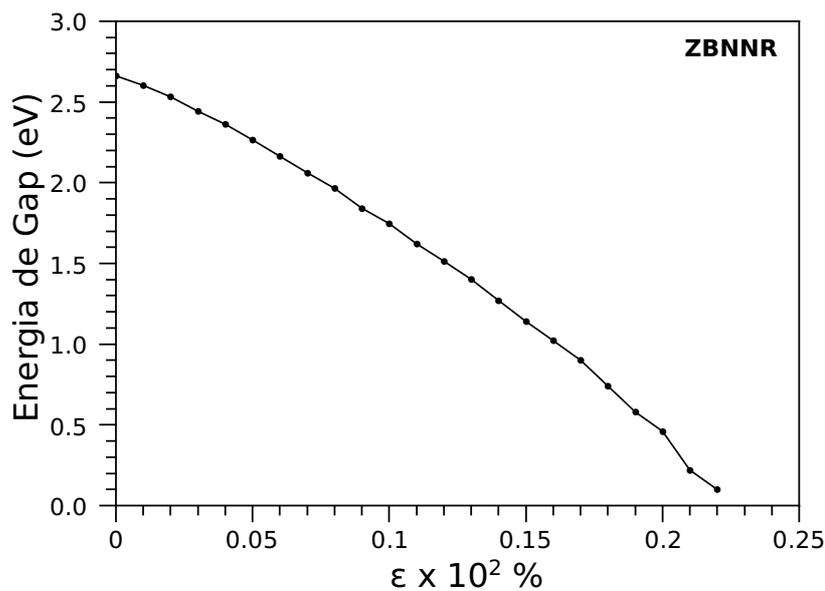
Chamamos a atenção para os valores do módulo de Young  $E$  em sistemas de h-ZBNNRs possuírem valores ligeiramente maiores do que para sistema sem defeito. Para sistemas com defeitos 558-LD encontramos valores para  $E$ , 266,19 N/m e sem defeito de 257,35 N/m. Inicialmente, esses valores tínhamos obtido via cálculo gráfico, calculando o módulo de Young via tangente da região linear da curva. Entretanto, ficamos um pouco hesitantes com esses valores e decidimos calcular via método analítico. Nesse método, obtemos os valores de 276,57 N/m para sistema com defeito 558-LD e 267,66 N/m para sistema sem defeito. Os valores se diferenciam,

ligeiramente, devido ao método utilizado. Mas, como estudamos na figura (5.4), a inclinação da energia de deformação para o sistema h-ZBNRs é mais acentuada e essa inclinação está relacionada ao módulo de Young, nos dando indícios que nossos resultados estivessem corretos.

Na seção seguinte, investigaremos as propriedades eletrônicas para sistema h-ZBNRs com defeito 558-LD e sem defeito. Observaremos a importância do papel dos defeitos nas modificações das propriedades eletrônicas desses sistemas, além das alterações causadas pela tensão externa uniaxial aplicada na direção x. Logo, estudaremos ambos efeitos, simultaneamente.

## 5.2 Propriedades Eletrônicas

A figura (5.9) apresenta a curva de energia de gap em função da deformação  $\varepsilon$  em sistemas de h-ZBNRs com defeito tipo 558-LD. A deformação  $\varepsilon$  foi variada de 0-22%.



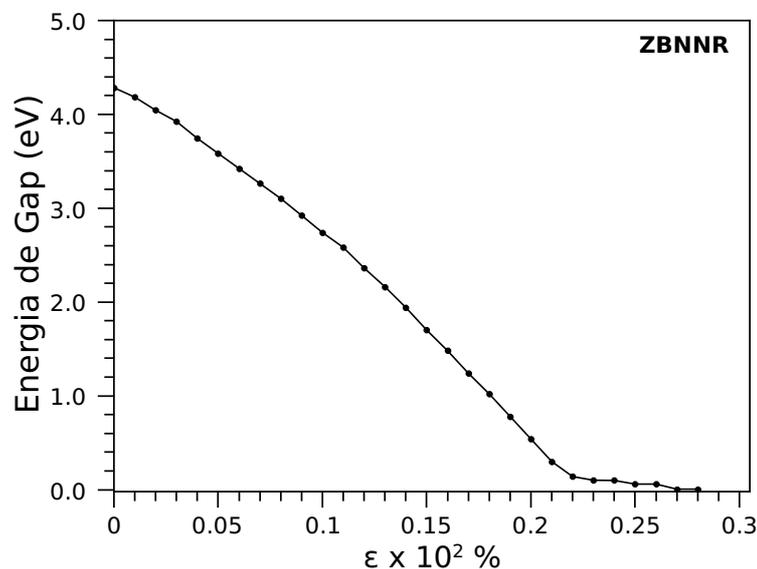
**Figura 5.9:** Energia de gap em função da deformação na direção x para h-ZBNRs com defeito 558-LD. A tensão externa foi aplicada na direção x.

Observamos que na medida que a deformação aumenta a energia de gap diminui. Possibilitando o controle da energia de gap desses sistemas através da tensão uniaxial externa, característica muito importante para aplicações em dispositivos optoeletrônicos. A redução da energia de gap está associada ao movimento das bandas de valência e condução, como será discutido mais a frente.

Notamos que a energia de gap possui valor próximo de 2,7 eV, para o sistema não tensionado  $\varepsilon = 0\%$ . Todavia, quando a tensão externa uniaxial começa a aumentar, gerando uma deformação uniaxial, a energia de gap diminui de 2,7 eV para 88 meV para  $\varepsilon = 0\%$  e  $\varepsilon = 22\%$ , respectivamente. Para deformações acima de 22% não conseguimos convergir o sistema, como indicado anteriormente, o sistema está muito próximo do ponto de quebra. A dinâmica da movimentação das bandas de energias e como elas influenciam nos valores da energia de gap ficará mais claro, quando estudarmos as estruturas de bandas nas figuras (5.11) e (5.12).

Com o propósito de entender o papel do defeito e da tensão nas alterações da energia de gap, estudamos para via de comparação o sistema da figura (5.10), abaixo.

A figura (5.10) mostra como a energia de gap varia com a deformação  $\varepsilon$  em sistemas de h-ZBNRs sem defeito. Calculamos a energia de gap para valores de  $\varepsilon$  variando entre 0-28%.



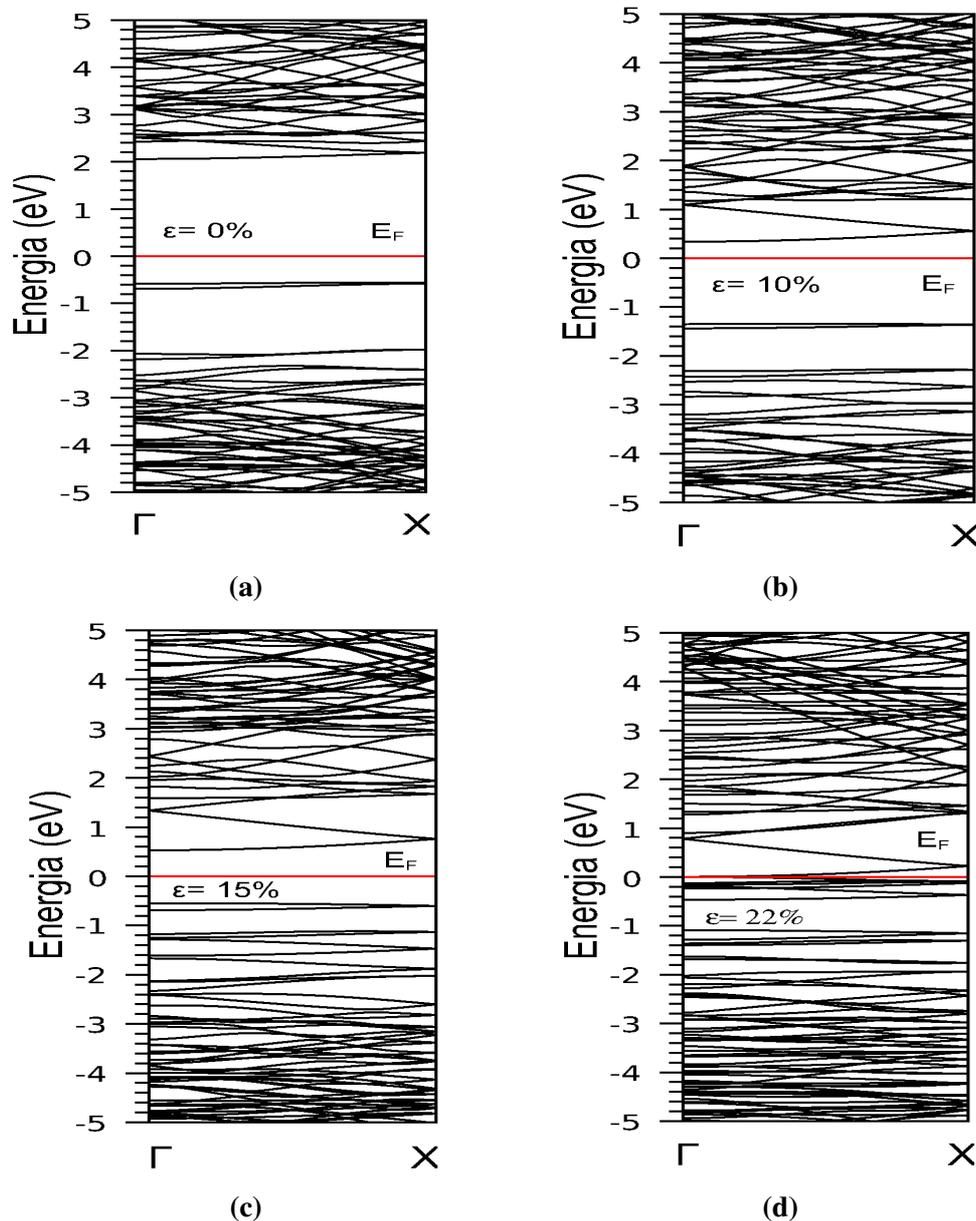
**Figura 5.10:** Energia de gap em função da deformação na direção x para h-ZBNRs sem defeito. A tensão externa foi aplicada na direção x.

Percebemos que a energia de gap diminui na medida que a deformação  $\varepsilon$  aumenta, explicado pelo movimento das bandas de valência e condução como será mostrado na figura (5.12). Notamos que para  $\varepsilon = 0\%$ , a energia de gap vale 4,25 eV e cai para valores de 3,6 meV para  $\varepsilon = 28\%$ . Em  $\varepsilon = 22\%$  até  $\varepsilon = 28\%$ , percebemos uma região com comportamento de *plateaus*, onde a energia de deformação quase não sofre nenhuma mudança com o crescimento da deformação, este fato, nos faz suspeitarmos que o sistema esteja muito próximo da ruptura que supomos ocorrer em valores acima de 28%.

O objetivo de estudarmos as estruturas de bandas desses sistemas é compreendermos como o aumento da tensão e a presença do defeito 558-LD alteram as energias de gaps e uma forma

de entender esse comportamento é pela análise das bandas de energia. Escolhemos valores de deformações  $\varepsilon$  de maneira que todo o intervalo de estudo da deformação  $\varepsilon$  fosse analisado, que para este caso compreende de 0-22%.

A figura (5.11) representa a estrutura de bandas para h-ZBNRs com defeito 558-LD. A curva em vermelho é a energia de Fermi  $E_F$  que foi deslocada para zero. Analisaremos as estruturas para  $\varepsilon=0\%$ ,  $\varepsilon=10\%$ ,  $\varepsilon=15\%$  e  $\varepsilon=22\%$ .

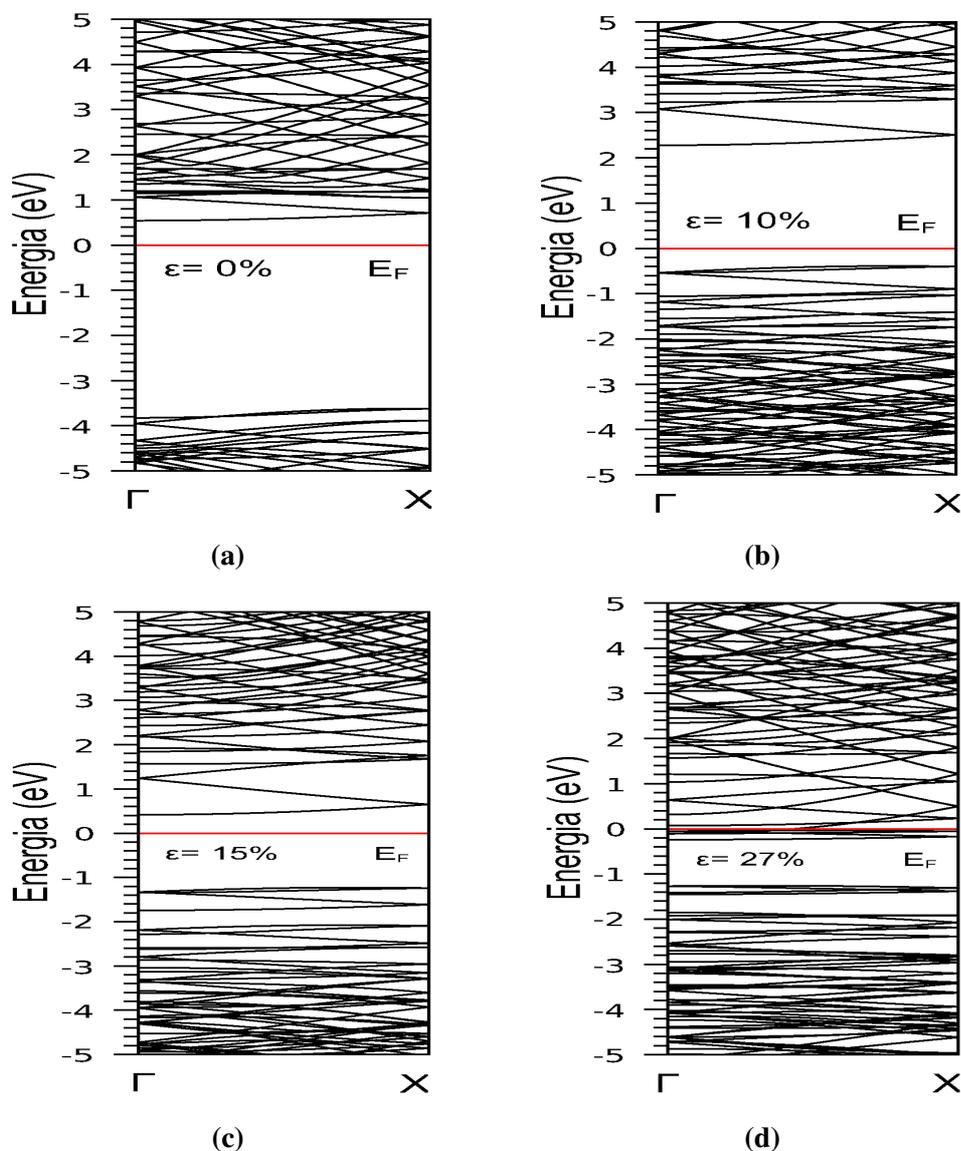


**Figura 5.11:** Estrutura de bandas para h-ZBNRs com defeito 558-LD sob deformação  $\varepsilon$ . Para (a)  $\varepsilon=0\%$ , (b)  $\varepsilon=10\%$ , (c)  $\varepsilon=15\%$  e (d)  $\varepsilon=22\%$ . A energia de Fermi foi definida no zero de energia e representada pela curva vermelha.

Observamos que conforme a deformação  $\varepsilon$  aumenta, as bandas de energia da banda de valência e/ou da banda de condução se deslocam em direção ao nível de Fermi (5.11a)-(5.11d), esse

deslocamento não é uniforme, podendo ocorrer deformações que algumas das bandas se afastem da energia de Fermi, por exemplo na figura (5.11b). Contudo, há a diminuição da energia de gap. Chamamos à atenção que para esse sistema com defeito, figura (5.11a), por exemplo, surge um nível localizado para energia próxima de 0,62 eV. Isso ocorre por causa dos defeitos na estrutura. De uma maneira geral, nos defeitos há acúmulo de cargas que ficam localizadas e essas cargas respondem na estrutura de banda com o aparecimento de níveis de energias entre a energia de Fermi e a banda de valência.

Quando investigamos a estrutura de bandas para h-ZBNNRs sem defeito, figura (5.12), não é observado nenhum nível entre a energia de Fermi e a banda de valência, haja vista que não há defeitos no sistema.

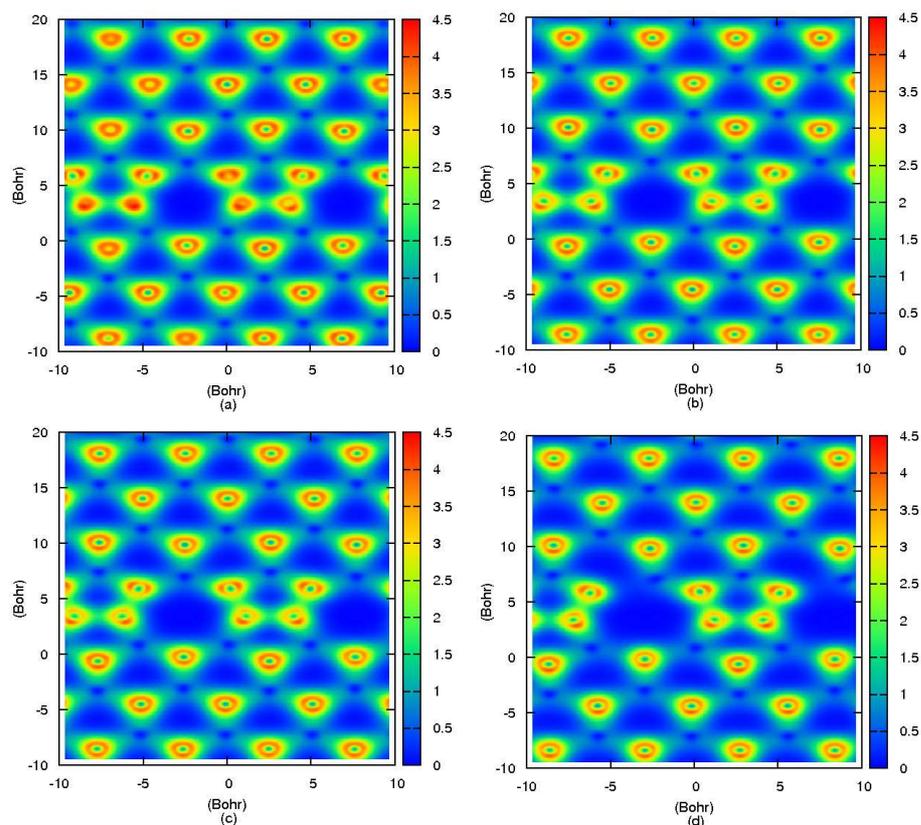


**Figura 5.12:** Estrutura de bandas para h-ZBNNRs sob deformação  $\varepsilon$ . Para (a)  $\varepsilon = 0\%$ , (b)  $\varepsilon = 10\%$ , (c)  $\varepsilon = 15\%$  e (d)  $\varepsilon = 27\%$ . A energia de Fermi  $E_F$  foi definida no zero de energia e representada pela curva vermelha.

Podemos observar as figuras (5.11) e (5.12) que os defeitos 558-LD possuem um papel muito importante na diminuição da energia de gap, independentemente da aplicação de tensão externa, ver por exemplo, as figuras (5.11a) e (5.12a) do ponto de vista da estruturas de bandas, ou mais diretamente, pelas curvas de energia de gap nas figuras (5.9) e (5.10). Quando não existem defeitos 558-LD e nenhuma tensão externa, a energia de gap possui o valor de 4,25 eV, quando é acrescentado ao sistema o defeito 558-LD o gap diminui para 2,7 eV, havendo uma diminuição expressiva.

A seguir, iremos estudar a densidade total de carga dos sistemas de h-ZBNRs com defeito 558-LD e sem defeito. Quando estudamos as estruturas de bandas desses sistemas, em especial, o caso do sistema com defeito 558-LD, afirmamos que os defeitos possuem uma característica de acumular elétrons e esses elétrons seriam os responsáveis pelo aparecimento dos nível de energia nas estruturas de bandas. Dessa forma, neste momento, iremos estudar como essas cargas estão distribuídas nesses defeitos e como o sistema reage a aplicação dessa tensão externa, ocasionando uma possível redistribuição dessas cargas.

A figura (5.13) mostra a densidade total de carga do sistema h-ZBNRs com defeito 558-LD sem tensão externa (5.13a) e na presença de tensão externa (5.13b-d).

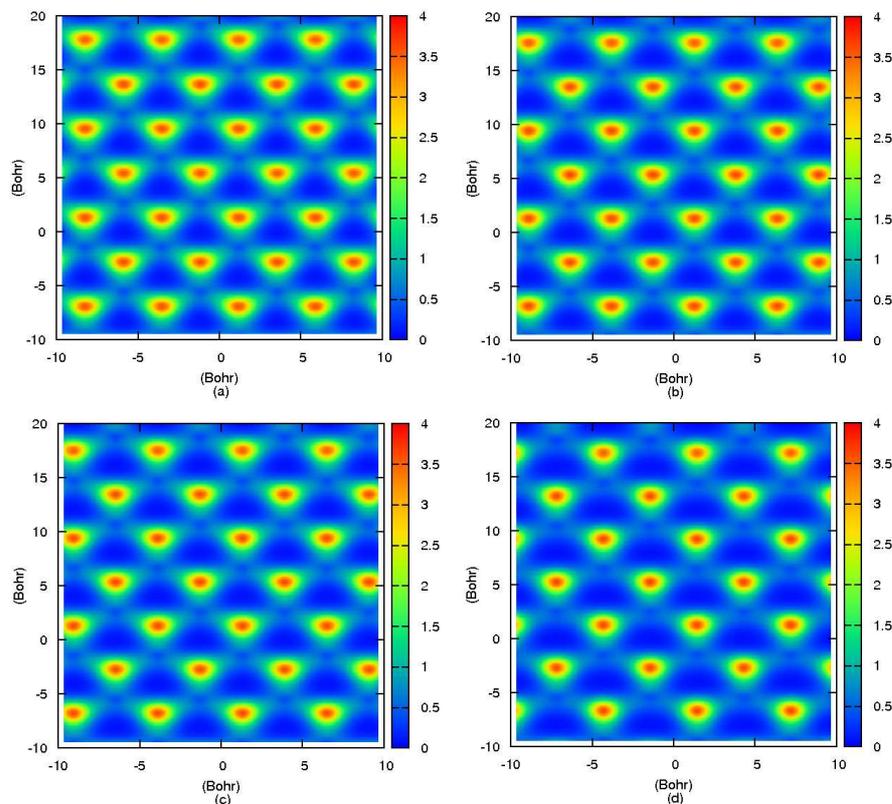


**Figura 5.13:** Densidade total de carga para h-ZBNRs com defeito 558-LD na presença de tensão externa na direção  $x$ . Para (a)  $\varepsilon = 0\%$ , (b)  $\varepsilon = 8\%$ , (c)  $\varepsilon = 10\%$  e (d)  $\varepsilon = 22\%$ . A densidade total de carga é dada em elétron/ $\text{\AA}^3$  e dimensão em Bohr (raio de Bohr) que vale aproximadamente  $0,52 \text{\AA}$ .

Fixamos uma região espacial próximo ao defeito e observamos a densidade de carga sem a presença da tensão externa e para alguns valores de deformação, tais como,  $\varepsilon = 8\%$ ,  $10\%$  e  $22\%$ . Esses valores foram escolhidos para caracterizar todo o intervalo de deformação estudado. Lembremos que  $\varepsilon = 22\%$  está no limiar do ponto de ruptura, logo, faz-se importante calcular a densidade de carga nesse valor de deformação.

A densidade de carga total é nula nas regiões em azul, enquanto as regiões em vermelho são aquelas que possuem maiores valores de densidade total de carga, observando na legenda da figura (5.13). Notemos que para a região do defeito  $558\text{-LD}$  por volta de  $(0-10)\text{\AA}$  é onde se encontram as maiores densidades de cargas, exatamente na região do defeito com valores entre  $(4-4,5)$  elétron/ $\text{\AA}^3$ . Também é verificado que na medida que a tensão externa é aumentada as cargas que estavam localizadas sobre os defeitos começam a se redistribuírem pela estrutura, ver figuras (5.13a-d). Não notamos quase que nenhuma diferença entre as densidades das figuras (5.13b) e (5.13c), haja vista que a diferença de deformação não é grande. Na figura (5.13d), entendemos que o espaçamento entre os átomos que formam o defeito está no limite de sua ruptura como discutido anteriormente.

Na figura (5.14), estudaremos a densidade de carga para h-ZBNRs sem defeito, a análise foi realizada de maneira similar a figura (5.13).



**Figura 5.14:** Densidade total de carga para h-ZBNRs sem defeito na presença de tensão uniaxial na direção x. Para (a)  $\varepsilon = 0\%$ , (b)  $\varepsilon = 8\%$ , (c)  $\varepsilon = 10\%$  e (d)  $\varepsilon = 22\%$ . A densidade total de carga é dada em elétron/ $\text{\AA}^3$  e dimensão em Bohr (raio de Bohr) que vale aproximadamente  $0,52 \text{\AA}$ .

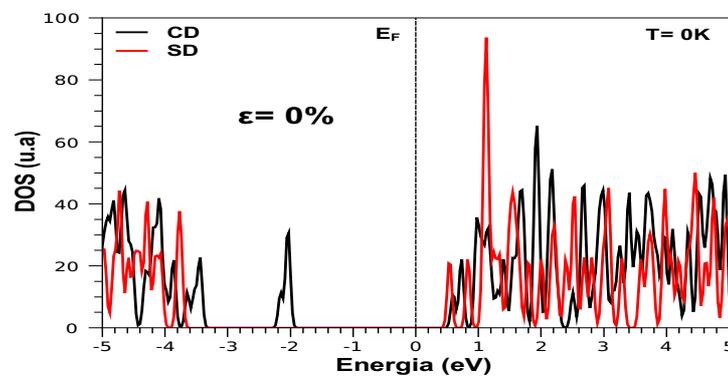
Diferentemente, do sistema da figura (5.13), não existem defeitos para localizar as cargas sobre eles. Porém, verifica-se que as cargas são fortemente localizadas nas regiões dos núcleos, ver figura (5.14).

Comparando as figuras (5.14a-d), notamos que não existe uma distribuição expressiva de cargas com o aumento da tensão externa. É observado que a carga varia radialmente na região do núcleo do vermelho 4,0 elétron/Å<sup>3</sup> até a região do verde 1,5-2,0 elétron/Å<sup>3</sup>.

Se confrontarmos a densidade da figura (5.14) com a figura (5.13), observamos o papel do defeito 558-LD da redistribuição de cargas e o quanto o defeito é importante para um controle das propriedades eletrônicas. Assim, sistemas com defeito 558-LD possuem importantes características para aplicações em dispositivos eletrônicos e na modificação de propriedades físico-químicas.

Vamos retomar o estudo da importância do defeito 558-LD nas propriedades eletrônicas da nanofita de h-BN. Na figura (5.11a), observou-se o surgimento de duas bandas de energias entre o nível de Fermi e a banda de valência. Provamos que os responsáveis pelo aparecimento desses níveis são os defeitos 558-LD comparando as bandas de energia para o sistema sem defeito. Iremos estudar agora, com outra perspectiva, essas bandas de energias que surgem devido à presença de defeitos e investigaremos o mecanismo de atuação desses defeitos na diminuição da energia de gap, característica essencial para possíveis aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Também investigaremos como tais diminuições da energia de gap estão associadas ao aumento da tensão externa aplicada. Uma maneira alternativa de estudar esses efeitos nas propriedades eletrônicas é através das curvas de DOS (densidade total de estados). Será nessa linha de raciocínio que utilizaremos para comentar tais efeitos.

Na figura (5.15), apresentaremos a curva de DOS para os sistemas h-ZBNNRs com defeito 558-LD e SD (sem defeito), tensão externa  $\epsilon = 0\%$  e temperatura  $T = 0K$ . A energia de Fermi  $E_F$  foi deslocada para o zero de energia e representada pela curva preta pontilhada.

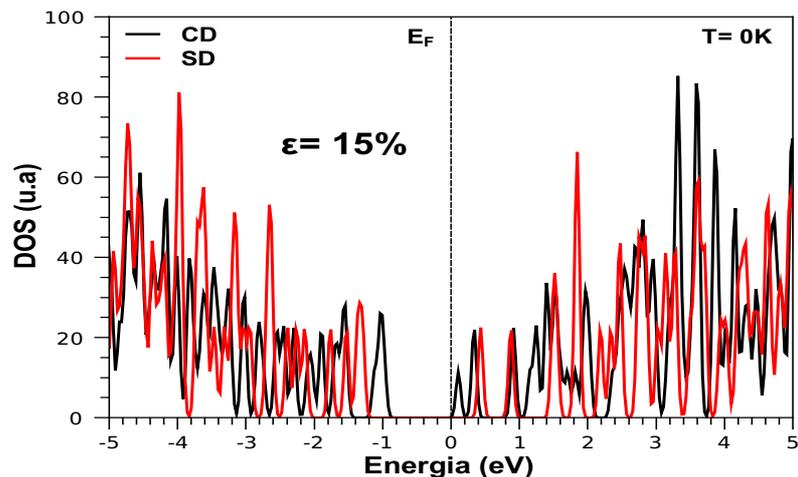


**Figura 5.15: DOS para h-ZBNNRs. Sistemas com defeito (curva preta) e sem defeito (curva vermelha) e  $T = 0K$ .**

A curva preta representa o sistema h-ZBNRs com defeito (CD), enquanto a curva vermelha relaciona-se com o sistema h-ZBNRs sem defeito (SD). Com o objetivo de compreender a ação do defeito 558-LD, comparamos a curva de DOS para ambos os casos. Nota-se que para energias próximas de  $-2,0$  eV um pico no gráfico para o sistema com defeito é notado. Esse pico está relacionado ao acúmulo de cargas que se localizam sobre os defeitos, como foi visto na figura (5.13). Tal comportamento não é observado em sistemas SD (curva em vermelho). Chama-se atenção que tal pico não está associado a qualquer efeito relacionado a temperatura, já que os cálculos todos foram realizados para  $T=0K$  e os efeitos mecânicos foram quase todos reduzidos  $\varepsilon=0\%$ .

Também estudamos DOS levando em considerações deformações  $\varepsilon=15\%$  para os sistemas estudados na figura (5.15). A ideia de calcular com  $\varepsilon \neq 0\%$  é tentar compreender se os efeitos dos defeitos se mantem inalterados com o aumento da deformação.

A figura (5.16) mostra o comportamento da curva DOS para h-ZBNRs para  $\varepsilon=15\%$ .

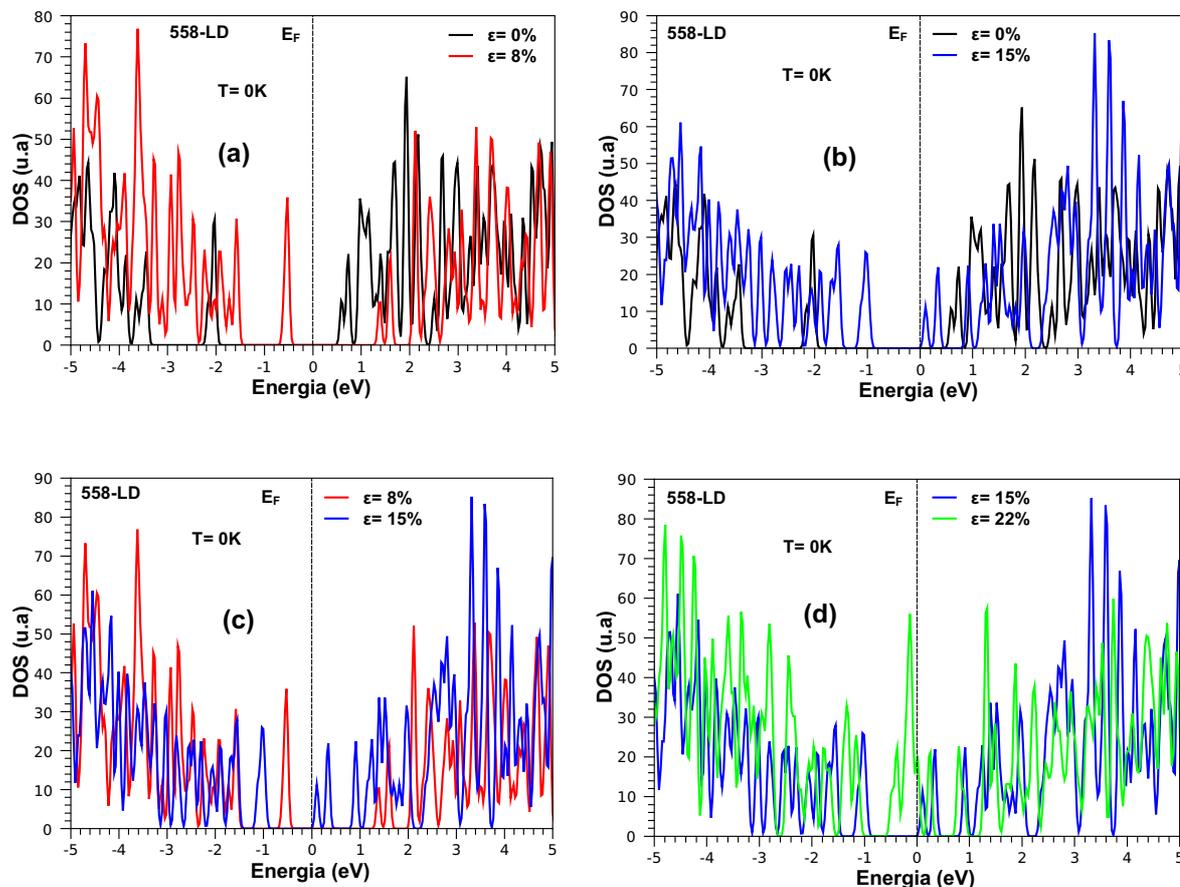


**Figura 5.16: DOS para h-ZBNRs. Sistemas com defeito (curva preta) e sem defeito (curva vermelha) para  $\varepsilon=15\%$  e  $T=0K$ .**

Observamos que ambos sistemas possuem respostas diferentes para o mesmo valor de  $\varepsilon$ . Nota-se um aumento no número de estados ocupados da banda de valência (energias negativas) para ambos os sistemas. Além disso, observa-se um movimento de ambas as bandas em direção da energia de Fermi. Todavia, tal comparação é muito complicada, pois, ambos sistemas são diferentes e possuem respostas diferentes à tensão. Assim, fixaremos o sistema e estudaremos separadamente os efeitos da tensão/deformação nas curvas de densidade total de estados DOS para sistemas de h-ZBNRs com defeito 558-LD e sem defeito.

Na figura (5.17) investigaremos a densidade total de estados DOS para h-ZBNRs com defeito 558-LD quando o sistema está sujeito a deformações  $\varepsilon$  que variam entre 0-22% e  $T=0K$ .

Para uma melhor visualização e compreensão, a análise será realizada em pares de deformações.



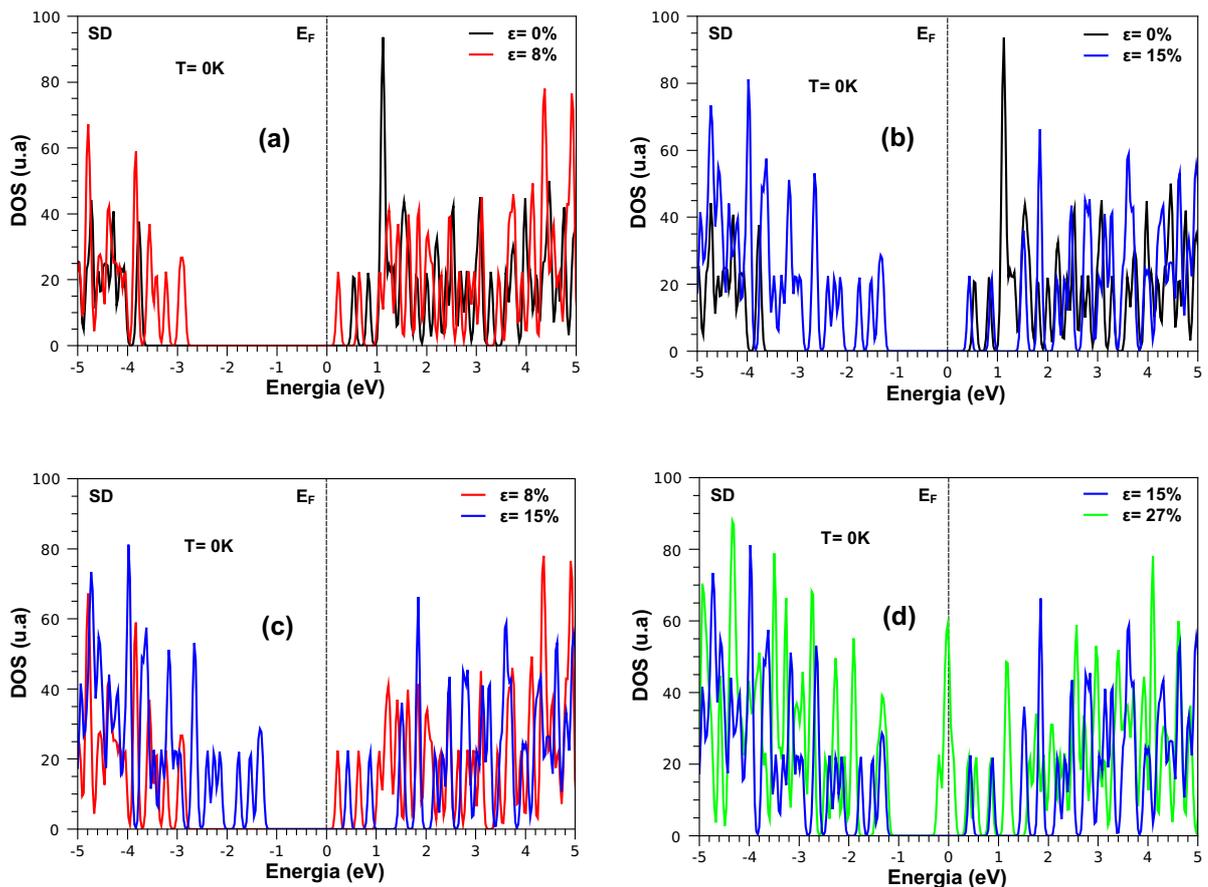
**Figura 5.17:** Comparações DOS em função de pares de deformações para h-ZBNRs com defeito 558-LD. (a)  $\varepsilon = 0-8\%$ , (b)  $\varepsilon = 0-15\%$ , (c)  $\varepsilon = 8-15\%$  e (d)  $\varepsilon = 15-22\%$ . A curva tracejada é a energia de Fermi.

Iniciaremos o estudo com a figura (5.17a) onde visualizamos dois casos distintos um para o sistema sem deformação  $\varepsilon = 0\%$  e outro com  $\varepsilon = 8\%$ . Observemos para  $\varepsilon = 8\%$  (curva em vermelho), o aumento dos estados da banda de valência em comparação aos estados da banda de valência para o sistema com  $\varepsilon = 0\%$  (curva em preto). Bem como o deslocamento dos estados da valência em direção ao nível de Fermi, contudo, os estados da banda de condução (energias positivas) sofrem um deslocamento contrário ao nível de Fermi. Notamos para energia perto de  $-0,5$  eV um pico na densidade de estados para o sistema com  $\varepsilon = 8\%$ . Já quando comparamos com  $\varepsilon = 15\%$ , figura (5.17b), os estados da banda de condução (energias positivas) e da banda de valência (energias negativas) se movimentam em direção ao nível de Fermi. Todavia, não há cruzamento das curvas com a energia de Fermi. A comparação da figura (5.17c) é realizada entre as deformações  $\varepsilon = 8\%$  e  $15\%$ , onde é notado que os estados na banda de condução

mais próximos da energia de Fermi ocorrem para  $\varepsilon=15\%$ , enquanto para a banda de valência acontece para  $\varepsilon=8\%$ , todavia, ocorrem uma compensação fazendo com que a energia de gap seja menor em sistemas com  $\varepsilon=15\%$ , ver a figura (5.9). A DOS na figura (5.17c) é calculada para  $\varepsilon=15\%$  e  $22\%$  o qual para esse valor de  $\varepsilon$  o sistema está na iminência de se romper e está altamente instável. Chama-se a atenção que para  $\varepsilon=22\%$  (curva verde) as bandas de valência e condução estão atreladas.

Observando as figuras (5.17a-d) podemos afirmar que a densidade total de estados DOS varia com o aumento de  $\varepsilon$ . Na medida que  $\varepsilon$  cresce há o aparecimento de mais estados acessíveis ao sistema, este fato faz com que haja a diminuição da energia de gap. Notamos que na figura (5.9), a energia de gap diminui com o aumento da deformação  $\varepsilon$  até muito próximo de zero. Em seguida, estudaremos o sistema h-ZBNRs sem defeito, assim, teremos uma melhor compreensão do papel do defeito 558-LD desses sistemas.

A figura (5.18) mostra as curvas de DOS para h-ZBNRs sem defeito com deformações  $\varepsilon$  variando entre 0-27% para  $T=0K$ .



**Figura 5.18:** Comparações DOS em função de pares de deformações para h-ZBNRs sem defeito. (a)  $\varepsilon=0-8\%$ , (b)  $\varepsilon=0-15\%$ , (c)  $\varepsilon=8-15\%$  e (d)  $\varepsilon=15-27\%$ . A curva tracejada é a energia de Fermi.

Na figura (5.18a) a deformação  $\varepsilon$  vale 0-8%, diferente do sistema (5.17), não encontramos nenhum pico na curva entre o topo da banda de valência (energias negativas) e o nível de Fermi, como esperado, pois, neste sistema não há defeitos em sua estrutura. Em (5.18a) observamos o movimento dos estados da banda de valência e da banda de condução em direção ao zero de energia, originando a diminuição da energia de gap, como visto na figura (5.10). Onde a energia de gap diminui com o aumento da deformação. Além disso, para  $\varepsilon = 8\%$  os estados da banda de condução se deslocam com maior expressão em comparação aos estados da banda de valência. Na figura (5.18b), a comparação é realizada entre  $\varepsilon = 0\%$ -15%. Para  $\varepsilon = 15\%$  os estados da banda de valência possuem um maior deslocamento em direção ao nível de Fermi do que os estados da banda de condução. Comparando as DOS, figura (5.18c), para  $\varepsilon = 8\%$ -15% notamos que os estados da banda de valência mais próximos ao nível de Fermi ocorrem para  $\varepsilon = 15\%$ , enquanto a banda de condução se dá em deformação igual a 8%. No caso da figura (5.18d) em  $\varepsilon = 27\%$ , o sistema está na iminência do seu rompimento, assim, podemos observar um cruzamento dos estados relacionados às bandas. Assim como é observado um pico em cima da energia de Fermi.

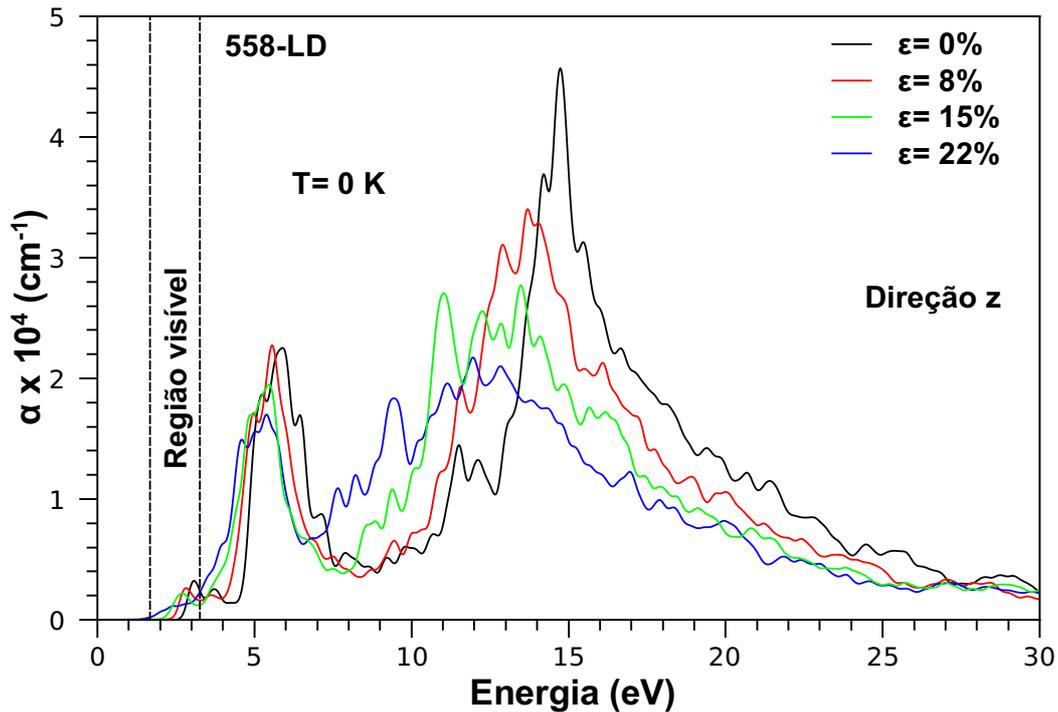
Desse modo, similarmente ao ocorrido na figura (5.17), a deformação possui um importante papel na dinâmica da densidade de estados DOS, alterando as localizações dentro das bandas e tendo como consequência a variação da energia de gap, causando alterações nas propriedades eletrônicas.

De maneira geral, os defeitos possuem importantes papéis nas modificações das propriedades eletrônicas dos sólidos e cristais, observamos este fato de dois pontos de vistas diferentes através das estruturas de bandas e das densidades total de estados. Contudo, as modificações nas propriedades eletrônicas, em especial, as energias de gap, devem ser controladas para futuras aplicações em dispositivos. Todavia, apenas com a inclusão dos defeitos 558-LD não é possível alcançar regulagens mais sensíveis dessas propriedades. Assim sendo, obtemos respostas positivas ao controle das propriedades eletrônicas com a inclusão da tensão externa. Assim, através das duas formas, podemos obter controle desses parâmetros de maneira mais sensível e eficaz.

Na seção seguinte, estudaremos as propriedades ópticas desses sistemas h-ZBNNRs com defeito.

### 5.3 Propriedades Ópticas

Na figura (5.19), investigaremos o coeficiente de absorção  $\alpha$  para h-ZBNNRs e como a tensão/deformação, influenciam no espectro de absorção. De forma geral, há um deslocamento dos picos de absorção.

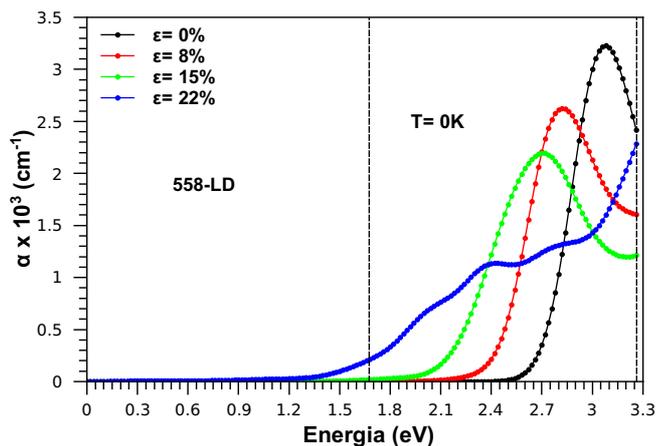


**Figura 5.19:** Coeficiente de absorção para Z-BNNRs com defeito para vários valores de deformações  $\varepsilon$ .

Admitimos como referencial a curva preta que representa o sistema com 0% de strain, verificamos que na medida que se aumenta a aplicação do *strain* ocorre um deslocamento das curvas para o vermelho (*red shift*), ou seja, para menores energias. Esse deslocamento das curvas é mais acentuado quando a energia de incidência está localizada entre 5,5 eV e 15,0 eV. Para energias maiores não é observado uma mudança significativa da influência da deformação no coeficiente de absorção  $\alpha$ . Contudo, essa mudança é menos apreciável para energias de até 5,5 eV. Além dos deslocamentos no coeficiente de absorção, percebe-se que a intensidade do coeficiente diminui quando é aplicada uma tensão e o espectro de absorção de energia é ampliado. Assim, a deformação ao mesmo tempo que desloca o coeficiente de absorção para menores energias (vermelho), diminui sua intensidade e alarga o espectro de absorção.

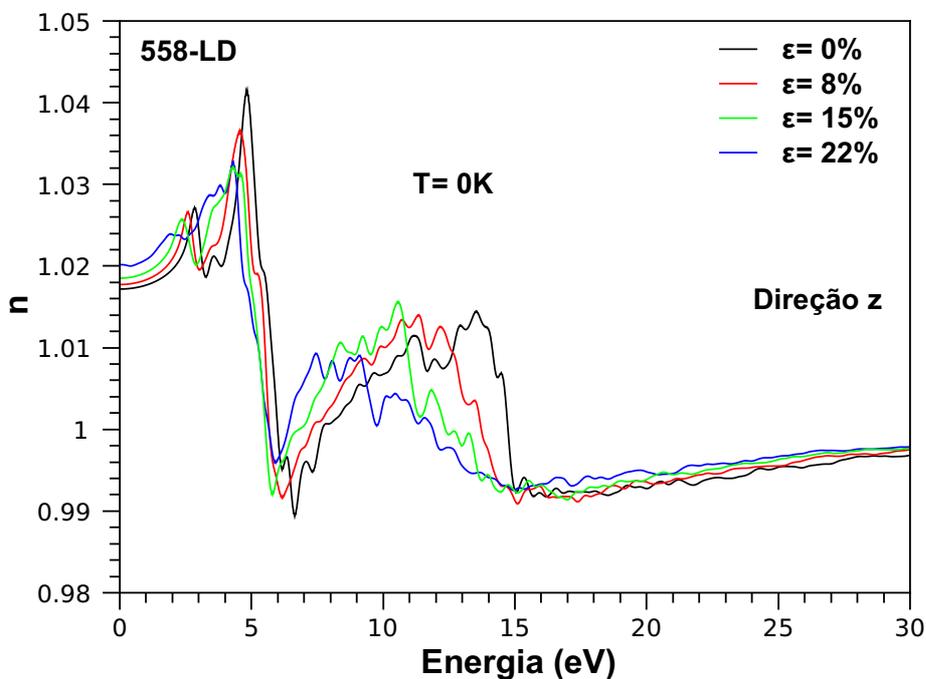
A figura (5.20) mostra uma ampliação da curva do coeficiente de absorção  $\alpha$  da figura (5.19) no intervalo de energia de 0-3,3 eV.

Esse intervalo foi escolhido, pois, neste intervalo está presente os picos de energia associados ao acúmulo de cargas nos defeitos. Com a ampliação ficou melhor de visualização do deslocamento na medida que a deformação  $\varepsilon$  aumenta. Como se pode observar a curva de absorção fica mais alargada para deformações  $\varepsilon = 22\%$ .



**Figura 5.20:** Região ampliada da curva de absorção da figura (5.19) para energias entre 0-3,3 eV.

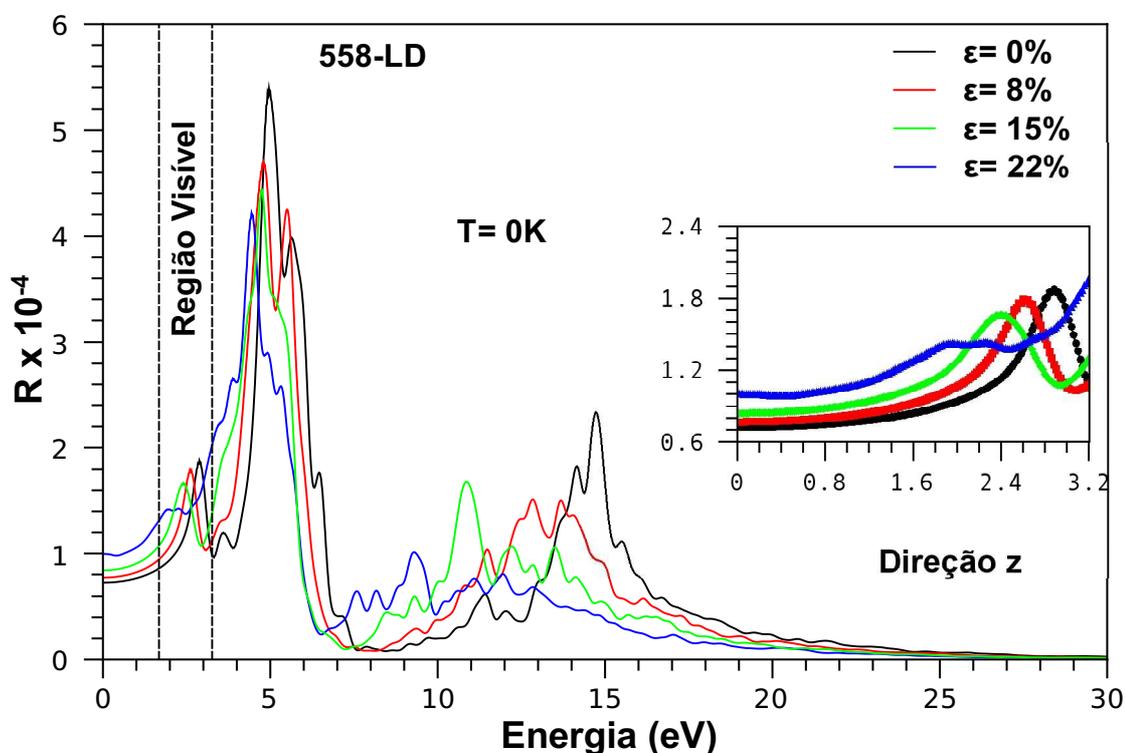
Na figura (5.21) é apresentado os índices de refração para sistemas de nanofitas de nitretos de boro hexagonal h-BN na presença de várias tensões externas aplicadas na direção x. A luz incidente é paralela à direção z, não polarizada e perpendicular a nanofita. A energia da luz incidente varia de 0 a 30 eV. Todos os cálculos foram realizados para temperatura de zero kelvin.



**Figura 5.21:** Espectro de refração para h-ZBNRs com defeito 558-LD para deformações  $\epsilon$  variáveis.

Verificamos de maneira geral, que os índices de refração não sofreram grandes mudanças em relação ao índice de refração da luz no vácuo, onde possui valor de 1,0. Uma vez que o maior valor encontrado está por volta de 1,04 para o sistema de h-ZBNNRs com defeito 558-LD. Os menores valores são aproximadamente 0,990 para o sistema de h-ZBNNRs com defeito 558-LD. Observamos que os valores estão muito próximos.

A seguir, analisaremos a influência da tensão/deformação na propriedade óptica da reflectância no sistema de h-ZBNNRs com defeito 558-LD. A energia da luz incidente varia de 0-30 eV, enquanto a deformação  $\epsilon$  empregada varia de 0-22%. Chamamos a atenção que a luz incidente se propaga na direção do eixo z, perpendicular a nanofita e a mesma é não polarizada. A nanofita está localizada no plano xy.

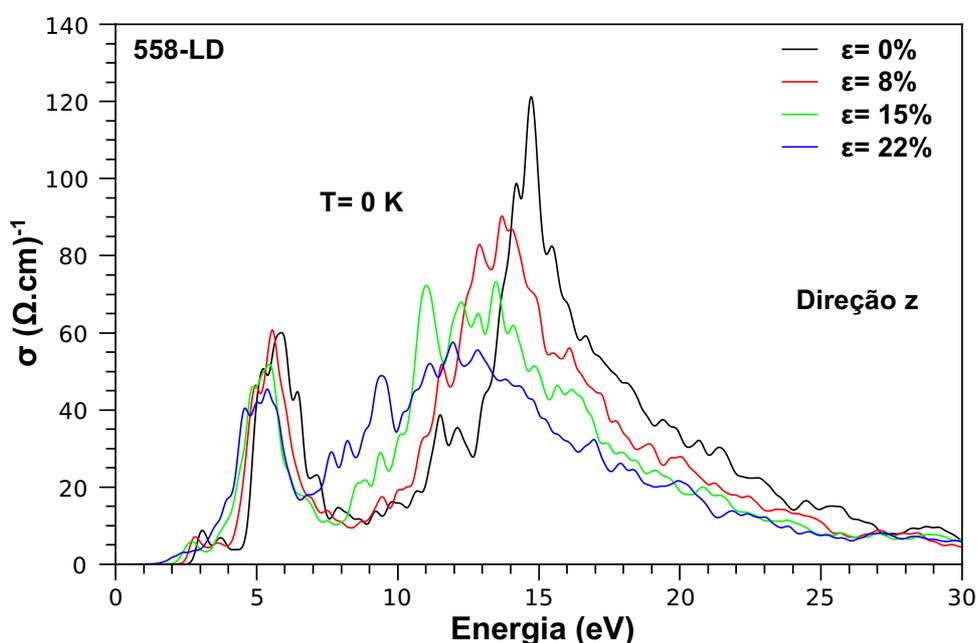


**Figura 5.22: Reflectância para h-ZBNNRs com defeito 558-LD.**

Investigando a figura (5.22), percebemos que a reflectância é muito pequena para qualquer valor de  $\epsilon$ . Para os valores de  $\epsilon$  entre 0-15% e energia no intervalo da luz visível, são notados picos no gráfico da reflectância e esse picos sofre deslocamento para o vermelho na medida que o  $\epsilon$  aumenta, como pode ser vista, na figura inscrita (5.22). Para deformação de 22% curva em azul, não é mais detectado nenhum pico, pois, neste valor de deformação  $\epsilon$  as cargas estão melhores distribuídas na fita, como vimos na figura (5.13). Próximo de 5,0 eV, visualizamos o

maior valor da reflectância que ocorre para um sistema sem deformação (curva preta), na medida que há um aumento em  $\varepsilon$ , a curva da reflectância sobre um deslocamento para o vermelho e sua intensidade é reduzida de maneira análoga as outras propriedades ópticas. Para energias maiores que 7,0 eV há um alargamento do espectro de energia e uma diminuição na intensidade. Para energias acima de 20,0 eV a nanofita é totalmente transparente, não ocorrendo qualquer fenômeno de reflectância.

A figura (5.23) apresenta o gráfico da condutividade óptica para h-ZBNNRs com defeito 558-LD na presença de tensão externa, para vários valores de deformações  $\varepsilon$ . A luz incidente no sistema é não polarizada e incidida perpendicularmente ao sistema. A fita está localizada no plano xy. A temperatura utilizada em nossos calculos foi  $T = 0\text{K}$ .



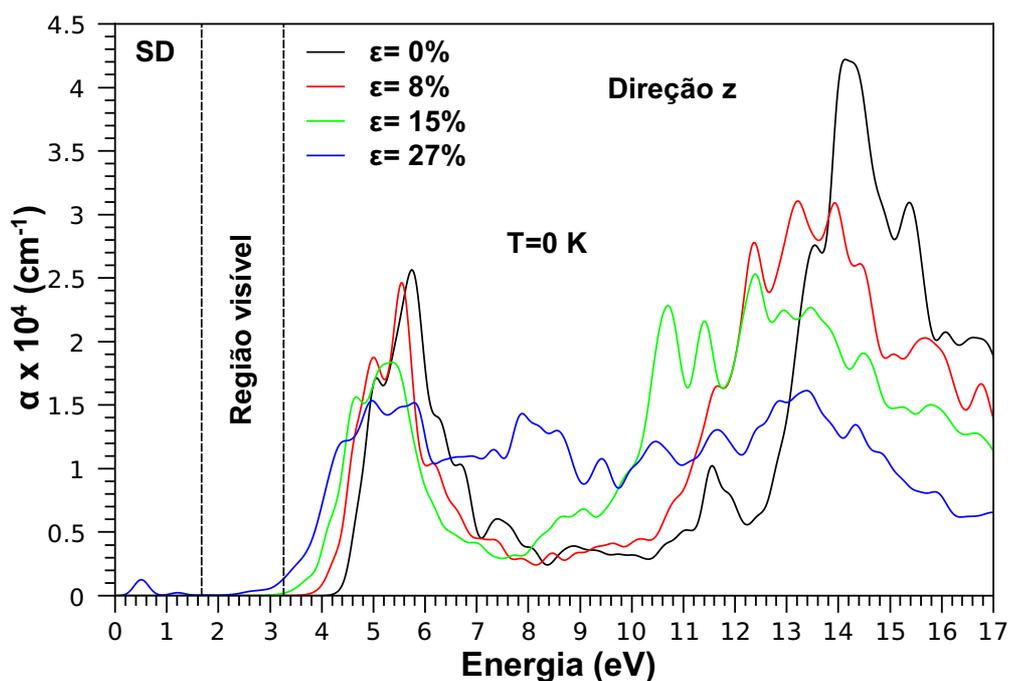
**Figura 5.23: Condutividade óptica em h-ZBNNRs com defeito 558-LD.**

Percebemos que a condutividade óptica possui um formato do espectro similar ao que ocorre para o coeficiente de absorção, uma vez que ele estão relacionados entre si por constantes, como mostrado nos métodos deste trabalho. Para a região da luz visível entre 1,675-3,2627 eV, notamos pequenos picos na curva para todas as deformações com exceção de  $\varepsilon = 22\%$ . Para energia de incidência em torno de 5,0 eV há uma acentuada condução óptica para todos os quatro valores de deformações estudados  $\varepsilon = 0-22\%$ . Percebemos que a intensidade da condução diminui com o aumento de  $\varepsilon$  já que aparecerá outros estados disponíveis para as transições. Características mais acentuadas ocorrem para energias de incidência no intervalo de 10-20 eV onde ocorrem a maior intensidade de condução óptica. Acima desses valores de energias a curva

de condutividade óptica tende a zero.

Abaixo, apresentaremos alguns resultados para o sistema h-ZBNRs sem defeito. A fim de comparar os resultados e compreender os efeitos do defeito nas propriedades óptica desses materiais. Chamamos a atenção que esses cálculos ópticos são aproximações de primeira ordem, dentro do formalismo do momento de dipolo e que são empregadas para transições verticais ou diretas, para transições indiretas, onde há a participação da vibração da rede (fônons), devemos utilizar outras aproximações/teorias. Entretanto, as transições indiretas são menos intensas do que as diretas, assim, dentro do limite de erro, podemos fazer previsões desses tipos de transição através da teoria de transições diretas.

A figura (5.24) mostra o espectro de absorção para o sistema de h-ZBNRs sem defeito (SD), para valores de deformações  $\epsilon$  variando entre 0-27%. Destacamos no gráfico a faixa da região visível, empregamos a temperatura  $T=0\text{K}$ . A luz incidente no material é não polarizada e sua direção de propagação está na direção  $z$ , perpendicular à nanofita.



**Figura 5.24:** Espectro de absorção para o sistema h-ZBNRs sem defeito. Para  $\epsilon=0-27\%$  e  $T=0\text{K}$ .

A curva preta representa o espectro de absorção para  $\epsilon=0\%$ , a vermelha para deformações  $\epsilon=8\%$ , a curva verde para  $15\%$  e em azul para  $\epsilon=27\%$ . Como visto na figura (5.7), o sistema para  $\epsilon=27\%$  está no limite de ruptura, assim, os efeitos que ocorrem próximo a esse valor tornam-se imprecisos. O espectro de energia do raio incidente varia de 0-17 eV, se compararmos com o intervalo de energia dos sistemas com defeito ele é menor. Escolhemos um intervalo menor,

pois, os cálculos de propriedades ópticas necessitam de muito tempo de processamento. Além do mais, o intervalo de energia escolhido abranje os intervalos até o ultra-violeta distante.

Notamos que na região do visível não é observado nenhum pico no espectro de absorção para todas as deformações estudadas (0-27%). De forma similar a que ocorre para sistemas com defeito, o aumento da deformação  $\varepsilon$  desloca os picos para um *red shift* (deslocamento para o vermelho) e alarga as curvas de absorção, devido ao aumento dos estados localizados próximos a energia de Fermi, ver a figura (5.18). Para intervalos de energias menores do que a região visível, percebemos dois pequenos picos na curva de absorção para deformação igual a 27%, uma vez que os estados da densidade eletrônica da banda de valência e condução estão muito próximos, ver figura (5.18d).

A curva de refração para o sistema h-ZBNNRs sem defeito é mostrada na figura (5.25). Em nossos cálculos adotamos temperatura  $T=0K$ . A deformação  $\varepsilon$  varia de 0-27% com intervalo de energia do raio incidente entre 0-17 eV. A luz é incidida na nanofita na direção z, perpendicular a mesma. O índice de refração  $n$  é adimensional e fornece informações sobre a velocidade da luz dentro da nanoestrutura e do desvio da luz na fronteira dos meios (lei de Snell). Salienta-se que a espessura desse tipo de estrutura é muito fina e que o raio incidente forma um ângulo de  $90^\circ$  com o plano da fita. O índice de refração se desloca para menores energias (*red shift*) como ocorre com o coeficiente de absorção  $\alpha$ . Para energias mais altas, acima de 6 eV, acrescenta-se além do deslocamento o alargamento das curvas, ver a figura (5.25) abaixo.

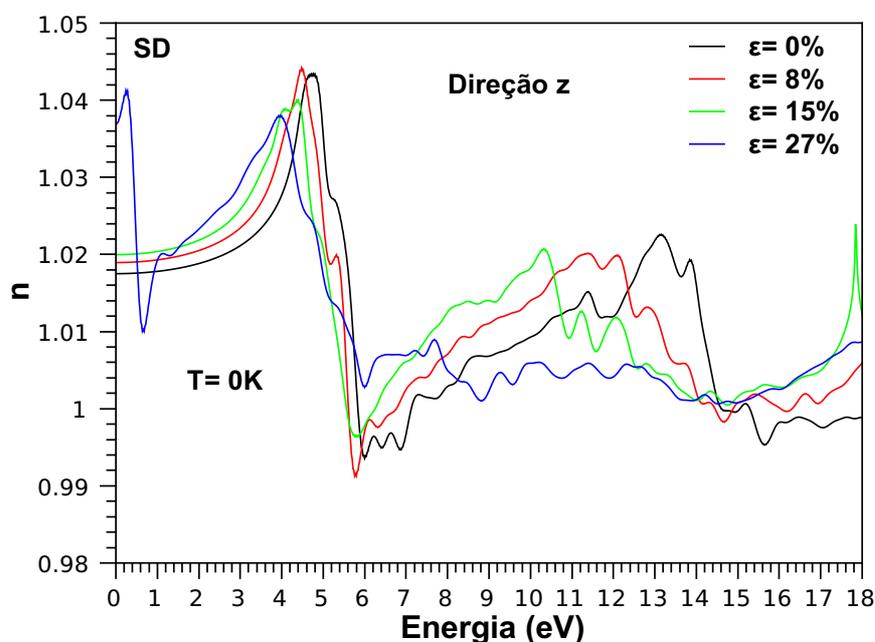
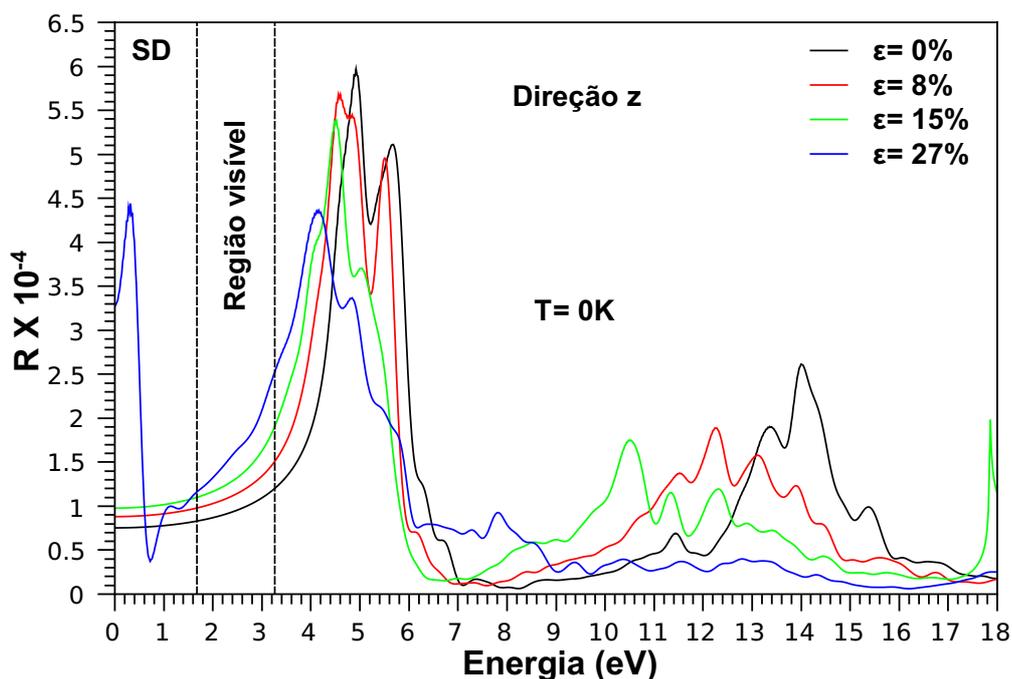


Figura 5.25: Curva de refração para h-ZBNNRs sem defeito com  $\varepsilon$  entre 0-27%.

Para  $\varepsilon = 27\%$  e intervalo de energia 0-1%, podemos observar dois picos, onde seu comportamento se diferencia das demais curvas investigadas. Lembrando que essa configuração é muito instável e esses picos podem estar associados à intensa instabilidade da nanofita na proximidade do seu ponto de ruptura.

O comportamento da reflectância  $R$  será estudada na figura (5.26). Imediatamente, notamos que a intensidade da reflectância é muito pequena nestes sistemas de nanofitas. A reflectância é uma grandeza adimensional, por isso, não possui unidade. Os cálculos foram realizados para  $T = 0K$  e eixo de propagação da luz não polarizada está na direção  $z$ .

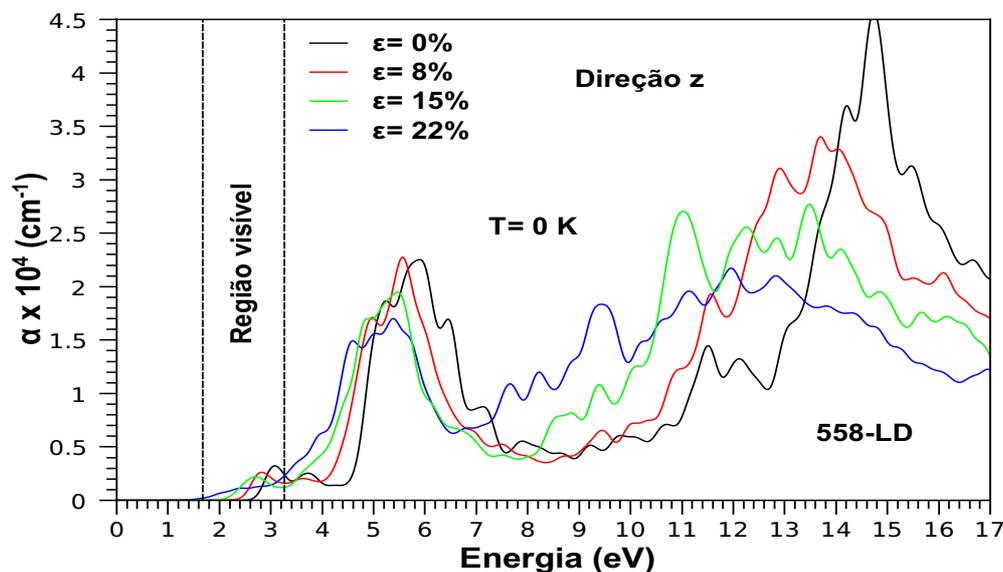


**Figura 5.26:** Curvas de reflectância para h-ZBNNRs sem defeito com  $\varepsilon$  variando entre 0-27%.

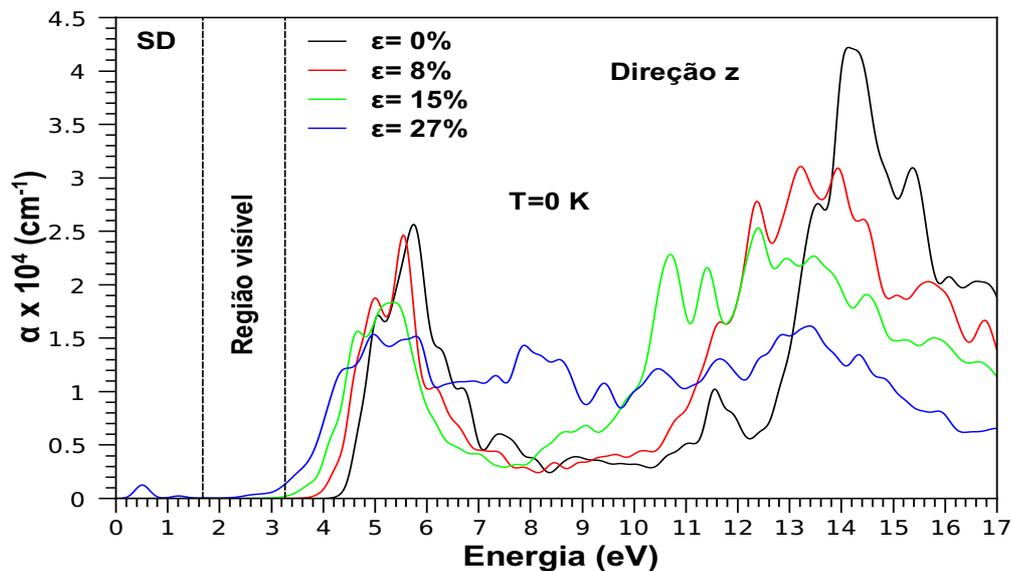
Os efeitos da deformação  $\varepsilon$  na reflectância atuam de maneira equivalente como nas propriedades estudadas anteriormente, ou seja, com o aumento da deformação as curvas se deslocam para *red shift*. Fenômeno que ocorre também com a reflectância. De acordo, com a equação (2.178) a reflectância depende do índice de refração  $n$ , de maneira que quando maior o índice de refração maior a reflectância, contudo o índice de refração não variou significativamente, repercutindo na reflectância.

A seguir, faremos um rápido estudo comparativo entre as propriedades ópticas: coeficiente de absorção  $\alpha$ , índice de refração  $n$  e reflectância  $R$ , dos sistemas com defeito 558-LD e sem defeito. Ficará mais evidente qual o papel do defeito 558-LD nas modificações das propriedades ópticas em sistemas de h-ZBNNRs.

A figura (5.27) mostra as curvas do coeficiente de absorção  $\alpha$  dos sistemas h-ZBNRs com defeito 558-LD e sem defeito.



(a)



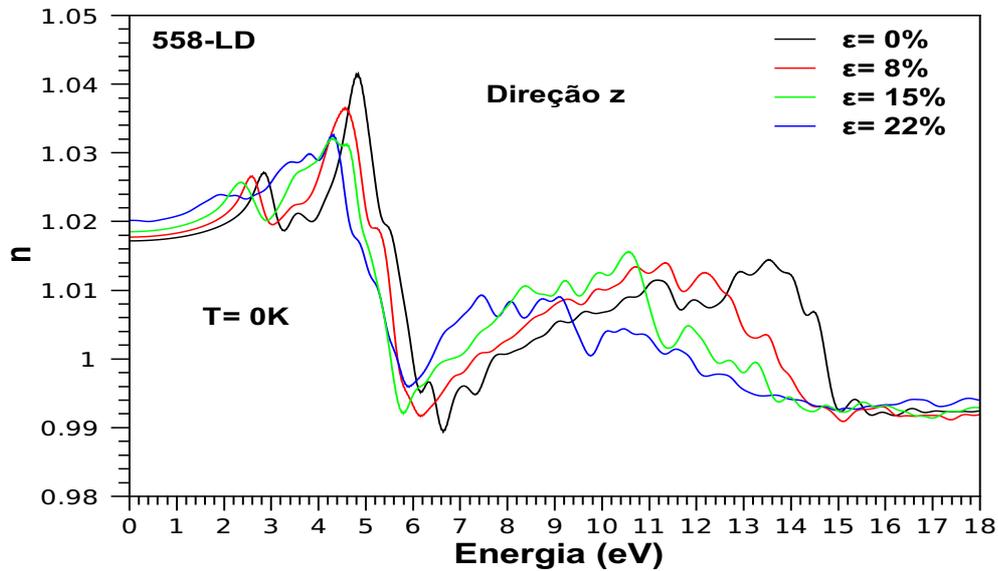
(b)

Figura 5.27: Coeficiente de absorção. (a) 558-LD e (b) sem defeito.

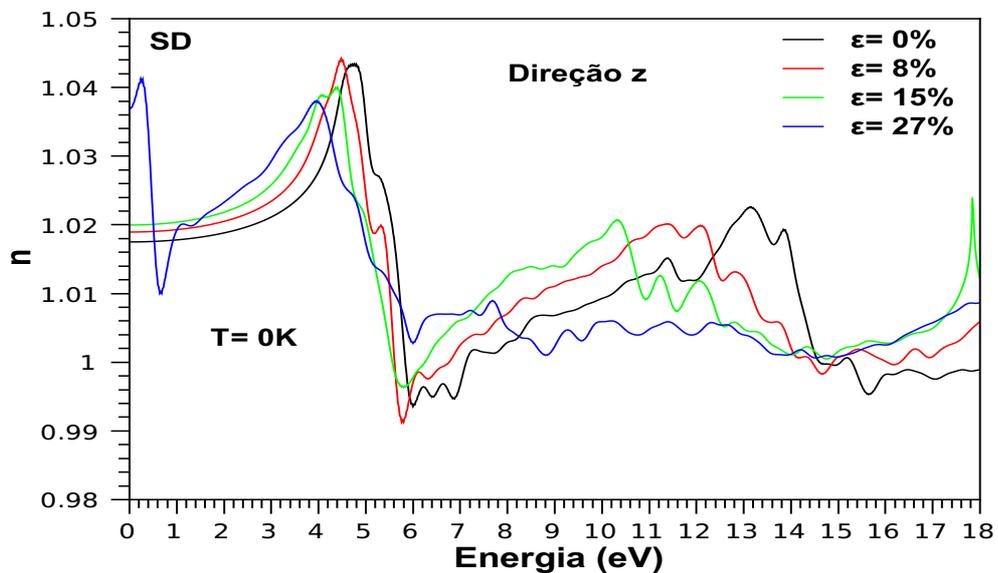
Comparando as figuras (5.27a) e (5.27b), notamos que as posições dos picos nas curvas dos coeficientes de absorção  $\alpha$  quase que não sofreram nenhuma mudança para as deformações  $\epsilon$  0%, 8% e 15% com exceção na região visível de energia. Já estudamos que os responsáveis por

esses picos são os elétrons acumulados na região dos defeitos.

Já nas curvas de refração da figura (5.28) observamos comportamentos similares àqueles ocorridos nas curvas de absorção, no que se diz respeito, ao aparecimento de picos na região do visível do espectro eletromagnético. Já vimos que esses picos estão associados ao defeito para deformações  $\varepsilon=0-15\%$ .



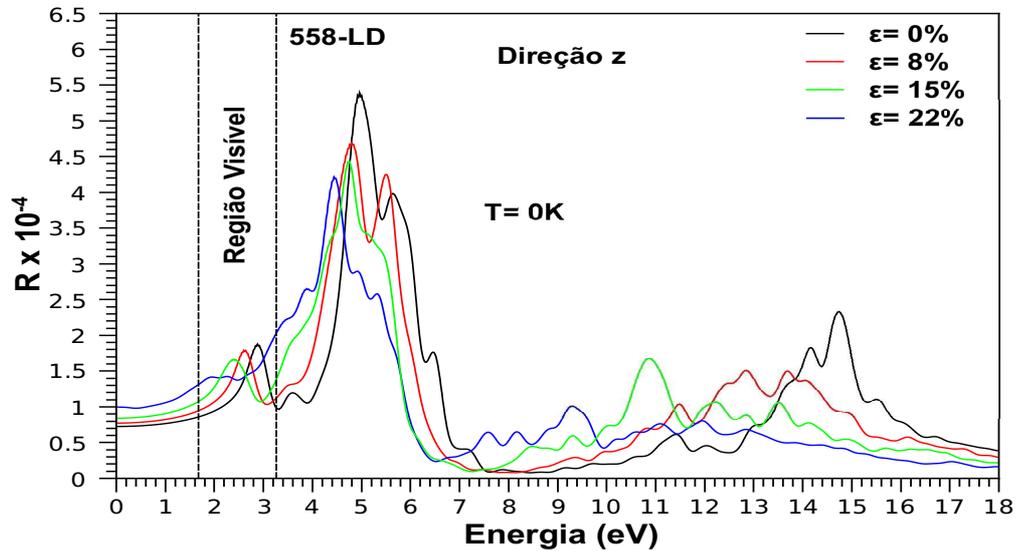
(a)



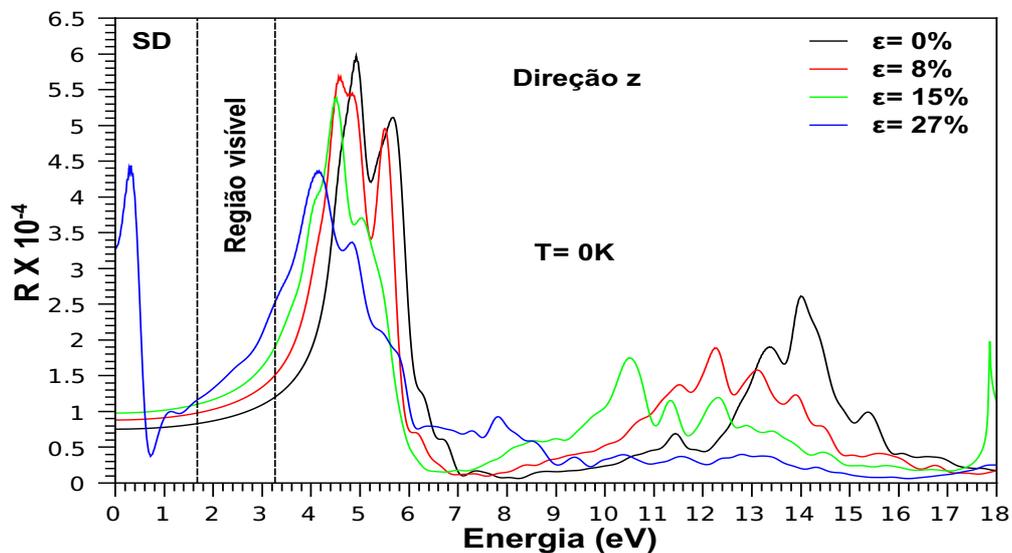
(b)

Figura 5.28: Índice de refração. (a) 558-LD e (b) sem defeito.

A comparação entre as curvas de reflectância, figura (5.29) são equivalentes, ou seja, na região da luz visível surgem picos para as deformações  $\epsilon$  de 0%-15% devido aos defeitos. Para energias maiores não observamos mudanças significativas no comportamento das curvas.



(a)



(b)

Figura 5.29: Reflectância. (a) 558-LD e (b) sem defeito.

No próximo capítulo, apresentaremos as conclusões tomadas depois de análises dos resultados obtidos neste trabalho.

# Capítulo 6

## CONCLUSÕES

---

---

Este trabalho nos fornece importantes informações sobre o papel do defeito 558-LD e da aplicação de tensão externa uniaxial a sistema de nanofita de nitreto de boro hexagonal com bordas zigzag. O trabalho propõe estudar a influência dos defeitos 558-LD e da tensão externa uniaxial como possível fator de modificação das propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas. No trabalho é observado que os estudos dos sistemas foram realizados em três situações: sistema com defeito 558-LD, sem defeito e estudo comparativo entre os dois casos. Adotamos esta forma para que tenhamos a percepção do papel do defeito e da tensão/deformação nos sistemas propostos.

Nas propriedades mecânicas, em especial no estudo do diagrama tensão em função da deformação e por ventura no módulo de Young. O defeito 558-LD que foi estudado possui um importante papel, pois, ele agregou ao sistema uma não homogeneidade quando a resposta de tensão uniaxial externa, essa resposta não simétrica fez com que o sistema com defeito, possuísse um módulo de Young ligeiramente maior do que quando comparado aos sistemas sem defeito. Estamos tratando aqui de pequenas deformações, ou seja, na região linear da curva tensão em função da deformação. Porém, sistemas com esse tipo de defeito 558-LD possuem seu ponto de ruptura antecipado como esperado. Sistemas sem defeito a deformação de ruptura está acima dos 28%, enquanto com 558-LD  $\epsilon$  está por volta dos 23%. Entretanto, nesses tipos de sistemas trabalha-se na região linear.

Sabemos que o h-BN possui uma energia de gap alta e com essa magnitude de energia de gap para aplicações em dispositivos eletrônicos torna-se inviáveis. Todavia, há técnicas para tornar menor o energia de gap, uma das técnicas é através de tensão externa, incrementação de impurezas ao material, inclusão de defeitos ou aplicação de campos elétricos. Nossos resultados mostram que a inclusão dos defeitos 558-LD diminuem substancialmente a energia de gap nessas estruturas, porém, essa diminuição não é “controlada”, ou seja, ela não possui um ajuste mais fino, porém, quando além do defeito 558-LD acrescentamos a tensão uniaxial ex-

terna, podemos ajustar com bastante precisão a energia de gap, fornecendo ao sistema o ajuste necessário para possíveis aplicações em dispositivos eletrônicos.

Originalmente, com energia de gap alta, na região do ultra-violeta o h-BN torna-se impraticáveis, por exemplo, para dispositivos para LEDs no visível. Todavia, nossos resultados mostram que através da inclusão de defeitos 558-LD aparece no espectro de absorção picos na região do espectro visível, possibilitando, teoricamente, o seu emprego nesses tipos de dispositivos. Esses picos na região do visível permanecem em todos os parâmetros ópticos estudados. Com a análise dos resultados, percebemos que a tensão uniaxial atua nos parâmetros ópticos deslocando-os para *red shift* e alargando suas curvas.

Desse modo, concluímos que o defeito 558-LD associado com a tensão uniaxial são formas efetivas de controle das propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas de h-ZBNRs, e que teoricamente, através desse controle, podemos sugerir dispositivos optoeletrônicos, baseados em nitreto de boro hexagonal h-BN, que operem na região do visível do espectro eletromagnético.

## REFERÊNCIAS

---

---

- AHMED, K. et al. *Vacuum*, **137**, p. 81–84, 2017.
- AN, Y. et al. *RSC Adv.*, **4**, p. 46934–46939, 2014.
- ARYA, S. P. S.; D'AMICO, A. *Thin Solid Films*, **157**, p. 267–282, 1988.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Estados Unidos: Harcourt, Inc., 1976.
- AZADI, S.; MORADIAN, R.; SHAFARAEI, A. M. *Comp. Mat. Sci.*, **49**, p. 699–703, 2010.
- BHATT, M. D.; LEE, J. S. *INT. J. HYDROG. ENERGY*, **42**, p. 16064–16107, 2017.
- BOWER, A. F. *Applied Mechanics of Solids*. Estados Unidos: Taylor & Francis, 2010.
- CALLISTER, J. W. D.; RETHWISCH, D. G. *Uma introdução à Ciência e Engenharia de Materiais*. Rio de Janeiro: LTC-livros técnicos e científicos editora LTDA, 2016.
- CAMACHO-MOJICA, D. C.; LÓPEZ-URÍAS., F. *Chem. Phys. Lett.*, **652**, p. 73–78, 2016.
- CHANDRIMA, C.; BIKASH, M.; PRANAB, S. *Phys. Lett. A*, **381**, p. 307–313, 2017.
- CHEN, Y. et al. *Chem. Phys. Lett.*, **449**, p. 149–154, 2007.
- COHEN-TANNOUDJI, C.; DUI, B.; LALOE, F. *Quantum Mechanics*. Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc., 1991.
- CRETU, O.; LIN, Y. -Chang; SUENAGA., K. *Nano Lett.*, **14**, p. 1064–1068, 2014.
- FENG, P. X.; SAJJAD., M. *Mat. Lett.*, **89**, p. 206–208, 2012.
- FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. do C. *Quim. Nova*, **32**, p. 1860–1870, 2009.
- FOX, M. *Optical Properties of Solids*. Reino Unido: Oxford University Press, 2001.
- FUJIMOTO, Y.; KORETSUNE, T.; SAITO, S. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **122**, p. 346–578, 2014.
- FUJIMOTO, Y.; SAITO, S. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **7**, p. 576–578, 2015.
- GREINER, W. *Relativistic Quantum Mechanics: Wave Equations*. Alemanha: Springer-Verlag, 2000.

- GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*. Estados Unidos: Person Prentice Hall, 2005.
- GRIMME, S. J. *Comput. Chem.*, **27**, p. 1787–1799, 2006.
- GROSSO, G.; PARRAVICINI, G. P. *Solid State Physics*. Estados Unidos: Academic Press, Inc., 2000.
- GUERRA, T.; AZEVEDO, S.; MACHADO, M. *Solid State Commun.*, **234**, p. 45–50, 2016.
- HIBBELER, R. C. *Resistência dos Materiais*. São Paulo: Pearson, 2010.
- HIGDON, A. et al. *Mecânica dos Materiais*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S. A, 1981.
- HOHENBERG, H.; KOHN, W. *Phys. Rev.*, **136**, p. B864–B871, 1964.
- HORSFIELD, A. P. *Phys. Rev. B*, **56**, p. 6594–6602, 1997.
- HURD, J. L. et al. *J. Mater. Res.*, **4**, p. 350–354, 1989.
- IADONISI, G.; CANTELE, G.; CHIOFALO, M. L. *Introduction to Solid State Physics and Crystalline Nanostructures*. Estados Unidos: Springer-Verlag, 2014.
- JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. Reino Unido: John Wiley & Sons Inc., 2007.
- JIN, L.; ZHONG, S.; JIAN-XIN., Z. *Chin. Phys. Lett.*, **27**, p. 077101–077105, 2010.
- JONES, R. O.; GUNNARSSON, O. *Rev. Mod. Phys.*, **61**, p. 689–746, 1989.
- JUNQUERA, J. et al. *Phys. Rev. B*, **64**, p. 235111–235120, 2001.
- KALAY, S. et al. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **6**, p. 84–102, 2015.
- KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc., 1971.
- KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. *Phys. Rev. Lett.*, **48**, p. 1425–1428, 1982.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. *Phys. Rev.*, **140**, p. A1133–A1138, 1965.
- KUANG, W. et al. *Org. Electr.*, **44**, p. 210–216, 2017.
- LAHIRI, J. et al. *Nature Nanotechnology*, **5**, p. 326–329, 2010.
- LE, M. *Journal of Mechanical Science and Technology*, **28**, p. 4173–4178, 2014.
- LE, M. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, **11**, p. 1458–1464, 2014.
- LEWARS, E. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Estados Unidos: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- LI, L. H.; CHEN., Y. *Adv. Funct. Mater.*, **26**, p. 2594–2608, 2016.
- LI, Q. et al. *Nano Lett.*, **15**, p. 5804–5810, 2015.

- LIANG, X. et al. *Appl. Surf. Sci.*, **443**, p. 74–82, 2018.
- LIU, N. et al. *J. Appl. Phys.*, **116**, p. 023708–023718, 2014.
- LOH, G. C.; BAILLARGEAT, D. *J. Appl. Lett.*, **115**, p. 243501–243509, 2014.
- MARTIN, R. M. *Electronic Structure: basic theory and practical methods*. Reino Unido: Cambridge University Press, 2004.
- MCCLUSKEY, M. D.; HALLER, E. E. *Dopants and Defect in Semiconductors*. Estados Unidos: Taylor & Francis, 2018.
- MERABET, B.; BENGUELLOULA, A.; ZANOUN, A. *Mat. Res.*, **21**, p. 1–8, 2018.
- MORGON, N. H.; COUTINHO, K. (Ed.). *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- NADERIZADEH, S. et al. *Eur. Phys. J. B.*, **85**, p. 1–7, 2012.
- NEEK-AMAL, M. et al. *J. Phys. Chem. C*, **117**, p. 13261–13267, 2013.
- NOVOSELOV, K. S. et al. *Science*, **306**, p. 666–669, 2004.
- NYE, J. F. *Physical Properties of Crystal: their representation by tensors and matrices*. Reino Unido: Oxford University Press Inc., 2006.
- PANKOVE, J. I. *Optical Processes in Semiconductors*. Estados Unidos: Prentice-Hall, Inc., 1971.
- PARR, R. G.; YANG, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Estados Unidos: Oxford University Press, 1989.
- PATTERSON, J.; BAILEY, B. *Solid State Physics*. Alemanha: Springer-Verlag, 2010.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, p. 3865–3868, 1996.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, p. 1396–1396, 1997.
- PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. *Phys. Rev. B*, **23**, p. 5048–5079, 1981.
- QI, J. et al. *Nano Lett.*, **12**, p. 1224–1228, 2012.
- QUIAN, K. et al. *Adv. Funct. Mater.*, **26**, p. 2176–2184, 2016.
- RAMAZANI, F.; EBRAHIMI, F. *Chem. Phys.*, **476**, p. 23–28, 2016.
- RESHAK, A. H. et al. *J. Phys. Condes. Matter*, **20**, p. 325234–325241, 2008.
- RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, p. 997–1001, 1984.
- SADD, M. H. *Elasticity: theory, applications and numerics*. Estados Unidos: Elsevier Inc., 2005.
- SAJJAD, M.; MORELL, G.; FENG, P. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, p. 5051–5056, 2013.

- SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. Estados Unidos: Pearson, 2014.
- SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ORDEJÓN, P.; CANADELL, E. *Structure and Bonding*, **113**, p. 113–170, 2004.
- SANKEY, O. F.; NIKLEWSKI, D. J. *Phys. Rev. B*, **40**, p. 3979–3995, 1989.
- SANTOS, O. F. P. dos; AZEVEDO, S. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **116**, p. 113771–113780, 2020.
- SHANKAR, R. *Principles of Quantum Mechanics*. Estados Unidos: Springer-Verlag, 2011.
- SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- SINGH, A. K.; SADRZADEH, A.; YAKOBSON, B. L. *Nano Lett.*, **8**, p. 1314–1317, 2008.
- SOLER, J. M. et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, p. 2745–2779, 2002.
- SRIVASTAVA, P.; JAISWAL, N. K.; TRIPATHI, G. K. *Solid State Commun.*, **185**, p. 41–46, 2014.
- SRIVASTAVA, P.; SHARMA, V.; JAISWAL, N. K. *Microelec. Eng.*, **146**, p. 62–67, 2015.
- SUN, C. et al. *J. NANOMATER*, **2010**, p. 163561–163571, 2010.
- SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. Estados Unidos: Dover Publications, Inc., 1947.
- TABARRAEI, A. *Comp. Mater. Sci.*, **108**, p. 66–71, 2015.
- TILLEY, R. J. D. *Defect in Solids*. Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- TIPLER, P. A.; MOSCA, G. *Física para Cientistas e Engenheiros*. Rio de Janeiro: LTC-livros técnicos e científicos editora LTDA, 2009.
- TOPSAKAL, M.; CIRACI, S. *Phys. Rev. B*, **81**, p. 024107–024113, 2010.
- TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. *Phys. Rev. B*, **43**, p. 1993–2006, 1991.
- TSUNEDA, T. *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*. Japão: Springer-Verlag, 2014.
- VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- WAN, S. et al. *RSC. Adv.*, **5**, p. 19236–19240, 2015.
- WANG, C. et al. *Appl. Sur. Sci.*, **423**, p. 1003–1011, 2017.
- WANG, H. et al. *Nat. Commun.*, **7**, p. 11504–11513, 2016.
- WANG, H. et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **51**, p. 125303–125314, 2018.
- WOOTEN, F. *Optical Properties of Solids*. Estados Unidos: Academic Press, Inc., 1972.

WU, X.; YANG, J. *J. Chem. Phys.*, **124**, p. 054706–054711, 2006.

XIE, F. et al. *Org. Electr.*, **42**, p. 21–27, 2017.

YU, P. Y.; CARDONA, M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Alemanha: Springer-Verlag, 1996.

ZBERECKI, K.; SWIRKOWICZ, R.; BARNAS, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, p. 22448–22454, 2015.

ZHANG, S. et al. *J. Chem. Soc.*, **135**, p. 18216–18221, 2013.

ZHOU, Y. L. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, p. 163105–163109, 2008.

# GLOSSÁRIO

---

---

**APW** – *Ondas Planas Aumentadas*

**CD** – *Com Defeito*

**COHP** – *Populacao do Hamiltoniano do Orbital Cristalino*

**COOP** – *Populacao de Sobreposicao do Orbital Cristalino*

**CVD** – *Deposicao de Vapor Quimico*

**DFT** – *Teoria Funcional da Densidade*

**DM** – *Dinamica Molecular*

**DOS** – *Densidade Local de Estados*

**DZP** – *Polarizacao de Duplo Zeta*

**DZ** – *Duplo Zeta*

**ELD** – *Defeitos Lineares Expandidos*

**GGA** – *Aproximacao do Gradiente Generalizada*

**HK** – *Hohenberg e Kohn*

**KKR** – *Koringa, Kohn e Rostoker*

**KS** – *Kohn e Sham*

**LCAO** – *Combinacao Linear de Orbitais Atomicos*

**LDA** – *Aproximacao Local da Densidade*

**LDOS** – *Densidade Local de Estados*

**LED** – *Diodo Emissor de Luz*

**LPCVD** – *Fluxo Molecular por Deposicao Quimica por Vapor*

- MCVD** – *Deposicao de Vapor Quimico Metal Organico*
- MOCVD** – *Deposicao Quimica de Vapor Metal Organico*
- OPW** – *Ondas Planas Ortogonalizadas*
- PBE** – *Perdew-Burke-Ernzerhof*
- PDOS** – *Densidade Projetada de Estados*
- Ry** – *Rydberg*
- SD** – *Sem Defeito*
- SIESTA** – *Iniciativa Espanhola para Simulacao Eletronica com Muitos Corpos*
- STM** – *Microscopia de Varredura por Tunelamento*
- STS** – *Espectroscopia de Varredura por Tunelamento*
- SZP** – *Polarizacao com Simples Zeta*
- SZ** – *Simples Zeta*
- TRANSIESTA** – *Programa para calculo de transporte - SIESTA*
- h-BN** – *Nitreto de Boro Hexagonal*
- h-ZBNRs** – *Nanofitas de Nitretos de Boro Hexagonais com Bordas ZigZag*

# Apendice A

## DEDUÇÃO DOS TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

---

---

Abaixo, deduziremos os teoremas de Hohenberg-Kohn (MARTIN, 2004; PARR; YANG, 1989; TSUNEDA, 2014):

Seja,  $V_{ext}^{(1)}$  e  $V_{ext}^{(2)}$ . Se subtrairmos termos,  $V_{ext}^{(1)} - V_{ext}^{(2)} = \text{constante}$ . Supomos que dois diferentes potenciais levam na mesma densidade eletrônica fundamental  $\rho_o(\vec{r})$ . Porém existem, por suposição, dois diferentes potenciais externos. Dessa maneira, haverá dois Hamiltonianos  $\hat{H}^{(1)}$  e  $\hat{H}^{(2)}$ . Onde  $\psi^{(1)}$  e  $\psi^{(2)}$  são as funções de onda do estado fundamental 1 e 2, respectivamente. Porém, com a mesma densidade eletrônica no estado fundamental  $\rho_o(\vec{r})$ , já que  $\psi^{(2)}$  não é o estado fundamental do Hamiltoniano  $\hat{H}^{(1)}$ , temos

$$E^{(1)} \equiv \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle, \quad (\text{A.1})$$

Admitimos que o estado fundamental é não degenerado (MARTIN, 2004). Assim,

$$\langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle = \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle, \quad (\text{A.2})$$

$$\langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} + \int [V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})] \rho_o(\vec{r}) d^3 r, \quad (\text{A.3})$$

Contudo,

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int [V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})] \rho_o(\vec{r}) d^3 r, \quad (\text{A.4})$$

$$\langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle, \quad (\text{A.5})$$

$$\langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(1)} \rangle = E^{(1)} + \int [V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r})] \rho_o(\vec{r}) d^3 r, \quad (\text{A.6})$$

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int [V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r})] \rho_o(\vec{r}) d^3 r. \quad (\text{A.7})$$

Agora, somando as equações (A.4) e (A.7), temos,

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)} + \int \left[ V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right] \rho_o(\vec{r}) d^3 r + \quad (\text{A.8})$$

$$+ \int \left[ V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) \right] \rho_o(\vec{r}) d^3 r. \quad (\text{A.9})$$

Obtemos a desigualdade

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)}. \quad (\text{A.10})$$

Na equação (A.10), encontramos uma contradição. Através da redução do argumento ao absurdo. Assim, prova-se que não pode haver dois potenciais externos diferentes diferindo por mais de uma constante, o qual origina a mesma densidade eletrônica do estado fundamental. Logo, a unicidade da densidade eletrônica  $\rho_o(\vec{r})$  determina o potencial externo a menos de uma constante.

**Segundo teorema.** Segue abaixo,

Considere um sistema com uma densidade eletrônica no estado fundamental  $\rho_o^{(1)}(\vec{r})$  correspondendo ao potencial externo  $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ . O funcional de Hohenberg-Kohn é igual à expressão do valor esperado do Hamiltoniano no único estado fundamental, o qual tem a função de onda  $\psi^{(1)}$ , abaixo:

$$\langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle = E^{(1)} = E_{HK}[\rho^{(1)}]. \quad (\text{A.11})$$

Agora, vamos considerar uma densidade eletrônica diferente, dito  $\rho^{(2)}(\vec{r})$ , que corresponde necessariamente a uma função de onda diferente  $\psi^{(2)}$ . Segue-se imediatamente que a energia  $E^{(2)}$  deste estado é muito maior do que  $E^{(1)}$ , assim.

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}. \quad (\text{A.12})$$

O funcional de energia de Hohenberg-Kohn, é dado:

$$E_{HK}[\rho] \equiv F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3 r + E_H. \quad (\text{A.13})$$

A expressão acima, avaliada para a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_o$  é de fato o menor valor encontrado para qualquer densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . Se o funcional  $F_{HK}[\rho]$  (Hohenberg-Kohn) for conhecido, então pela minimização da equação (A.13) da energia total do sistema, com respeito a variação da função densidade  $\rho(\vec{r})$ , encontra-se a densidade eletrônica exata do estado fundamental e sua energia.

# Apendice B

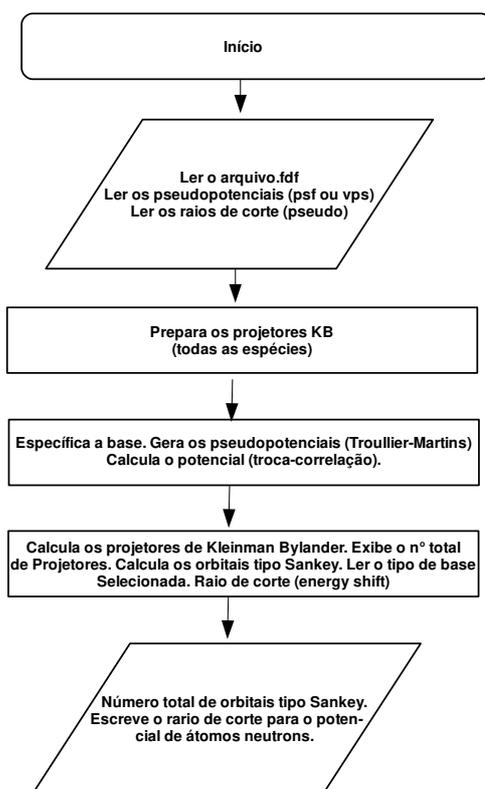
## INICIALIZAÇÃO-SIESTA

---

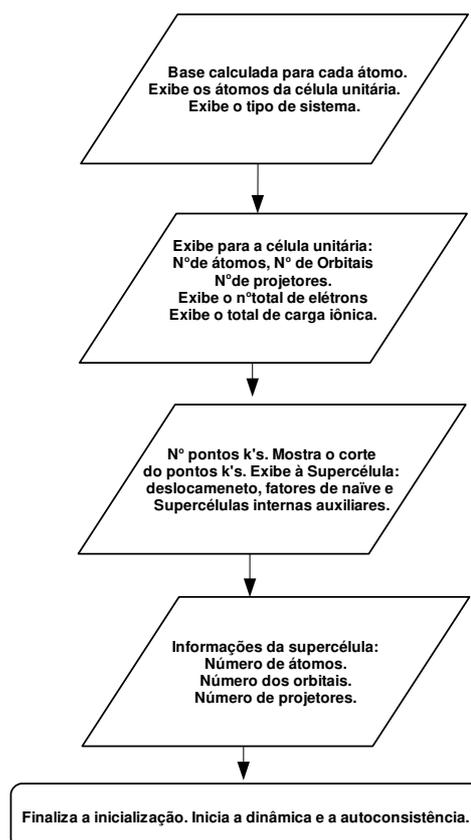
---

Antes de inicializar o cálculo da dinâmica molecular (DM) e os cálculos autoconsistentes (SCF), o SIESTA inicializa seus cálculos através das condições iniciais obtidas das informações prestadas pelo usuário, tais como: o arquivo com extensão fdf e pseudopotenciais (psf ou vps).

O fluxograma abaixo, mostra a sequência que o SIESTA realiza em sua inicialização, antes atingir o ciclo autoconsistente.



**Figura B.1: Fluxograma da inicialização do SIESTA.**



**Figura B.2:** Continuação do fluxograma da figura (B.1).

Na figura (B.1) há um loop que se inicia depois da preparação dos projetores de Kleinman-Bylander e se estende até o cálculo do raio de corte para potencial de átomos neutrons. As operações realizadas dentro do loop são repetidas para cada tipo de espécie que constitui a célula unitária. Em seguida, o sistema faz uma leitura das posições dos átomos da célula unitária e exibe o tipo de sistema que se trata, por exemplo: bulk, chain ou molécula. Depois mostra informações quantitativa sobre a célula unitária, tais com o número de elétrons, número de átomos ou projetores. Logo depois, o SIESTA calcula o número de pontos  $k$ 's seu raio de corte e mostra informações da supercélula. Por fim, inicia o cálculo da autoconsistência.

# Anexo A

## PROPRIEDADES EQUILÍBRIO

---

---

### A.1 Forma das Matrizes $s_{ij}$ e $c_{ij}$

As figuras (A.1), (A.2) mostram a forma com que as matrizes  $s_{ij}$  e  $c_{ij}$  devem se estruturarem para serem utilizadas nos cálculos dos tensores tensão  $[\sigma]$  e deformação  $[\varepsilon]$ . Observa-se que para cada tipo diferente de cristal existem diferentes simetrias que relacionam de forma distinta cada componente dos tensores.

Abaixo, segue a legenda com o significado dos símbolos encontrados nas figuras citadas acima.

- componente nulo;
- componente não nulo;
- componentes iguais;
- componentes numericamente iguais, porém com sinais opostos;

#### Matriz $s$

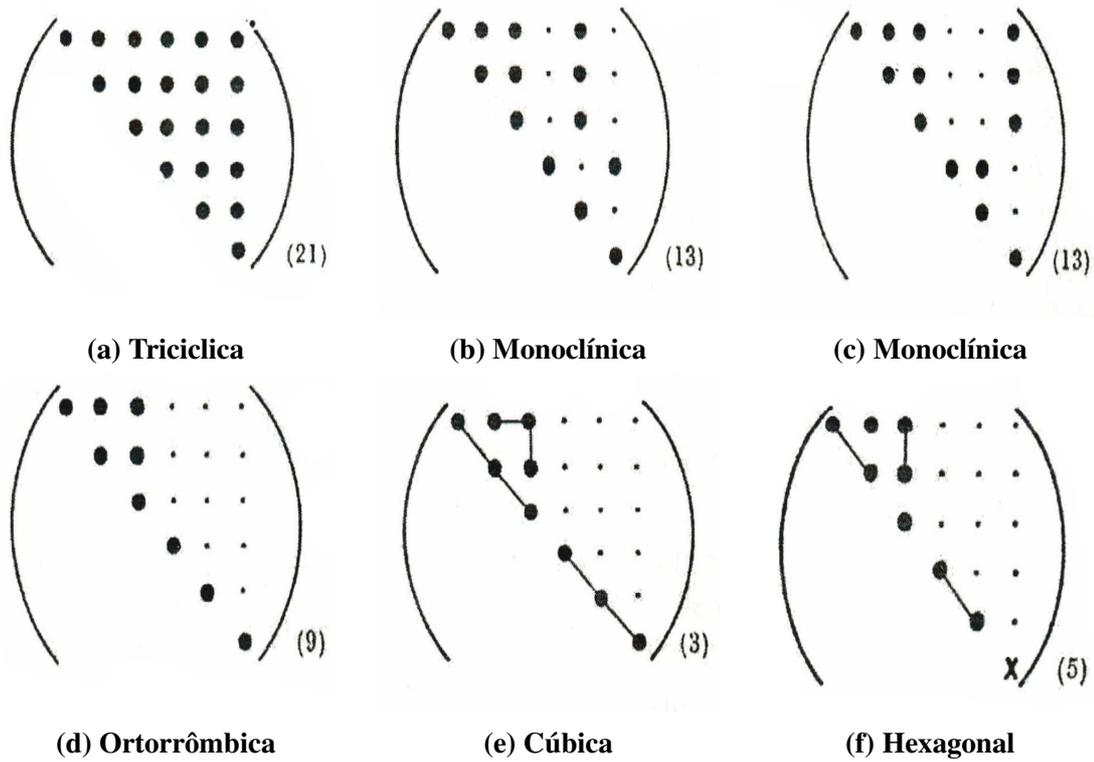
- ⊙ duas vezes o valor numérico da componente ponto pesada o qual está ligado;
- ×  $2(s_{11} - s_{12})$ ;

#### Matriz $c$

- ⊙ valor numérico igual da componente ponto pesada o qual está ligada;
- ×  $\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$

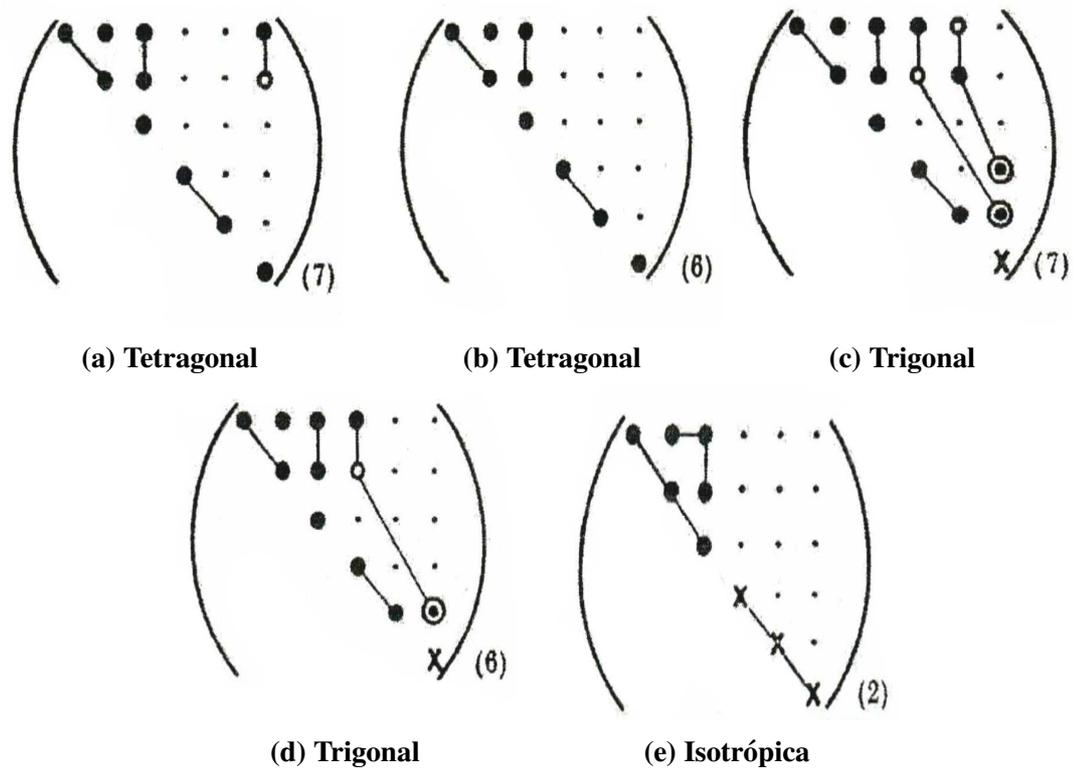
Todas as matrizes são simétricas em relação à diagonal.

Na figura (A.1) é mostrado a forma das matrizes  $s_{ij}$  e  $c_{ij}$  para as formas cristalinas: triciclícas, monocliníca, ortorrômbica, cúbica e hexagonal.



**Figura A.1:** (a) ambas as classes, (b) todas as classes: Diad  $\parallel x_2$ -orientação padrão, (c) todas as classes: Diad  $\parallel x_3$ , (d) todas as classes, (e) todas as classes e (f) todas as classes.

Na figura (A.2) é mostrado a forma das matrizes  $s_{ij}$  e  $c_{ij}$  para as formas cristalinas: tetragonal, trigonal e isotrópica.



**Figura A.2:** (a) classes:  $4, \bar{4}, 4/m$ , (b) classes:  $4mm, \bar{4}2m, \dagger 422, 4/mmm$ , (c) classes:  $3, \bar{3}$ , (d) classes:  $32, \bar{3}, m, 3m$ , (e) isotrópico.

# Anexo B

## REGRA DE OURO DE FERMI

---

---

### B.1 Potencial Dependente do Tempo: Representação de Interação

Na natureza existem vários sistemas quânticos que dependem do tempo, isto é, existe uma dependência temporal (SAKURAI; NAPOLITANO, 2014). Considere um Hamiltoniano  $H$  que pode ser separado em duas partes

$$H = H_o + V(t). \quad (\text{B.1})$$

Se  $V(t)=0$ , resolve-se a equação de Schrödinger, normalmente.

$$H_o | n \rangle = E_n | n \rangle. \quad (\text{B.2})$$

Podemos estar interessados em situações onde inicialmente apenas um dos autoestados de energia  $H_o$ , por exemplo,  $| i \rangle$  está populado. Com o passar do tempo, entretanto, outros estados além de  $| i \rangle$  são populados porque  $V(t) \neq 0$ . Já não estamos lidando com um problema estacionário, o operador de evolução temporal já não é mais simples com  $e^{-\frac{iHt}{\hbar}}$ , pois,  $H$  agora é dependente do tempo. Esse, potencial  $V(t)$  pode causar transições para outros estados diferentes de  $| i \rangle$ . Queremos saber qual é a probabilidade em função do tempo para o sistema ser encontrado em um estado  $| n \rangle$  qualquer, com  $n \neq i$ . De uma maneira mais geral, podemos estar interessados em saber, como um estado arbitrário muda como o passar do tempo, para um Hamiltoniano do tipo  $H = H_o + V(t)$ .

Suponha que em  $t = 0$ , o estado físico é dado por:

$$| \alpha \rangle = \sum_n c_n(0) | n \rangle. \quad (\text{B.3})$$

Agora, imaginemos que o estado evoluiu no tempo (SAKURAI; NAPOLITANO, 2014). Logo,

$$|\alpha, t_0 = 0; t\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |n\rangle, \quad (\text{B.4})$$

o ket da esquerda é padrão na representação de Schrödinger para um t de um sistema físico, cujo o estado t=0 era conhecido  $|\alpha\rangle$ . O fator  $e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$  está presente mesmo que V esteja ausente. A evolução temporal  $c_n(t)$  é devido apenas pela presença de V(t), se V fosse zero,  $c_n(t) = c_n(0)$ .

Seja, um sistema físico, o qual seu estado coincida com  $|\alpha\rangle$  em  $t = t_0$ . Onde,  $t_0$  é normalmente tomado zero. Em um tempo depois, representamos o estado na representação de Schrödinger por  $|\alpha, t_0; t\rangle_S$ , onde o índice significa representação de Schrödinger. Definimos:

$$|\alpha, t_0; t\rangle_I = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} |\alpha, t_0; t\rangle_S, \quad (\text{B.5})$$

onde  $|\rangle_I$  representa a situação física na representação de interação. Os operadores (observáveis) são definidos na representação de interação por:

$$A_I \equiv e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} A_S e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}}. \quad (\text{B.6})$$

Em um caso, particular:

$$V_I \equiv e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} V e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}}, \quad (\text{B.7})$$

onde V é o potencial dependente do tempo no picture de Schrödinger.

A conexão entre as representações de Schrödinger e Heisenberg (SAKURAI; NAPOLITANO, 2014),

$$|\alpha\rangle_H = e^{\frac{iHt}{\hbar}} |\alpha, t_0; t\rangle_S, \quad (\text{B.8})$$

e

$$A_H = e^{\frac{iHt}{\hbar}} A_S e^{-\frac{iHt}{\hbar}}. \quad (\text{B.9})$$

Derivemos a equação (B.5) em relação ao tempo e multipliquemos por  $i\hbar$ . Temos

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0; t\rangle_I = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[ e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} |\alpha, t_0; t\rangle_S \right], \quad (\text{B.10})$$

Lembremos que:

$$H |\alpha, t_0; t\rangle_S = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0; t\rangle_S. \quad (\text{B.11})$$

Depois de desenvolver a derivada, chega-se:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0; t\rangle_I = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} V |\alpha, t_0; t\rangle_S. \quad (\text{B.12})$$

Lembremos da identidade:

$$e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} = 1. \quad (\text{B.13})$$

Temos:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \alpha, t_0; t \rangle_I = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} V e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} | \alpha, t_0; t \rangle_S. \quad (\text{B.14})$$

Utilizando as equações (B.5) e (B.7), chegamos:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \alpha, t_0; t \rangle_I = V_I | \alpha, t_0; t \rangle_I. \quad (\text{B.15})$$

A equação (B.15) é uma equação tipo Schrödinger. Se  $V_I$  fosse nulo, o estado  $| \alpha, t_0; t \rangle$  seria fixo. A seguir, escreveremos a equação diferencial para  $c_n(t)$ . Seja,  $| n \rangle$  um conjunto de base (SAKURAI; NAPOLITANO, 2014). Assim,

$$| \alpha, t_0; t \rangle_I = \sum_n c_n(t) | n \rangle. \quad (\text{B.16})$$

Utilizando a identidade na equação (B.15) e multiplicando a esquerda pelo bra  $\langle n |$ , temos

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle n | \alpha, t_0; t \rangle_I = \sum_m V_I | m \rangle \langle m | \alpha, t_0; t \rangle_I \times \langle n |, \quad (\text{B.17})$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle n | \alpha, t_0; t \rangle_I = \sum_m \langle n | V_I | m \rangle \langle m | \alpha, t_0; t \rangle_I. \quad (\text{B.18})$$

Seja,

$$\langle n | V_I | m \rangle = \langle n | e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} V(t) e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} | m \rangle \quad (\text{B.19})$$

$$\langle n | V_I | m \rangle = \langle n | e^{\frac{iE_n t}{\hbar}} V(t) e^{-\frac{iE_m t}{\hbar}} | m \rangle$$

$$\langle n | V_I | m \rangle = \langle n | e^{\frac{iE_n t}{\hbar}} V(t) e^{-\frac{iE_m t}{\hbar}} | m \rangle$$

$$\langle n | V_I | m \rangle = \langle n | V(t) | m \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t}$$

$$\langle n | V_I | m \rangle = V_{nm} e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t}. \quad (\text{B.20})$$

e

$$c_n(t) = \langle n | \alpha, t_0; t \rangle_I. \quad (\text{B.21})$$

Substituindo as equações (B.20) e (B.21) na equação (B.18), temos

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = \sum_m V_{nm} e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} c_m(t). \quad (\text{B.22})$$

Definimos  $\frac{E_n}{\hbar} = \omega_n$ ,  $\frac{E_m}{\hbar} = \omega_m$ ,  $\omega_n - \omega_m = \omega_{nm}$ , onde  $\omega$  é a frequência de transição, o qual possui a característica de antissimetria  $\omega_{nm} = -\omega_{mn}$ . Escrevendo a equação (B.22), admitindo as definições acima, encontramos

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = \sum_m V_{nm} e^{\frac{i}{\hbar}(\omega_{nm})t} c_m(t). \quad (\text{B.23})$$

Para obter a probabilidade de encontrar um estado  $| n \rangle$  em função do tempo  $t$ , deve-se resolver

a equação diferencial acoplada acima. Porém, poucas soluções são exatas. Assim, devemos utilizar soluções aproximadas (SAKURAI; NAPOLITANO, 2014).

$$c_n(t) = c_n^{(0)} + c_n^{(1)} + c_n^{(2)} + \dots, \quad (\text{B.24})$$

onde  $c_n^{(1)}$ ,  $c_n^{(2)}$ , significa amplitude de primeira e segunda ordem no parâmetro da intensidade do potencial dependente do tempo. Dessa forma, ao invés de trabalhar com  $c_n(t)$ , propomos investigar o operador de evolução temporal  $U_I(t, t_0)$  na representação de interação.

Definimos o operador de evolução temporal no picture de interação, definido por

$$| \alpha, t_0; t \rangle_I = U_I(t, t_0) | \alpha, t_0; t_0 \rangle_I. \quad (\text{B.25})$$

Vamos pensar a equação tipo Schrödinger para o operador evolução.

$$i\hbar \frac{d}{dt} U_I(t, t_0) = V_I(t) U_I(t, t_0). \quad (\text{B.26})$$

Seja, a condição de contorno,

$$U_I(t, t_0) |_{t=t_0} = 1. \quad (\text{B.27})$$

Das equações (B.26) e (B.27) podemos escrever a equação integral, abaixo

$$U_I(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_I(t') U_I(t', t_0) dt'. \quad (\text{B.28})$$

A equação acima, pode ser escrita da seguinte, forma

$$U_I(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_I(t') \left[ 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} V_I(t'') U_I(t'', t_0) dt'' \right] dt'. \quad (\text{B.29})$$

A equação (B.29) é iterativa, assim podemos desenvolvê-la, abaixo

$$\begin{aligned} U_I(t, t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') + \left( \frac{-i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' V_I(t') V_I(t'') + \dots \\ &+ \left( \frac{-i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \dots \times \int_{t_0}^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} V_I(t') V_I(t'') \dots V_I(t^{(n)}). \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

A equação (B.30) acima é conhecida como série de Dyson.

## B.2 Probabilidade de Transição

Uma vez conhecendo o operador de evolução temporal  $U_I(t, t_0)$  podemos prever o evolução de qualquer estado no tempo (SAKURAI; NAPOLITANO, 2014). Se o estado em  $t=0$  é um dos autoestados de energia de  $H_0$ . Logo, para obter o estado inicial em um tempo depois multipli-

camos o estado por  $U_I(t, 0)$ .

$$\begin{aligned} |i, t_0 = 0; t\rangle_I &= U_I(t, 0) |i\rangle, \\ |i, t_0 = 0; t\rangle_I &= \sum_n |n\rangle \langle n | U_I(t, 0) |i\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.31})$$

Identifica-se  $\langle n | U_I(t, 0) |i\rangle$  como  $c_n(t)$ . Utilizando as ideias da equação (B.6), temos

$$U_I(t, t_0) = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} U(t, t_0) e^{-\frac{iH_0 t_0}{\hbar}}. \quad (\text{B.32})$$

Multipliquemos a equação (B.32) a esquerda por  $\langle n |$  e a direita por  $|i\rangle$ , dessa forma, encontramos a equação abaixo,

$$\begin{aligned} \langle n | U_I(t, t_0) |i\rangle &= \langle n | e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} U(t, t_0) e^{-\frac{iH_0 t_0}{\hbar}} |i\rangle \\ &= e^{\frac{iE_n t}{\hbar}} \langle n | U(t, t_0) | e^{-\frac{iE_i t_0}{\hbar}} |i\rangle \\ \langle n | U_I(t, t_0) |i\rangle &= e^{\frac{i}{\hbar}(E_n t - E_i t_0)} \langle n | U(t, t_0) |i\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

O termo  $\langle n | U_I(t, t_0) |i\rangle$  é a amplitude de transição. Se calcularmos a probabilidade de transição como o quadrado do módulo temos,

$$|\langle n | U_I(t, t_0) |i\rangle|^2 = |\langle n | U(t, t_0) |i\rangle|^2. \quad (\text{B.34})$$

Normalmente,

$$|\langle b' | U_I(t, t_0) |a'\rangle| \neq |\langle b' | U(t, t_0) |a'\rangle|. \quad (\text{B.35})$$

Felizmente, em problemas onde a representação de interação é útil, os estados finais e iniciais são usualmente tomados ser autoestados do Hamiltoniano  $H_0$ . Considere um sistema físico conhecido  $|i\rangle$  em  $t = t_0$ . O estado do ket na representação de Schrödinger  $|i, t_0; t\rangle_S$  é então igual a  $|i\rangle$  a menos de um fator de fase (SAKURAI; NAPOLITANO, 2014).

$$|i, t_0; t\rangle_S = e^{-\frac{iE_i t_0}{\hbar}} |i\rangle. \quad (\text{B.36})$$

Assim,

$$|i, t_0; t\rangle_I = |i\rangle. \quad (\text{B.37})$$

Em um tempo posterior, temos

$$|i, t_0; t\rangle_I = U_I(t, t_0) |i\rangle. \quad (\text{B.38})$$

A equação (B.38) também pode ser escrita como uma expansão,

$$|i, t_0; t\rangle_I = \sum_n c_n(t) |n\rangle. \quad (\text{B.39})$$

Logo,

$$c_n(t) = \langle n | U_I(t, t_0) | i \rangle. \quad (\text{B.40})$$

Da equação (B.41), temos que  $c_n(t) = \langle n | U_I(t, t_0) | i \rangle$ , para encontrar os valores de  $c_n(t)$ , comparamos com a série de Dyson equação (B.30), encontramos

$$c_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}, \quad (\text{B.41})$$

$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \langle n | V_I(t') | i \rangle dt' \quad (\text{B.42})$$

$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t') dt', \quad (\text{B.43})$$

e

$$c_n^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' e^{i\omega_{nm}t'} V_{nm}(t') e^{i\omega_{mi}t''} V_{mi}(t''). \quad (\text{B.44})$$

Utilizamos a definição:

$$e^{i\frac{(E_n - E_i)t}{\hbar}} = e^{i\omega_{ni}t}. \quad (\text{B.45})$$

A probabilidade de transição do estado está inicialmente em  $|i\rangle \rightarrow |n\rangle$  com  $n \neq i$  é obtida por:

$$P(i \rightarrow n) = \left| c_n^{(1)} + c_n^{(2)} + \dots \right|^2. \quad (\text{B.46})$$

### B.3 Perturbação Constante

Admita uma perturbação  $V(t)$ , onde para  $t < 0 \rightarrow V(t) = 0$  e para  $t \geq 0 \rightarrow V(t) = V_0$ . Suponha que em  $t=0$ , tenhamos apenas o estado  $|i\rangle$ . Agora, fazendo nas equações (B.41) e (B.43)  $t_0=0$ . Temos

$$c_n^{(0)} = c_n^{(0)}(0) = \delta_{ni}, \quad (\text{B.47})$$

$$\begin{aligned} c_n^{(1)} &= -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} dt' \\ c_n^{(1)} &= \frac{V_{ni}}{E_n - E_i} [1 - e^{i\omega_{ni}t}]. \end{aligned} \quad (\text{B.48})$$

Calculemos também o seu módulo quadrado,

$$\begin{aligned} |c_n^{(1)}|^2 &= \frac{|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} [2 - 2\cos(\omega_{ni}t)] \\ |c_n^{(1)}|^2 &= \frac{4|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} \text{sen}^2 \left[ \frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar} \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.49})$$

A probabilidade de encontrar  $|n\rangle$  depende não apenas de  $|V_{ni}|^2$ , mas também da diferença de energia  $E_n - E_i$ .

A seguir, iremos estudar um exemplo. Trata-se de um estado de átomo di-excitado (ou seja, o átomo estava em um nível maior de energia e cai para um nível de energia menor) (SAKURAI; NAPOLITANO, 2014). Nos interessa à probabilidade total, ou seja, a transição de probabilidade somada sobre os estados finais de energia  $E_n \simeq E_i$ ,

$$\sum_{n, E_n \simeq E_i} |c_n^{(1)}|^2. \quad (\text{B.50})$$

Vamos definir uma densidade de estados finais, como o número de estados dentro do intervalo de energia  $E, E+dE$ , ou seja,  $\rho(E)dE$ . Assim, temos

$$\begin{aligned} \sum_{n, E_n \simeq E_i} |c_n^{(1)}|^2 &\rightarrow \int \rho(E_n) |c_n^{(1)}|^2 dE_n \\ \int \rho(E_n) |c_n^{(1)}|^2 dE_n &= \int \rho(E_n) \frac{4|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} \text{sen}^2 \left[ \frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar} \right] dE_n. \end{aligned} \quad (\text{B.51})$$

Com  $t \rightarrow \infty$ , podemos utilizar a relação

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\text{sen}^2 \alpha x}{\alpha x^2} = \delta(x). \quad (\text{B.52})$$

Aplicando a relação (B.52) em (B.51), obtemos:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{|E_n - E_i|^2} \text{sen}^2 \left[ \frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar} \right] = \frac{\pi}{2\hbar} t \delta(E_n - E_i). \quad (\text{B.53})$$

Aplicando a equação (B.53) em (B.51), encontramos:

$$\begin{aligned} \sum_{n, E_n \simeq E_i} |c_n^{(1)}|^2 &= 4 \lim_{t \rightarrow \infty} \int \frac{\pi}{2\hbar} t |V_{ni}|^2 \rho(E_n) \delta(E_n - E_i) dE_n \\ \sum_{n, E_n \simeq E_i} |c_n^{(1)}|^2 &= \frac{2\pi}{\hbar} |\overline{V_{ni}}|^2 \rho(E_n) t \Big|_{E_n \simeq E_i}. \end{aligned} \quad (\text{B.54})$$

Assim a probabilidade de transição total é proporcional a  $t$  para valores grandes de  $t$ . É conveniente, nós considerarmos a taxa de transição, isto é, a probabilidade de transição por intervalo de tempo (SAKURAI; NAPOLITANO, 2014).

$$\frac{d}{dt} \left[ \sum_n |c_n^{(1)}|^2 \right] = \left( \frac{2\pi}{\hbar} \right) |\overline{V_{ni}}|^2 \rho(E_n) \Big|_{E_n \simeq E_i}. \quad (\text{B.55})$$

Finalmente, encontramos a regra de ouro de Fermi. Seja,

$$W_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} |\overline{V_{ni}}|^2 \rho(E_n) \Big|_{E_n \simeq E_i}, \quad (\text{B.56})$$

onde  $[n]$  representa um grupo de estados finais com energia similar a  $i$ . O termo  $W_{i \rightarrow [n]}$  é chamada regra de ouro de Fermi (SAKURAI; NAPOLITANO, 2014). A equação (B.56), pode ser escrita como:

$$W_{i \rightarrow [n]} = \left( \frac{2\pi}{\hbar} \right) |V_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i), \quad (\text{B.57})$$

onde  $V_{ni}$  é a matriz transição e  $\delta$  é o delta de Dirac.