



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E OPTOELETRÔNICAS DE
MONOCAMADAS DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL
FLUORADAS

DEIGIVAN DA SILVA

João Pessoa
2021

DEIGIVAN DA SILVA

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E OPTOELETRÔNICAS DE
MONOCAMADAS DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL
FLUORADAS

Tese de doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal da Paraíba como requisito parcial
para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio André Fontes
Azevedo.

João Pessoa
2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586p Silva, Deigivan da.

Propriedades estruturais e optoeletrônicas de monocamadas de nitreto de boro hexagonal fluoradas / Deigivan da Silva. - João Pessoa, 2021.
115 f. : il.

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

1. Física. 2. Teoria do Funcional da Densidade (DFT). 3. Nitreto de boro hexagonal bidimensional (BN). 4. Átomos de flúor. 5. Fluoração. 6. Gap de banda largo - defeitos pontuais. I. Azevedo, Sérgio André Fontes. II. Título.

UFPB/BC

CDU 53(043)

Ata da Sessão Pública da Defesa de Tese de
Doutorado do aluno **Deigivan da Silva**,
candidato ao Título de Doutor em Física na Área
de Concentração Física da Matéria Condensada.

Aos vinte e cinco dias do mês de maio do ano de dois mil e vinte e um, às 09:30, reuniram-se, remotamente, os membros da Banca Examinadora constituída para examinar o candidato ao grau de Doutor em Física na área de Física da Matéria Condensada, **Deigivan da Silva**. A comissão examinadora foi composta pelos professores doutores: **Sérgio André Fontes Azevedo** (UFPB), orientador e presidente da banca examinadora, **Alexandre da Silva Rosas** (UFPB), **Bertúlio de Lima Bernardo** (UFPB), **Ronaldo Batista** (UFOP), **Matheus Matos** (UFOP). Dando início aos trabalhos, o Prof. Sérgio André Fontes Azevedo comunicou aos presentes a finalidade da reunião. A seguir, passou a palavra para que o candidato fizesse, oralmente, a exposição do trabalho de tese intitulado "*Propriedades estruturais e optoeletrônicas de monocamadas de nitreto de boro hexagonal fluoradas*". Concluída a exposição, o candidato foi arguido pela Banca Examinadora, que emitiu o seguinte parecer: "**aprovado**". Assim sendo, deve a Universidade Federal da Paraíba expedir o respectivo diploma de Doutor em Física na forma da lei. E para constar, eu, Jose Sérgio Trindade Silva, redigi esta ata que vai assinada por mim e pelos membros da Banca Examinadora. João Pessoa, Paraíba, **25 de maio de 2021**.

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo

Orientador – PPGF/UFPB

Prof. Dr. Alexandre da Silva Rosas

PPGF/UFPB

Prof. Dr. Bertúlio de Lima Bernardo

PPGF/UFPB

Prof. Dr. Ronaldo Batista

UFOP

Prof. Dr. Matheus Matos

UFOP

Sérgio Azevedo

Alexandre da Silva Rosas

Bertúlio de Lima Bernardo

Ronaldo Batista

Matheus Gorni de Souza Matos

Link da reunião meet.google.com/ipp-smfz-zgv

Aos meus familiares e amigos.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado forças para seguir com perseverança e determinação durante esta caminhada, tendo em conta as várias adversidades que surgiram.

Gostaria de agradecer à minha família que sempre me incentivou na luta pela conquista dos meus objetivos.

Agradeço ao meu orientador, professor Sérgio Azevedo, por ter-me estendido a mão no momento que mais precisei, pela companhia em vários momentos no horário de almoço, pelas várias discussões sobre os temas da tese e correlatos, pela exímia orientação e pela dedicação e compromisso com o trabalho.

Agradeço ao professor Jorge Kaschny por ter dado contribuições significativas na redação do primeiro artigo relacionado a esta tese.

Não poderia esquecer de agradecer aos professores Jorge Gabriel e Valdir Bezerra pela excelente formação que tive nas disciplinas de Mecânica Quântica I e II, respectivamente. Além disso, pelas várias discussões construtivas que tivemos.

Sou bastante grato a minha amiga Juliana Gonçalves pelas várias dicas e sugestões relacionadas ao uso do SIESTA, que constituíram um ponto de apoio chave no início desta jornada.

Gostaria de agradecer ao meu amigo Josuéilton por toda a assistência que me foi dada no último ano desta jornada.

Meus agradecimentos ao Grupo de Estrutura Eletrônica (GEE) pelas discussões construtivas e aprendizados que tive nos vários seminários que ministrei e assisti.

Meus agradecimentos também à equipe de limpeza por manter, na medida do possível, um ambiente limpo e organizado, essencial para um melhor bem-estar e conservação de uma boa produtividade acadêmica.

Agradeço à Universidade Federal da Paraíba (UFPB) pela estrutura fornecida e ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF) pela oportunidade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Nitreto de boro hexagonal bidimensional (BN) é um semicondutor com gap de banda largo de aproximadamente 6 eV. O estreitamento de tal gap é um dos tópicos de pesquisa mais importantes e urgentes sobre este material, tendo em vista que grande parte de suas potenciais aplicações nos campos da eletrônica, optoeletrônica e spintrônica é limitada pelo seu gap largo. Entre outras possibilidades, a inclusão de defeitos pontuais bem como a funcionalização química usando átomos de flúor, ou seja, a fluoração, são abordagens efetivas para o ajuste do gap de banda do BN e, conseqüentemente, de suas propriedades eletrônicas e óticas. Além disso, estes métodos também podem induzir comportamento magnético desejável. Neste sentido, usando cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), investigou-se as propriedades estruturais e optoeletrônicas de monocamadas de BN completamente fluoradas (BNF_2) bem como o efeito de defeitos pontuais típicos, nomeadamente, antissítios, impurezas de carbono substitucionais e vacâncias de átomos de flúor, em tais nanoestruturas. Considerou-se monocamadas nas configurações tipo *chair* e tipo *boat*. Os resultados mostram que as nanofolhas BNF_2 , para ambas configurações, são energeticamente, mecanicamente e termicamente (à temperatura ambiente) estáveis. Estruturas tipo *chair* são energeticamente mais estáveis que as do tipo *boat*. Além disso, tais monocamadas apresentam comportamento semicondutor com gap de energia da ordem de 3 eV, são não-magnéticas, têm alta transmissividade e, adicionalmente, conduzem e absorvem apenas na região do ultravioleta (UV). As nanofolhas fluoradas com um antissítio têm gap de banda variando no intervalo 1,19–2,24 eV e também não apresentam momento magnético. Por outro lado, monocamadas fluoradas incorporando uma impureza de carbono ou vacância de um átomo de flúor são metálicas e têm momento magnético resultante de $1 \mu_B$. Em suma, a introdução dos defeitos pontuais acima mencionados modifica substancialmente as propriedades óticas das nanofolhas BNF_2 na região de baixa energia ($<4,0$ eV) onde, entre outros efeitos, absorção e condução podem ser induzidos em todas as regiões do infravermelho e visível, dependendo do defeito em questão.

Palavras-chave: DFT. BN. Flúor. Defeitos Pontuais.

Abstract

Two-dimensional hexagonal boron nitride (BN) is a semiconductor with a wide bandgap of about 6 eV. The narrowing of such a bandgap is one of the most important and urgent research topics about this material, considering that most of its potential applications in the electronics, optoelectronics and spintronics fields is limited by its large energy gap. Among other possibilities, the inclusion of point defects as well as chemical functionalization using fluorine atoms – i.e. fluorination, are effective approaches for tuning the BN bandgap and, therefore, its electronic and optical properties. In addition, these methods can also induce desirable magnetic behavior. In this context, using first-principles calculations based on the density functional theory (DFT), it has been investigated the structural and optoelectronic properties of fully fluorinated BN monolayers (BNF_2) as well as the effect of point defects, namely, anti-sites, substitutional carbon impurities and fluorine atom vacancies, in these nanostructures. It has been considered monolayers in both chair-like and boat-like configurations. The results show that BNF_2 nanosheets, for both configurations, are energetically, mechanically and thermally (at room temperature) stable. The chair-like structures are energetically more stable than the boat-like ones. Besides, these monolayers are semiconductors with an energy gap of the order of 3 eV, are nonmagnetic, have high transmissivity and present absorption and conduction just in the ultraviolet (UV) region. The fluorinated nanosheets including an anti-site have an energy gap varying in the range 1.19–2.24 eV and they also do not present any magnetic moment. On the other hand, fluorinated monolayers incorporating a carbon impurity or a fluorine atom vacancy are metallic and they exhibit a net magnetic moment of $1 \mu_B$. In short, the introduction of the above-mentioned point defects substantially modifies the optical properties of BNF_2 monolayers in the low energy region (<4.0 eV) where, among other effects, absorption and conduction can be induced in the whole infrared and visible regions, depending upon the defect.

Keywords: DFT. BN. Fluorine. Point Defects.

Lista de Figuras

- 1.1 Representação esquemática do desacoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear em decorrência da aproximação de Born-Oppenheimer (BO). O painel superior ilustra a situação em que os elétrons e núcleos têm movimentos acoplados. O painel inferior esquerdo mostra o movimento dos elétrons sob ação do potencial externo devido aos núcleos em suas posições fixas, enquanto o painel inferior direito representa o movimento nuclear submetido ao campo produzido pelos elétrons. 6
- 1.2 Representação esquemática dos teoremas de Hohenberg-Kohn. A seta vermelha rotulada HK denota aplicação dos teoremas de Hohenberg e Kohn na determinação do potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ a partir de uma densidade do estado fundamental inicial $n_0(\mathbf{r})$. Por outro lado, as setas azuis indicam que o potencial externo define o hamiltoniano do sistema, a partir do qual, teoricamente, deve-se obter todas as soluções $\Psi_j(\{\mathbf{r}_i\})$, incluindo o estado fundamental $\Psi_0(\{\mathbf{r}_i\})$ (que por sua vez fornece uma nova densidade por meio da equação (1.6)), via resolução da equação de Schrödinger. 20
- 1.3 Representação esquemática dos elétrons no sistema real interagente (esquerda) e no sistema fictício não interagente proposto por Kohn-Sham (direita). Os elétrons no sistema real estão submetidos ao potencial externo devido aos núcleos (veja a equação (1.2d)), enquanto os elétrons no sistema não interagente movem-se independentemente sob a ação do potencial efetivo $v_{ef}(\mathbf{r})$ 21
- 1.4 Representação esquemática do método de Kohn-Sham. As setas vermelhas rotuladas HK e $(HK)_{aux}$ indicam aplicação dos teoremas de Hohenberg-Kohn aos sistemas real (esquerda) e fictício (direita), respectivamente. Por outro lado, a seta vermelha rotulada KS fornece a conexão, em ambas direções, entre tais sistemas. 22
- 1.5 Representação esquemática do loop auto-consistente para solução das equações de Kohn-Sham onde $k = 0, 1, 2, \dots$ rotula a iteração. 26

1.6	Representação esquemática da aproximação da densidade local (LDA). O cálculo da energia de troca-correlação usando esta aproximação é bastante simples e pode ser resumido nos passos a seguir: (i) Avalia-se a densidade $n(\mathbf{r})$ em um determinado ponto, digamos $\mathbf{r}_1$, para o sistema real não homogêneo. (ii) Calcula-se a densidade de energia de troca-correlação, $\varepsilon_{xc}^{\text{unif}}(n(\mathbf{r}))$, de um gás de elétrons uniforme com aquela densidade eletrônica. (iii) Efetua-se o produto entre as quantidades determinadas nos passos (i) e (ii). (iv) Repete-se o processo para todos os pontos e soma (integra sobre o espaço) as respectivas contribuições.	27
1.7	Fator de aprimoramento de troca, F_x^{GGA} , como uma função do gradiente reduzido adimensional s para as aproximações de Becke (B88), Perdew-Wang (PW91) e Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)	29
1.8	Representação esquemática da reflexão, propagação e transmissão de um feixe de luz incidente em um meio ótico.	33
1.9	Representação esquemática dos fenômenos que podem ocorrer quando um feixe de luz propaga-se através de um meio ótico. A refração causa redução na velocidade da onda mas mantém sua intensidade. Na luminescência a luz é re-emitada em todas as direções por meio de emissão espontânea por átomos excitados. A absorção e espalhamento têm efeito atenuante sobre a intensidade da luz (indicada pela largura decrescente da seta).	34
1.10	Representação esquemática do decaimento exponencial das amplitudes dos campos reais $\mathbf{E}$ e $\mathbf{B}$ num meio ótico absorvente.	37
1.11	Representação esquemática num diagrama de bandas de energia das transições verticais produzidas pelo campo de radiação EM.	46
1.12	Representação esquemática de uma vacância e um auto-intersticial numa rede cristalina. O círculo tracejado destaca o defeito pontual.	49
1.13	Representação esquemática das impurezas substitucional e intersticial numa rede cristalina.	50
1.14	(a) Em $T = 0\text{ K}$, a banda de valência de um semicondutor está completamente preenchida com elétrons e separada por um gap de energia E_g da banda de condução totalmente vazia. (b) Em $T > 0\text{ K}$, elétrons podem ser excitados para a banda de condução, deixando para trás na banda de valência estados de energia desocupados, comumente chamados de “buracos”. Os retângulos azul e vermelho destacam os elétrons e buracos nas bandas de condução e valência, respectivamente.	51
1.15	(a) Configuração da ligação tetraédrica no cristal de Si puro; (b) Si com uma impureza substitucional de B, onde em sua vizinhança existe um buraco $\square$; (c) Si com uma impureza substitucional de P, onde o elétron extra $\bullet$, numa órbita fracamente excitada, é ilustrado.	52

1.16	Representação esquemática da estrutura de bandas do cristal de Si dopado com (a) impureza substitucional de B e (b) impureza substitucional de P.	53
1.17	Representação esquemática de um cristal periódico. Os quadrados ilustram as células unitárias no cristal enquanto os círculos abertos denotam os átomos dentro de uma célula unitária.	53
2.1	Superfícies de $ \mathcal{Y}_l^m(\hat{\mathbf{r}}_\nu) ^2$ como uma função dos ângulos θ, ϕ para $m = 0$ e (a) $\ell = 0$, (b) $\ell = 1$, (c) $\ell = 2$ e (d) $\ell = 3$. Os rótulos das superfícies são indicados no topo de cada coluna.	60
2.2	Conjunto selecionado de folhas de BN fluoradas relaxadas como segue: (a) Folha de BN fluorada tipo chair, BNF_2 , (b) monocamada de BN fluorada tipo boat incorporando uma impureza C_N , (c) monocamada de BN fluorada tipo chair incorporando uma impureza C_B , (d) folha de BN fluorada tipo boat com um antissítio B_N , (e) folha de BN fluorada tipo chair com um antissítio N_B e (f) folha de BN tipo boat com vacância de F sobre um sítio de N (defeito N_F). Os retângulos arredondados vermelhos indicam a localização da impureza de C, antissítio ou a ausência de um átomo de F. Este conjunto selecionado de representações de bolas e varetas é ilustrado para exemplificar a aparência típica das estruturas. A orientação e os símbolos dos elementos também são indicados.	64
3.1	Ângulos das ligações B-(N-F) e N-(B-F) para as estruturas BNF_2 calculadas para configuração: (a) tipo <i>boat</i> e (b) tipo <i>chair</i>	68
3.2	Relação de dispersão de fônons das folhas de difluor-BN (a) tipo <i>chair</i> e (b) tipo <i>boat</i>	70
3.3	Estruturas BNF_2 resultantes obtidas usando simulações de dinâmica molecular <i>ab initio</i> para (a) $T = 300$ K e (b) $T = 1000$ K. As setas vermelhas indicam as ligações quebradas.	71
3.4	Estruturas de bandas calculadas para monocamadas de BN fluoradas, como segue: (a-b) Monocamadas BNF_2 ; (c-d) Estruturas incorporando defeitos N_B e (e-f) B_N ; (g-h) Estruturas incluindo impurezas substitucionais C_B e (i-j) C_N ; (k-l) Folhas que apresentam uma vacância de F formando defeitos B_F e (m-n) N_F . As configurações tipo <i>chair</i> e tipo <i>boat</i> são indicadas no topo de cada coluna. As linhas pontilhadas, rotuladas como E_F , designam a correspondente energia do nível de Fermi. Note que em várias situações pode-se encontrar um estado de energia localizado muito próximo a E_F ou que o cruza.	72

- 3.5 Densidade local de estados (LDOS) obtida para folhas de BN fluoradas tipo *chair*, como segue: (a) LDOS associada à estrutura N_B correspondente ao estado eletrônico na região do gap localizado acima do nível de Fermi; (b) LDOS associada à folha N_B correspondente ao estado eletrônico na região do gap localizado abaixo do nível de Fermi; (c) LDOS associada ao nível de defeito localizado próximo do mínimo da banda de condução (CBM) para a estrutura B_N ; (d) LDOS associada ao nível de defeito localizado abaixo do nível de Fermi para a estrutura B_N ; (e) LDOS associada à folha C_B correspondente ao estado de defeito coincidente com o nível de Fermi; (f) LDOS associada à folha C_B correspondente aos dois níveis de impureza que estão localizados próximos do máximo da banda de valência (VBM); (g) LDOS associada ao estado eletrônico que cruza o nível de Fermi para a estrutura C_N ; (h) LDOS associada à folha B_F correspondente aos níveis de energia próximos do CBM; (i) LDOS para a folha B_F correspondente ao estado de energia que cruza o nível de Fermi; (j) LDOS associada à folha N_F correspondente ao estado de energia próximo do VBM. 75
- 3.6 Densidade de estados calculada para estruturas de BN fluoradas tipo *chair* incluindo os seguintes defeitos pontuais: (a) C_B , (b) B_F , (c) C_N e (d) N_F 76
- 3.7 Propriedades óticas calculadas para monocamadas de BN pura e fluoradas, como segue: (a–b) parte real e (c–d) parte imaginária da função dielétrica complexa; (e–f) coeficiente de absorção; (g–h) reflectividade e (i–j) parte real da condutividade ótica. Painéis: (I–II) mostra as ligeiras modificações na intensidade e posição do pico máximo de $\epsilon_R(\omega)$, na região UV, para as folhas de BN fluoradas; (III–IV) indica o espectro de $\epsilon_I(\omega)$, na região de baixa energia, para as folhas BNF_2 , C_B e C_N ; (V–VI), (VII–VIII) e (IX–X) ilustram os espectros de $\alpha(\omega)$, $R(\omega)$ e $\sigma(\omega)$, na região de baixa energia, respectivamente. As configurações tipo *chair* e tipo *boat* são indicadas no topo de cada coluna. As regiões do infravermelho (IR), ultravioleta (UV) e visível (Vis.), delimitadas pelas linhas pontilhadas verticais, também são ilustradas. 77
- 3.8 Densidade de estados projetada (PDOS), com contribuição atômica, para monocamadas de BN pura e fluoradas, como segue: (a) Folha de BN; (b–c) Monocamadas BNF_2 ; (d–e) Estruturas incorporando antissítios N_B e (f–g) B_N ; (h–i) Estruturas incluindo impurezas substitucionais C_B e (j–k) C_N ; (l–m) Monocamadas que apresentam uma vacância de flúor sobre um átomo de B (defeito B_F) e (n–o) sobre um átomo de N (defeito N_F). As configurações tipo *chair* e tipo *boat* são indicadas no topo de cada coluna. As linhas pontilhadas indicam a correspondente energia do nível de Fermi. 80

- 3.9 Gráfico de Tauc para (a) folha de BN pura e (b) monocamada BNF_2 na configuração tipo *chair*. O valor de energia onde a tangente à região linear da curva intercepta o eixo das energias corresponde ao gap de banda ótico. 80
- 3.10 Densidade de estados projetada (PDOS), com contribuição atômica, obtida por cálculos de spin polarizado para as monocamadas de BN fluoradas incluindo um átomo de C substitucional ou uma vacância de F, como segue: (a–b) Monocamadas incorporando impurezas C_B e (c–d) C_N ; (e–f) Estruturas que apresentam uma vacância de F sobre um átomo de B (defeito B_F) e (g–h) sobre um átomo de N (defeito N_F). As configurações tipo *chair* e tipo *boat* estão indicadas no topo de cada coluna. As linhas pontilhadas indicam a correspondente energia do nível de Fermi. 82

Lista de Tabelas

1.1	Diferentes representações de orbitais atômicos e os respectivos pacotes de softwares que as utilizam.	32
3.1	Energia de formação por átomo calculada, E_{form}/N_t , e o correspondente incremento energético por átomo, $\Delta E/N_t$, para as monocamadas fluoradas para os ambientes ricos em B e N, para as configurações <i>chair</i> e <i>boat</i> , como segue: (i) BNF_2 correspondem às folhas de difluor-BN, (ii) B_N e N_B correspondem às monocamadas fluoradas com um átomo de B ocupando um sítio de N ou vice-versa, (iii) C_B e C_N denotam monocamadas incluindo um átomo de C substitucional ocupando um sítio de B ou N, (iv) B_F e N_F representam folhas de BN fluoradas com ausência de um átomo de F sobre um sítio de B ou N, respectivamente.	67
3.2	Constantes dielétricas estáticas calculadas, $\epsilon_r \equiv \epsilon_r(0)$, para as monocamadas de BN pura e fluoradas, para as configurações tipo <i>chair</i> e tipo <i>boat</i> . . .	78
3.3	Gap de banda eletrônico (E_{gap}) e ótico (E_{opt}) para as nanofolhas de BN, BNF_2 e para as monocamadas de BN fluoradas incluindo um antissítio B_N ou N_B , para as configurações tipo <i>chair</i> e tipo <i>boat</i>	79
3.4	Gap de banda eletrônico (E_{gap}) e ótico (E_{opt}) para os estados de spin <i>up</i> e spin <i>down</i> das monocamadas de BN incluindo um defeito C_B , C_N , B_F ou N_F , para configurações tipo <i>chair</i> e tipo <i>boat</i>	81

Sumário

Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xiii
Introdução	1
1 Fundamentação Teórica	4
1.1 O Problema de Muitos Corpos	4
1.1.1 O hamiltoniano de muitos corpos	4
1.1.2 A aproximação de Hartree-Fock	9
1.1.3 A correlação eletrônica	12
1.2 Teoria do Funcional da Densidade	16
1.2.1 A formulação de Hohenberg-Kohn	16
1.2.2 O método de Kohn-Sham	20
1.2.3 O funcional de troca-correlação	25
1.2.4 Cálculos práticos usando LCAO	30
1.3 Propriedades Óticas dos Sólidos	32
1.3.1 Classificação dos processos óticos	33
1.3.2 Coeficientes óticos	35
1.3.3 O índice refrativo complexo	36
1.3.4 A constante dielétrica complexa	38
1.3.5 A condutividade ótica complexa	39
1.3.6 A interação elétron-radiação	42
1.4 Defeitos Pontuais em Cristais	48

1.4.1	Defeitos intrínsecos	48
1.4.2	Defeitos extrínsecos	49
1.5	Dinâmica da Rede na Aproximação Harmônica	53
1.6	Dinâmica Molecular	55
1.6.1	<i>Ensembles</i> estatísticos	56
1.6.2	Termostato de Nosé-Hoover	57
1.6.3	Barostato de Parrinello-Rahman	57
2	Metodologia Computacional	59
2.1	SIESTA	59
2.1.1	A base NAO	59
2.1.2	Pseudopotenciais	61
2.2	Detalhes dos Cálculos	62
3	Resultados e Discussão	65
3.1	Propriedades Estruturais	65
3.2	Propriedades Eletrônicas	71
3.3	Propriedades Óticas	76
4	Conclusões e Perspectivas	86
	Referências Bibliográficas	89
A	Artigo Publicado	101

Introdução

Materiais nanoestruturados são aqueles que têm pelo menos uma dimensão na escala nanométrica¹. Sua classificação pode ser feita de acordo com o número de dimensões que estão restritas à tal escala. Então, se apenas uma dimensão está restrita, teremos uma forma em camada ou material 2D; se duas dimensões são limitadas no tamanho, teremos um fio ou material 1D; se todas as dimensões estiverem no tamanho de poucos nanômetros, geralmente falamos de materiais 0D [1]. É importante salientar que as propriedades destes materiais são fortemente afetadas tanto pela escala de suas dimensões quanto por sua própria dimensionalidade. A razão disso, por sua vez, está intimamente relacionada às interações atômicas bem como efeitos quânticos que, neste caso, tomam precedência e fazem emergir fenômenos nunca vistos no macromundo.

Nanomateriais 2D, em especial, receberam grande atenção da comunidade científica nos últimos anos devido suas propriedades estruturais e eletrônicas únicas, além das promissoras aplicações tecnológicas nos campos da nanoeletrônica, spintrônica e optoeletrônica. Entre outras possibilidades, nitreto de boro hexagonal (BN) está atraindo bastante atenção recentemente devido suas propriedades exóticas e potenciais aplicações. BN é composto de números iguais de átomos de boro (B) e nitrogênio (N) ligados uns aos outros por fortes ligações covalentes sp^2 e alternadamente dispostos numa configuração tipo favo-de-mel. Nanofolhas de BN, em camada única, foram sintetizadas pela primeira vez por Nagashima et al. [2] em 1995 usando-se o método de crescimento epitaxial. As monocamadas foram crescidas por meio da decomposição do gás borazina ($B_3N_3H_6$) sobre o substrato de Ni(111) a 800 °C. Além da epitaxia, que consiste apenas num tipo de deposição química em fase vapor (*Chemical Vapor Deposition* – CVD), vários outros métodos para fabricar folhas de BN em mono e multicamadas foram desenvolvidos os quais incluem as esfoliações mecânica, líquida e assistida por intercalação de íons, deposição física em fase vapor (*Physical Vapor Deposition* – PVD), deposição por *laser* pulsado, descompactação de nanotubos de BN, pirólise e métodos baseados em segregação de superfície.

¹Nesta escala, 1 nanômetro (nm) corresponde a 1 bilionésimo de 1 metro: $1\text{ nm} = 1 \times 10^{-9}\text{ m}$.

A folha de BN é estruturalmente isomorfa ao grafeno. Entretanto, enquanto este último é um semicondutor de gap de banda nulo, o primeiro é um isolante (ou semicondutor) de gap largo (≈ 6 eV)[3]. Tal gap largo é uma consequência da delocalização eletrônica reduzida nas ligações π dos domínios B–N e, portanto, fazendo com que a folha de BN seja praticamente transparente uma vez que quase nenhuma absorção ótica no visível é observada. Todavia, na região do ultravioleta profundo (*Deep-Ultraviolet* – DUV), o material apresenta forte absorção e emissão [5,6]. Estas características tornam o BN um material promissor para aplicações em *lasers* UV [3], emissão de fóton único [4], detectores DUV [7] e dispositivos eletrônicos de alta potência [8]. BN também apresenta várias outras propriedades físico-químicas interessantes tais como estabilidade térmica [9], robustez mecânica [10], excelente inércia química [11], resistência à oxidação e corrosão [12,13], excelente isolamento elétrico [14], baixa densidade específica e capacidade de adsorção aprimorada [15]. Tais propriedades fazem do BN um candidato adequado para aplicações em substratos e dielétricos de porta [16,17], camadas de passivação [18,19], camadas de proteção contra oxidação e corrosão para metais e outros materiais sensíveis ao ar [20,21], sensores de gás [22] e armazenamento de hidrogênio [23].

Apesar da variedade de aplicações do BN, conforme descrita acima, sua natureza de isolante e capacidade absorptiva apenas na região UV, ambos consequência do gap de banda largo, limitam sua aplicação em dispositivos eletrônicos, células fotovoltaicas e solares, fotocatalisadores ativos à luz visível, etc. Portanto, encontrar métodos que estreitem tal gap e, conseqüentemente, ajustem suas propriedades eletrônicas e óticas é altamente desejável. Entre outras possibilidades, o doping substitucional com heteroátomos é uma abordagem efetiva para lidar com esta tarefa podendo, inclusive, induzir propriedades magnéticas interessantes. De fato, cálculos recentes usando a teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* – DFT) mostraram que o doping com manganês (Mn), cobalto (Co), ferro (Fe), germânio (Ge) e fósforo (P) reduzem significativamente o gap de banda, induzem absorção ótica na região do infravermelho e/ou visível, a depender do átomo dopante e, adicionalmente, podem levar à formação de momentos magnéticos [24–27]. Estas características tornam estes materiais bons candidatos para aplicações em fotocatalisadores com resposta no visível e dispositivos spintrônicos. Azevedo et al. [28] mostraram que a substituição parcial de B e N por átomos de carbono, então formando as conhecidas nanofolhas híbridas $B_xN_yC_z$, levam à diminuição do gap de banda com o aumento do domínio de carbono e, além disso, alta capacidade absorptiva no espectro visível é induzida, o que é adequado para aplicação em células solares.

Outro método efetivo para ajustar as propriedades do BN consiste na funcionalização química de sua superfície com grupos funcionais simples tais como átomos de H e F. No entanto, a maior parte da pesquisa com estes átomos especificamente esteve voltada para a modulação das propriedades eletrônicas e magnéticas. Realmente, baseado em cálculos de primeiros princípios da DFT, uma folha de BN completamente hidroge-

nada apresenta gap de banda reduzido de 3,0–3,1 eV, enquanto no caso semi-hidrogenado, uma redução para 2,24 eV foi predita para átomos de H adsorvidos sobre sítios de B [29] e 1,50 eV para o caso de semi-hidrogenação sobre sítios de N [30]. Além disso, em tais nanoestruturas, os átomos de B e N não saturados carregam momento magnético, o que também foi obtido para folhas de BN semifluoradas (com os átomos de F adsorvidos sobre os sítios de B) [31]. Radhakrishnan et al. [32], por meio de cálculos de DFT, reportaram que a modificação do gap de banda do BN, devido a fluoração em diferentes concentrações, segue uma dependência não-linear. Mais recentemente, Surendran et al. [33] sintetizaram nanofolhas de BN fluoradas usando ácido tetrafluorobórico (HBF_4) como agente de fluoração. Os autores observaram variação estrutural acompanhada de redução do gap de banda ótico em tais estruturas.

Tendo em mente a discussão acima, nesta tese vamos estudar, usando cálculos de primeiros princípios baseados na DFT, as propriedades estruturais, eletrônicas e óticas de monocamadas de BN completamente fluoradas, nas configurações tipo *chair* e tipo *boat*, bem como o efeito, sobre tais propriedades, causados pela introdução de defeitos pontuais típicos, nomeadamente, antissítios, impurezas substitucionais de carbono e vacância de um átomo de F. Além disso, verificaremos quais nanoestruturas apresentam momento magnético resultante. É importante mencionar que na configuração *chair* os átomos de flúor estão adsorvidos em posições alternadas, acima e abaixo do plano do BN, em sítios vizinhos, enquanto na configuração *boat* eles alternam em pares. No capítulo 1 será apresentada uma revisão detalhada sobre a DFT e as propriedades óticas dos sólidos. No capítulo 2 veremos a metodologia computacional empregada onde os principais detalhes dos cálculos serão abordados. No capítulo 3, os resultados serão apresentados e discutidos. Por fim, o último capítulo é destinado às conclusões e perspectivas.

Fundamentação Teórica

1.1 O Problema de Muitos Corpos

Nesta tese, o problema de muitos corpos trata-se da predição das propriedades de sistemas de várias partículas a partir dos primeiros princípios da mecânica quântica. Um exemplo de tal problema é o cálculo da estrutura eletrônica, que corresponde ao estado quântico dos elétrons em um sistema, sendo de fundamental importância em química quântica, matéria condensada e ciência dos materiais. Nesta seção veremos a equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos e, baseado no formalismo de função de onda, discutiremos uma de suas soluções aproximadas. Além disso, à luz de tal formalismo, abordaremos alguns métodos de estudo da correlação eletrônica.

1.1.1 O hamiltoniano de muitos corpos

A obtenção das propriedades de um sistema de muitos corpos (átomo, molécula ou sólido) têm como ponto de partida a solução da equação de Schrödinger para o hamiltoniano² [35], em unidades atômicas³ (isto é, $\hbar = m_e = e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$),

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{N_n} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & - \sum_i^{N_e} \sum_{\alpha}^{N_n} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_n} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}, \end{aligned} \quad (1.1)$$

onde M_{α} é a massa do α -ésimo núcleo que contém Z_{α} prótons, $\mathbf{r}_i$ e ∇_i^2 são a posição e operador Laplaciano para o i -ésimo elétron, enquanto $\mathbf{R}_{\alpha}$ e ∇_{α}^2 são os correspondentes para o α -ésimo núcleo, N_e e N_n denotam o número total de elétrons e núcleos, respectivamente.

²Note que não estamos considerando efeitos relativísticos, campos elétricos ou magnéticos, e nem a eletrodinâmica quântica. Também não estão incluídos termos de acoplamento spin-órbita.

³Esta convenção será considerada apenas nesta seção.

Agora definindo,

$$\hat{T}_e \equiv -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2, \quad (1.2a)$$

$$\hat{T}_n \equiv -\frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{N_n} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}}, \quad (1.2b)$$

$$\hat{V}_{ee} \equiv \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (1.2c)$$

$$\hat{V}_{en} \equiv - \sum_i^{N_e} \sum_{\alpha}^{N_n} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|}, \quad (1.2d)$$

$$\hat{V}_{nn} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_n} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}. \quad (1.2e)$$

Reescrevemos (1.1) numa forma mais compacta,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}, \quad (1.3)$$

onde $\hat{T}_e$ e $\hat{T}_n$ são os operadores de energia cinética dos elétrons e núcleos, enquanto $\hat{V}_{ee}$, $\hat{V}_{en}$ e $\hat{V}_{nn}$ são os operadores de energia potencial das interações elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo, respectivamente. Uma vez que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, seu movimento é muito mais lento em comparação com os elétrons. É neste fato que se baseia a aproximação de Born-Oppenheimer (BO). A consequência imediata de tal aproximação é o desacoplamento dos graus de liberdade eletrônico e nuclear (veja a Figura 1.1), o que constitui uma simplificação imensa do problema original. Então, do ponto de vista do movimento eletrônico, conforme ilustra o painel inferior esquerdo da Figura 1.1, as posições nucleares $\mathbf{R}_{\alpha}$ são parâmetros fixos de modo que a interação coulombiana entre os núcleos $\hat{V}_{nn}$ é um termo constante. Além disso, o termo $\hat{V}_{en}$ pode ser interpretado como um potencial externo fixo (devido aos núcleos) agindo sobre os elétrons. Do ponto de vista do movimento nuclear, representado no painel inferior direito da Figura 1.1, os núcleos, na maioria dos casos, podem ser tratados classicamente e estão submetidos ao potencial externo devido aos elétrons. Uma descrição mais detalhada do movimento nuclear pode ser vista no texto de Martin [35].

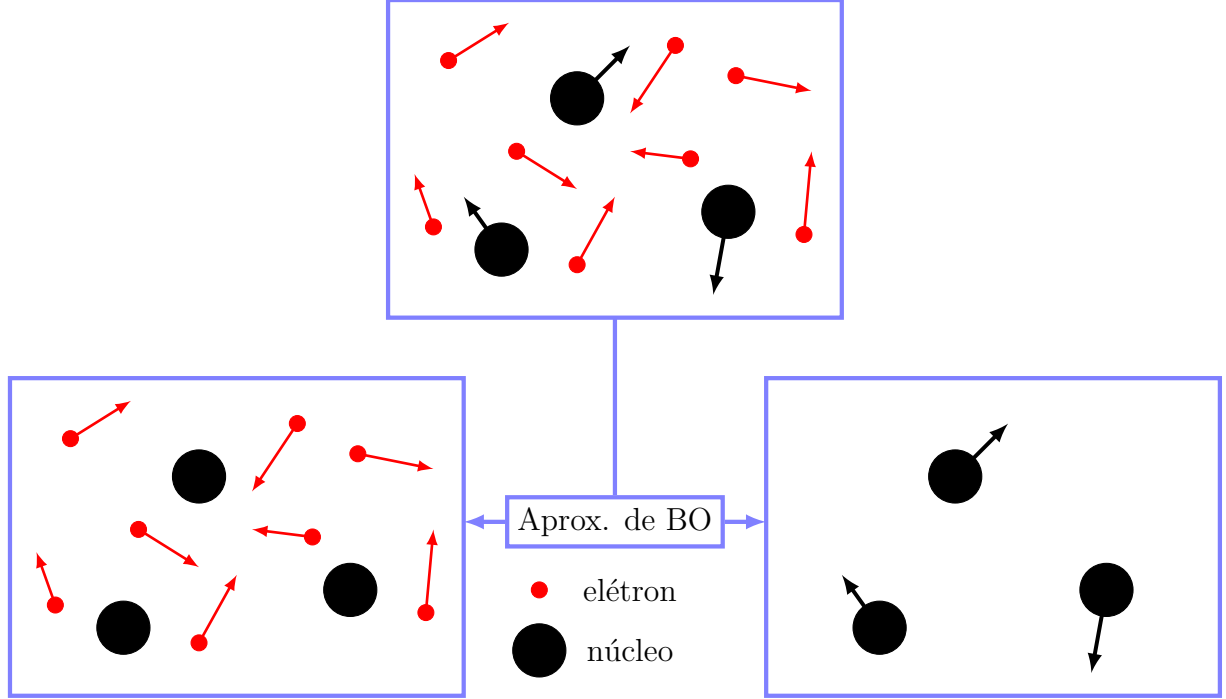
Tendo em conta a discussão acima e focando nossa atenção para o movimento dos elétrons, podemos definir o hamiltoniano eletrônico a partir de (1.3) como,

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}, \quad (1.4)$$

cujos autovalores de energia e estados estacionários⁴ podem ser obtidos resolvendo-se a

⁴Em geral, existem vários autoestados Ψ_k , cada qual com um autovalor de energia correspondente E_k .

Figura 1.1 Representação esquemática do desacoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear em decorrência da aproximação de Born-Oppenheimer (BO). O painel superior ilustra a situação em que os elétrons e núcleos têm movimentos acoplados. O painel inferior esquerdo mostra o movimento dos elétrons sob ação do potencial externo devido aos núcleos em suas posições fixas, enquanto o painel inferior direito representa o movimento nuclear submetido ao campo produzido pelos elétrons.



Fonte: autoria própria.

equação de Schrödinger independente do tempo [36],

$$\hat{\mathcal{H}}_e \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}), \quad (1.5)$$

onde $\mathbf{r}_i \equiv \{(\mathbf{x}_i, \sigma_i); \mathbf{x}_i \in \mathbb{R}^3 \text{ e } \sigma_i = \uparrow \text{ ou } \downarrow\}$. Notamos então que a função de onda de muitos corpos para os elétrons depende de $3N_e$ coordenadas espaciais e N_e coordenadas de spin. Por outro lado, uma vez que elétrons são férmions, tal função de onda deve ser anti-simétrica com respeito à troca de duas coordenadas, ou seja, $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$.

A partir de Ψ é possível calcular a densidade eletrônica, $n(\mathbf{r})$, que corresponde ao valor esperado do operador densidade $\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$,

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{N_e} |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})|^2 \left[\sum_{i=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right] \\ &= \sum_{i=1}^{N_e} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{i-1} d\mathbf{r}_{i+1} \cdots d\mathbf{r}_{N_e} \end{aligned}$$

O conjunto $\{\Psi_k\}$ é completo e ortonormalizado: $\int \Psi_k^* \Psi_l d\mathbf{r}^{N_e} = \langle \Psi_k | \Psi_l \rangle = \delta_{kl}$ onde $d\mathbf{r}^{N_e} = d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{N_e}$.

$$\begin{aligned}
& \times \left[\int d\mathbf{r}_i |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i+1}, \dots, \mathbf{r}_{N_e})|^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right] \\
& = \sum_{i=1}^{N_e} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{i-1} d\mathbf{r}_{i+1} \cdots d\mathbf{r}_{N_e} |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{r}, \mathbf{r}_{i+1}, \dots, \mathbf{r}_{N_e})|^2 \\
& = N_e \int d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{N_e} |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})|^2,
\end{aligned} \tag{1.6}$$

onde admitimos que a função de onda é normalizada e usamos sua anti-simetria. Além disso, é fácil ver que a integral da densidade é o número de elétrons,

$$N_e = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \tag{1.7}$$

A energia eletrônica, E , é o valor esperado de $\hat{\mathcal{H}}_e$ no estado Ψ e da equação (1.4) temos,

$$\begin{aligned}
E & = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_e | \Psi \rangle \\
& = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \\
& = \langle \Psi | \hat{T}_e | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{en} | \Psi \rangle,
\end{aligned} \tag{1.8}$$

Mas notemos que,

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \hat{V}_{en} | \Psi \rangle & = \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{N_e} |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})|^2 \left(\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right) \\
& = \sum_{i=1}^{N_e} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{N_e} |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_{N_e})|^2 V_{ext}(\mathbf{r}_i) \\
& = \sum_{i=1}^{N_e} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{N_e} |\Psi(\mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})|^2 V_{ext}(\mathbf{r}_1) \\
& = N_e \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{N_e} |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})|^2 V_{ext}(\mathbf{r}_1) \\
& = \int d\mathbf{r}_1 \left[N_e \int d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{N_e} |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})|^2 \right] V_{ext}(\mathbf{r}_1) \\
& = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}),
\end{aligned} \tag{1.9}$$

onde usamos a equação (1.6) e definimos,

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|}, \tag{1.10}$$

que é o potencial externo (devido aos núcleos) atuando sobre o elétron na posição $\mathbf{r}$.

Portanto, aplicando (1.9) em (1.8) obtemos,

$$E = \langle \Psi | \hat{T}_e | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}), \quad (1.11)$$

As equações (1.6) e (1.11) nos mostram que Ψ determina $n(\mathbf{r})$ e E . Devido a isto, dizemos que estas quantidades são funcionais de Ψ e a notação geralmente usada para expressar tal fato é $E[\Psi]$ e $n[\Psi]$ [36].

Embora o estado fundamental eletrônico Ψ_0 e sua correspondente energia E_0 possam ser calculados por solução aproximada direta da equação (1.5), uma maneira alternativa de obter essas quantidades é através do princípio mínimo de Rayleigh-Ritz [34],

$$E_0 = \min_{\tilde{\Psi}} \left[\langle \tilde{\Psi} | \hat{T}_e | \tilde{\Psi} \rangle + \langle \tilde{\Psi} | \hat{V}_{ee} | \tilde{\Psi} \rangle + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) \right], \quad (1.12)$$

onde $\tilde{\Psi}$ é algum estado do sistema, o qual pode ou não ser um auto-estado do hamiltoniano (1.5).

Vemos então que o problema de muitos corpos, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, consiste em resolver o hamiltoniano eletrônico (1.4). Uma vez calculada a energia eletrônica, basta adicionar o termo de repulsão núcleo-núcleo que obtemos a energia total do sistema,

$$E_{tot} = E + V_{nn} \quad (1.13)$$

Apesar deste procedimento parecer simples, a solução exata de (1.5) é, em geral, impraticável, mesmo para sistemas contendo poucos elétrons. Devido a isto, muitos métodos foram desenvolvidos para encontrar aproximações cada vez mais precisas. Tais métodos podem ser agrupados em duas principais classes: os que são baseados no formalismo de função de onda e aqueles fundamentados na densidade eletrônica. Além disso, cada uma dessas classes é ainda subdividida em diferentes abordagens. No formalismo de função de onda, uma forma explícita para esta é proposta e os observáveis são calculados tomando-se o valor esperado no estado em questão, como prescreve a mecânica quântica usual. Neste formalismo, existem essencialmente duas abordagens, a variacional e a perturbacional. A primeira inclui o tratamento de Hartree-Fock [37, 38] e o método da interação de configurações [39]. A segunda, dentre outros, contempla métodos diagramáticos [40, 41] e a teoria de perturbação de Møller-Plesset [42]. Nos métodos baseados na densidade eletrônica, as quantidades físicas são funcionais da densidade, esta última sendo definida num espaço de coordenadas tridimensional real. Isto, por sua vez, torna a visualização de tais quantidades mais fácil, mesmo para sistemas muito grandes. Exemplos desses métodos incluem os trabalhos de Thomas e Fermi [44–46] e a DFT, a qual é fundamentada nos teoremas de Hohenberg e Kohn [47] e no método de Kohn-Sham [48].

1.1.2 A aproximação de Hartree-Fock

Um dos métodos bem conhecidos na literatura para o tratamento do problema de muitos corpos é baseado nos trabalhos de Hartree e Fock [37, 38]. O método ou aproximação de Hartree-Fock (HF) propõe resolver o problema num cenário de partícula única efetiva, ou seja, os elétrons são independentes e interagem via um campo médio. O *ansatz* para a função de onda eletrônica assume a forma de um determinante de Slater [49],

$$\Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_{N_e}(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_{N_e}(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_{N_e}) & \psi_2(\mathbf{r}_{N_e}) & \cdots & \psi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e}) \end{vmatrix}, \quad (1.14)$$

onde o fator multiplicativo garante a normalização. Nesta expressão, cada orbital de partícula única⁵ $\psi_i(\mathbf{r}_j)$ é um produto tensorial de uma função da posição $\phi_i(\mathbf{x}_j)$ e uma função da variável de spin $s_i(\sigma_j)$. Além disso, a essência do método de HF está em determinar os ψ_i que melhor aproximam a energia do estado fundamental para a forma determinantal (1.14). Por outro lado, como pode ser visto, trocar as coordenadas de espaço e spin da i -ésima e j -ésima partículas, corresponde a trocar a i -ésima e j -ésima linhas do determinante. Isto, por sua vez, leva a uma mudança de sinal do determinante e portanto de Ψ_{HF} . Assim, na forma da equação (1.14), a função de onda é totalmente anti-simétrica. Podemos então definir o operador de permutação, $\hat{P}_{ij}$, cuja ação sobre Ψ_{HF} é tal que,

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij}\Psi_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) &= \Psi_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \\ &= -\Psi_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_{N_e}). \end{aligned} \quad (1.15)$$

Um número ímpar de aplicações do operador de permutação resulta num sinal negativo para a função de onda, enquanto nenhuma mudança de sinal ocorre sob um número par de permutações. Além disso, tal mudança de sinal não afeta a densidade de probabilidade $|\Psi_{\text{HF}}|^2$ [50], o que representa uma simetria permutacional do sistema.

Na construção de Ψ_{HF} , os estados ψ_i podem ser escolhidos de modo que formem uma base ortonormal⁶. Todavia, apenas estados distintos contribuem para a função de onda total. De fato, para dois estados idênticos $\psi_i = \psi_j$, o determinante conterá duas colunas idênticas e o valor de Ψ_{HF} será nulo. Em outras palavras, a função de onda do sistema não admite que dois ou mais elétrons estejam no mesmo estado de partícula única. Este é o famoso princípio de exclusão de Pauli [51].

O valor esperado do hamiltoniano eletrônico (1.4) no estado de HF (1.14) é dado

⁵Também conhecidos como “orbitais de spin” de partícula única.

⁶Ou seja, satisfazem a relação $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ ($i, j = 1, \dots, N_e$).

pela expressão [36, 52],

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} &= \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{\mathcal{H}}_e | \Psi_{\text{HF}} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^{N_e} H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}), \end{aligned} \quad (1.16)$$

onde,

$$H_i = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.17a)$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (1.17b)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (1.17c)$$

O primeiro termo no lado direito da equação para H_i corresponde a energia cinética do elétron i , enquanto o segundo termo representa a interação de Coulomb entre este elétron e os núcleos. O J_{ij} descreve a repulsão coulombiana entre os elétrons i e j , por este motivo, é chamado integral de Coulomb. Por outro lado, K_{ij} é denominado integral de troca e vem da natureza anti-simétrica da função de onda de HF. As integrais de Coulomb e troca são reais, às quais satisfazem $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$, mas a soma dupla em (1.16) pode incluir termos $i = j$ que correspondem a elétrons no mesmo estado, o que não é permitido pelo princípio de exclusão de Pauli. No entanto, neste caso temos $J_{ii} = K_{ii}$, de modo que estas contribuições adicionais se cancelam. Podemos ainda notar que como os K_{ij} são positivos, eles levam a uma redução na energia total do sistema.

Sabemos que temos a liberdade de escolher os orbitais $\psi_i(\mathbf{r})$ para construirmos a função de onda total usando a equação (1.14). Nosso trabalho então seria encontrar o conjunto de tais orbitais que produziram a melhor aproximação possível para a função de onda. Isto inclui, em particular, os estados de partícula única que forneceria a função de onda de HF com o menor valor esperado da energia, ou seja, o estado fundamental. Contudo, tentar determinar aleatoriamente este conjunto de estados que minimizariam a energia do sistema seria, sem dúvidas, uma tarefa muito difícil. Uma maneira de contornar este problema seria obter equações que nos possibilitassem determinar, metodicamente, tal conjunto de orbitais. Isto pode ser conseguido se minimizarmos (1.14) sujeita às condições,

$$\langle \psi_k | \psi_\ell \rangle = \int \psi_k^*(\mathbf{r}) \psi_\ell(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{k\ell}, \quad (1.18)$$

que nos levam às equações de Hartree-Fock [36],

$$\hat{\mathcal{F}} \psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=1}^{N_e} \epsilon_{k\ell} \psi_\ell(\mathbf{r}), \quad (1.19)$$

onde,

$$\hat{\mathcal{F}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \sum_i (\hat{J}_i - \hat{K}_i). \quad (1.20)$$

Na equação (1.20) $\hat{\mathcal{F}}$, $\hat{J}_i$ e $\hat{K}_i$ são os operadores de Fock, Coulomb e de troca, respectivamente. Além disso, o termo que envolve a soma em i é um operador de partícula única efetivo, o qual representa o potencial que um elétron sente enquanto se move no campo médio devido a todos os outros $N_e - 1$ elétrons. Ademais, $\hat{J}_i$ e $\hat{K}_i$ são, na verdade, operadores integrais definidos pela sua ação sobre os orbitais de partícula única,

$$\hat{J}_i(\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r}) = \int \psi_i^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}')\psi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r}', \quad (1.21a)$$

$$\hat{K}_i(\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r}) = \int \psi_i^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (1.21b)$$

As soluções de (1.19) devem ser obtidas iterativamente, uma vez que os orbitais ψ_k que resolvem o problema aparecem no operador $\hat{\mathcal{F}}$. Portanto, a aproximação de HF é um método de “campo auto-consistente” (*Self-Consistent Field* – SCF) não-linear [36]. Por outro lado, os $\epsilon_{k\ell}$ são multiplicadores de Lagrange que estão associados com as restrições (1.18), e têm a propriedade que $\epsilon_{\ell k}^* = \epsilon_{k\ell}$. Consequentemente, estes termos constituem uma matriz hermitiana cujos elementos da diagonal correspondem às “energias dos orbitais”, ou seja,

$$\begin{aligned} \epsilon_\ell &\equiv \epsilon_{\ell\ell} = \langle \psi_\ell | \hat{\mathcal{F}} | \psi_\ell \rangle \\ &= H_\ell + \sum_{m=1}^{N_e} (J_{\ell m} - K_{\ell m}). \end{aligned} \quad (1.22)$$

Somando sobre ℓ e comparando com (1.16) é possível ver que,

$$E_{\text{HF}} = \sum_{\ell=1}^{N_e} \epsilon_\ell - \frac{1}{2} \sum_{\ell,m=1}^{N_e} (J_{\ell m} - K_{\ell m}). \quad (1.23)$$

Assim, a equação (1.23) nos mostra que o valor esperado da energia eletrônica não consiste numa soma simples das energias dos orbitais (auto-energias do operador de Fock), como poderíamos pensar à primeira vista.

O método de HF fornece uma função de onda razoável para o sistema de muitos corpos, a qual como vimos, satisfaz a anti-simetria e o princípio de exclusão de Pauli, isto graças a sua forma determinantal. No entanto, quando alta precisão é exigida, muitos determinantes de Slater são necessários ($\sim 10^9$ em alguns cálculos) [34], e isto constitui uma tentativa de diminuir o erro na energia, também conhecido como energia de correlação, devido o fato de o modelo não considerar a “correlação eletrônica”. Tal efeito tem um papel fundamental na descrição de átomos, moléculas e sistemas de matéria condensada

em geral, e este será o assunto que discutiremos a seguir.

1.1.3 A correlação eletrônica

Correlação eletrônica é um efeito que está presente em qualquer sistema multieletrônico e emerge devido a interação coulombiana instantânea entre os elétrons. Então, o movimento dos elétrons é “correlacionado”, ou seja, o movimento de um afeta o de todos os outros [39]. O método de HF, por considerar uma interação efetiva entre os elétrons via um campo médio, negligencia esse movimento instantâneo dos mesmos. Consequentemente, a energia eletrônica obtida via SCF de HF superestima o resultado (exato) oriundo do sistema correlacionado. A diferença na energia é denominada energia de correlação, sendo calculada por [36],

$$E_{\text{corr}}^{\text{HF}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}}, \quad (1.24)$$

onde $E_{\text{corr}}^{\text{HF}}$ é sempre negativo.

Os efeitos da correlação eletrônica devem ser levados em conta, não apenas no cálculo da energia eletrônica, mas também de outras quantidades de interesse, tais como: energias de formação, dissociação, excitação e vibracionais, potenciais de ionização, afinidades eletrônicas etc [39]. Em razão disto, vários métodos pós-Hartree-Fock foram propostos a fim de incluir a correlação e, portanto, corrigir as deficiências provenientes do tratamento de HF. Dentre tais métodos, existem aqueles baseados no formalismo de função de onda, dos quais destacam-se a interação de configurações (*Configuration Interaction* – CI) [39] e a teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP) [42].

Interação de configurações

Nesta abordagem, a correlação eletrônica é introduzida adicionando-se orbitais desocupados ou virtuais na função de onda de HF, de modo que a função de onda da CI é escrita como,

$$\Psi_{\text{CI}} = \Psi_{\text{HF}} + \sum_{i,a} C_i^a \Psi_i^a + \sum_{i<j, a<b} C_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{i<j<k, a<b<c} C_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} + \dots, \quad (1.25)$$

onde $i, j, k, \dots$ e $a, b, c, \dots$ representam os orbitais ocupados e vazios, respectivamente.

O termo Ψ_i^a é uma excitação simples e corresponde a substituir o orbital de partícula única ocupado ψ_i pelo orbital desocupado ψ_a , ou seja,

$$\Psi_i^a = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det[\psi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \psi_a(\mathbf{r}_i) \cdots \psi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e})]. \quad (1.26)$$

No caso de uma excitação dupla Ψ_{ij}^{ab} temos que,

$$\Psi_{ij}^{ab} = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det[\psi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \psi_a(\mathbf{r}_i) \cdots \psi_b(\mathbf{r}_j) \cdots \psi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e})], \quad (1.27)$$

e assim por diante. É importante ressaltar que todas as excitações devem ser ortogonais à função de onda do estado de referência Ψ_{HF} .

Os coeficientes C_i^a , C_{ij}^{ab} , ... que minimizam a energia,

$$E_{\text{CI}} = \frac{\langle \Psi_{\text{CI}} | \mathcal{H}_e | \Psi_{\text{CI}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{CI}} | \Psi_{\text{CI}} \rangle}, \quad (1.28)$$

podem ser determinados usando-se o princípio variacional⁷. Além do mais, a flexibilidade de Ψ_{CI} em comparação com Ψ_{HF} garante que $E_{\text{CI}} < E_{\text{HF}}$, assim, esta redução na energia está em pleno acordo com os efeitos da correlação eletrônica.

O limite de todas as excitações possíveis resulta no que é conhecido como CI completo (*Full Configuration Interaction* – FCI). Neste ponto, a solução é a melhor possível, uma vez que, a base $\{\phi_\mu\}$ usada para representar Ψ_{FCI} em cálculos práticos é finita. De fato, a solução exata para a equação de Schrödinger (1.5), $\Psi_{\text{FCI}}^{\text{exata}}$ e $E_{\text{FCI}}^{\text{exata}}$, exige uma base infinita. Todavia, os resultados fornecidos pelo CI completo podem ser usados como uma referência para comparação com aqueles devidos aos métodos CI truncados (*Truncated Configuration Interaction* – TCI). Nestes, a função de onda em (1.25) é truncada em algum subconjunto de excitações (simples, dupla, tripla, etc.). Podemos então avaliar parcialmente a qualidade dos métodos TCI apenas comparando com resultados FCI já conhecidos, os quais foram obtidos somente para sistemas pequenos [53–55].

A solução FCI é extensiva, ou seja, a energia obtida a partir desta escala linearmente com o número de elétrons, o que não ocorre na aproximação TCI, à qual está sujeita a correções de extensividade semi-empíricas [56]. De fato, a não-extensividade pode causar erros numericamente significantes. Em contra partida, o método FCI é impraticável a partir de sistemas de tamanho médio (da ordem de dezenas de elétrons), devido ao número de determinantes ser muito grande ($\sim n^{N_e}$ onde n e N_e correspondem a quantidade de estados vazios e ocupados, respectivamente).

Teoria de perturbação de Møller-Plesset

Møller e Plesset, em 1934 [42], usaram a teoria de perturbação de muitos corpos para tentar resolver o problema da correlação eletrônica. Nesta abordagem, o hamiltoniano eletrônico tem a forma,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \hat{\mathcal{V}}, \quad (1.29)$$

⁷Neste caso, sendo expresso por $E_{\text{CI}} = \frac{\langle \Psi_{\text{CI}} | \mathcal{H}_e | \Psi_{\text{CI}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{CI}} | \Psi_{\text{CI}} \rangle} \geq E_{\text{exata}}$. Ou seja, a menor energia obtida via método CI é sempre um limite superior à energia do estado fundamental exata do sistema.

onde $\lambda \ll 1$, $\hat{\mathcal{H}}_0$ é um hamiltoniano não perturbado e $\hat{\mathcal{V}}$ uma perturbação, os quais são escritos como,

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_i \hat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i), \quad (1.30a)$$

$$\hat{\mathcal{V}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,j} [\hat{J}_j(\mathbf{r}_i) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_i)], \quad (1.30b)$$

onde $\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i)$, $\hat{J}_j(\mathbf{r}_i)$ e $\hat{K}_j(\mathbf{r}_i)$ são definidos em (1.20)-(1.21b).

Nesta teoria, a função de onda e autovalor de energia associados ao hamiltoniano em (1.29) são escritos como séries de potências em λ ,

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots, \quad (1.31a)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots, \quad (1.31b)$$

onde $\Psi^{(0)} = \Psi_{\text{HF}}$ e $E^{(0)} = \sum_{\ell} \epsilon_{\ell}$ representam o autoestado e autovalor associados a $\hat{\mathcal{H}}_0$, enquanto $\Psi^{(k)}$ e $E^{(k)}$ ($k > 0$) são correções de k -ésima ordem.

Aplicando (1.31a)-(1.31b) na equação de Schrödinger $\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi$ e organizando como potências de λ , obtemos,

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_0 \Psi^{(0)} + \lambda(\hat{\mathcal{H}}_0 \Psi^{(1)} + \hat{\mathcal{V}} \Psi^{(0)}) + \lambda^2(\hat{\mathcal{H}}_0 \Psi^{(2)} + \hat{\mathcal{V}} \Psi^{(1)}) + \dots = E^{(0)} \Psi^{(0)} + \\ + \lambda(E^{(0)} \Psi^{(1)} + E^{(1)} \Psi^{(0)}) + \lambda^2(E^{(0)} \Psi^{(2)} + E^{(1)} \Psi^{(1)} + E^{(2)} \Psi^{(0)}) + \dots, \end{aligned} \quad (1.32)$$

e ao igualar os termos de mesma potência em λ , vem que,

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 - E^{(0)})\Psi^{(0)} = 0, \quad (1.33a)$$

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 - E^{(0)})\Psi^{(1)} = (E^{(1)} - \hat{\mathcal{V}})\Psi^{(0)}, \quad (1.33b)$$

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 - E^{(0)})\Psi^{(2)} = (E^{(1)} - \hat{\mathcal{V}})\Psi^{(1)} + E^{(2)}\Psi^{(0)}, \quad (1.33c)$$

$\vdots$

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 - E^{(0)})\Psi^{(m)} = (E^{(1)} - \hat{\mathcal{V}})\Psi^{(m-1)} + \sum_{k=2}^m E^{(k)}\Psi^{(m-k)}. \quad (1.33d)$$

A equação (1.33a) não fornece nada de novo, apenas ilustra o fato que a solução de HF para o hamiltoniano não perturbado é uma aproximação de ordem zero. Por outro lado, (1.33b), (1.33c), ..., (1.33d) fornecem as correções de primeira, segunda, ..., m -ésima ordem, respectivamente. Note que a dependência explícita de Ψ e E com λ foi essencial para obtermos estas equações para as correções.

Agora, vamos obter explicitamente uma expressão para a correção de primeira ordem na energia. Multiplicando (1.33b) à esquerda por $(\Psi^{(0)})^*$, integrando e notando

que $\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{H}}_0^\dagger$, obtemos,

$$\begin{aligned}\langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}_0 \Psi^{(1)} \rangle - E^{(0)} \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle &= E^{(1)} \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle - \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathcal{V}} \Psi^{(0)} \rangle \\ \langle \hat{\mathcal{H}}_0 \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle &= E^{(1)} - \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathcal{V}} | \Psi^{(0)} \rangle \\ E^{(1)} &= \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathcal{V}} | \Psi^{(0)} \rangle,\end{aligned}\tag{1.34}$$

onde usamos (1.33a) e assumimos que $\Psi^{(0)}$ é normalizada e ortogonal a $\Psi^{(1)}$. Então, vemos que a correção de primeira ordem na energia é simplesmente o valor esperado da perturbação no estado não perturbado. Além disso, seguindo o mesmo procedimento para as correções de ordens mais altas, assumindo que $\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(k)} \rangle = 0$ para $k \geq 2$, obtém-se que,

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathcal{V}} | \Psi^{(1)} \rangle,\tag{1.35a}$$

$$\vdots$$

$$E^{(m)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathcal{V}} | \Psi^{(m-1)} \rangle,\tag{1.35b}$$

ou seja, a correção em ordem m na energia depende da correção em ordem $m-1$ na função de onda. Para o caso de $E^{(1)}$, aplicando (1.30b) em (1.34), e lembrando que $\Psi^{(0)} = \Psi_{\text{HF}}$, segue que⁸,

$$\begin{aligned}E^{(1)} &= \langle \Psi_{\text{HF}} | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi_{\text{HF}} \rangle - \langle \Psi_{\text{HF}} | \sum_{i,j} [\hat{J}_j(\mathbf{r}_i) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_i)] | \Psi_{\text{HF}} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} [J_{ij} - K_{ij}] - \sum_{ij} [J_{ij} - K_{ij}] \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{ij} [J_{ij} - K_{ij}],\end{aligned}\tag{1.36}$$

onde J_{ij} e K_{ij} são definidos em (1.17b) e (1.17c). Logo, a energia do sistema corrigida até primeira ordem fica,

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \sum_i^{N_e} \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N_e} [J_{ij} - K_{ij}].\tag{1.37}$$

Podemos observar na equação acima que o lado direito corresponde à energia de HF dada em (1.23), isto significa que a energia do sistema via tratamento de HF está

⁸Isto pode ser mais facilmente demonstrado se escrevermos,

$$|\Psi_{\text{HF}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \sum_i^{N_e!} (-1)^{P(i)} |\psi_{i_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{i_2}(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_{i_{N_e}}(\mathbf{r}_{N_e})\rangle,$$

onde $P(i)$ refere-se à paridade das permutações e assume o valor +1 (-1) se a permutação for par (ímpar). Aqui $i = i_1, i_2, \dots, i_{N_e}$, onde cada índice toma valores no conjunto $\{1, 2, \dots, N_e\}$.

correta até primeira ordem na teoria de MP. Assim, as correções a E_{HF} começam em segunda ordem (para maiores detalhes veja [39]), o que nos dá uma idéia da robustez da aproximação de Hartree-Fock.

A teoria de MP é uma abordagem de perturbação ordem por ordem onde o cálculo das correções vai ficando cada vez mais complicado à medida que ordens mais altas são exigidas. Este é o caso de problemas de correlação mais difíceis e, portanto, tal método pode se tornar inconveniente. Uma solução alternativa para lidar com isto é a teoria dos *clusters* acoplados (*Coupled Clusters* – CC) que foi primeiramente proposta, no contexto da correlação eletrônica, por Jiri Cizek e Josef Paldus [57, 58]. Na teoria dos CC, a função de onda multieletrônica é escrita na forma $\Psi_{\text{CC}} = \exp(\hat{T})\Psi_{\text{HF}}$ onde $\hat{T} = \sum_{i=1}^n \hat{T}_i$ (n é a ordem da aproximação do CC). Aqui $\hat{T}$ é o operador de *cluster*, enquanto $\hat{T}_i$ é um operador de excitação que leva em conta os efeitos da correlação eletrônica. É importante ressaltar que a teoria dos CC, em cálculos de estrutura eletrônica, só é aplicável a sistemas que não exibem forte correlação [60]. Uma revisão mais detalhada sobre a abordagem dos CC pode ser encontrada nos textos de Helgaker et al. [59] e Bartlett e Musiał [60].

1.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) consiste numa abordagem alternativa para o cálculo da estrutura eletrônica de sistemas de muitos elétrons, sendo amplamente usada entre os químicos e físicos teóricos. Neste método, o principal ingrediente é a densidade eletrônica, uma quantidade tridimensional a partir da qual todos os observáveis físicos de interesse podem ser expressos e, portanto, constituem funções também de três variáveis. A DFT como se conhece hoje baseia-se principalmente nos teoremas de Hohenberg-Kohn [47] e na formulação proposta por Kohn-Sham [48]. Nesta seção, discutiremos o arcabouço teórico a partir do qual a DFT é fundamentada.

1.2.1 A formulação de Hohenberg-Kohn

A dificuldade em resolver a equação de Schrödinger (1.5), mesmo numericamente, estimulou a comunidade científica a pesquisar abordagens alternativas para o cálculo da estrutura eletrônica. Em tal pesquisa, a idéia de uma metodologia para o cálculo das quantidades físicas sem fazer referência explícita à função de onda culminou no surgimento da DFT [61]. Nesta, ao invés de lidarmos com uma complicada função de onda de muitos corpos, a densidade eletrônica é que faz um papel central. O primeiro esforço para definir uma DFT surgiu em 1927 com a formulação de Thomas e Fermi para o gás de elétrons uniforme [43, 44]. Estes cientistas derivaram uma expressão para a energia total do gás de elétrons (em um átomo) que dependia apenas da densidade eletrônica, ou seja, sem fazer referência alguma à função de onda. Todavia, suas hipóteses desprezavam a troca

e correlação eletrônicas e a precisão não era tão alta comparada a outros métodos, o que tornou o modelo simples demais para ter relevância em previsões em física atômica, molecular ou do estado sólido [36].

A DFT teve um grande avanço quando Hohenberg e Kohn (HK), em 1964, provaram dois teoremas enfatizando o uso da densidade eletrônica do estado fundamental, $n(\mathbf{r})$, como “variável básica”, ou seja, todas as propriedades do sistema são considerados funcionais únicos de $n(\mathbf{r})$ [35]. Estes teoremas, bem como algumas de suas implicações, serão discutidos a seguir.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn

Consideremos um sistema multieletrônico interagente sob a ação de um potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$. O primeiro teorema de HK estabelece que [47]: “O potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ é unicamente determinado, a menos de uma constante aditiva, pela densidade eletrônica do estado fundamental $n(\mathbf{r})$ ”. Vamos fazer a demonstração deste enunciado em duas etapas via *reductio ad absurdum*, isto é, assumiremos uma hipótese contrária como verdadeira e mostraremos que isto leva a uma contradição (ou ao absurdo). Então, sejam $\hat{v}_{ext}$ e $\hat{v}'_{ext}$ dois potenciais externos diferindo por mais que uma constante aditiva⁹ [62] e que levam aos hamiltonianos eletrônicos $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{v}_{ext}$ e $\hat{H}' = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{v}'_{ext}$, os quais têm energias do estado fundamental dadas por E e E' , respectivamente.

1. Se assumirmos que $\hat{H}$ e $\hat{H}'$ estão associados à mesma função de onda do estado fundamental Ψ , então,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.38)$$

$$\hat{H}'\Psi = E'\Psi \quad (1.39)$$

cujas subtração nos leva a,

$$(\hat{v}_{ext} - \hat{v}'_{ext})\Psi = (E - E')\Psi$$

donde tiramos que $\hat{v}_{ext} - \hat{v}'_{ext} = E - E'$ estando em plena contradição com nossa hipótese inicial que tais potenciais devem diferir por mais que uma constante aditiva. Portanto, esta primeira parte da demonstração nos mostra que $\hat{H}$ e $\hat{H}'$ não podem compartilhar o mesmo estado fundamental.

2. Sejam $\Psi \neq \Psi'$ as funções de onda do estado fundamental de $\hat{H}$ e $\hat{H}'$ (definidos por $\hat{v}_{ext}$ e $\hat{v}'_{ext}$), respectivamente, que levam à mesma densidade eletrônica do estado fundamental, $n(\mathbf{r})$. O teorema variacional nos garante que o valor esperado de $\hat{H}$

⁹Ou seja, $\hat{v}_{ext} \neq \hat{v}'_{ext} + \text{constante}$, pois potenciais externos diferindo apenas por uma constante aditiva são considerados o mesmo.

no estado Ψ' deve ser maior que a energia do estado fundamental de $\hat{H}$,

$$E < \langle \Psi' | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{v}_{ext} | \Psi' \rangle, \quad (1.40)$$

mas notemos que,

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{v}_{ext} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}' - \hat{v}'_{ext} + \hat{v}_{ext} | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{v}_{ext} - \hat{v}'_{ext} | \Psi' \rangle \\ &= E' + \int [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (1.41)$$

onde as integrais vêm do fato que $\hat{v}_{ext}$ e $\hat{v}'_{ext}$ são operadores de partícula única. De (1.40) e (1.41) obtemos que,

$$E < E' + \int [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.42)$$

Similarmente chegamos uma desigualdade para E' , temos,

$$E' < E + \int [v'_{ext}(\mathbf{r}) - v_{ext}(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.43)$$

Finalmente, adicionando-se (1.42) e (1.43) resulta,

$$E + E' < E' + E, \quad (1.44)$$

que corresponde a um resultado impossível, ou em outras palavras, a um absurdo. Concluimos então que não podem existir dois potenciais externos, diferindo por mais que uma constante aditiva, associados à mesma densidade do estado fundamental.

O primeiro teorema de HK nos diz essencialmente que $n(\mathbf{r})$ determina $v_{ext}(\mathbf{r})$ ¹⁰, que por sua vez fixa o hamiltoniano eletrônico, a partir do qual obtemos as autofunções $\Psi_j(\{\mathbf{r}_i\})$ ¹¹ e correspondentes autovalores de energia E_j , mediante solução da equação de Schrödinger (1.5), bem como todas as outras propriedades do sistema de muitos corpos [63]. Então, tanto a função de onda do estado fundamental quanto sua energia são funcionais da densidade e podemos escrever,

$$E[n] = F[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.45)$$

¹⁰Note que o $\hat{v}_{ext}(\mathbf{r})$ a que se refere o teorema, não necessariamente é coulombiano, embora este seja o caso para átomos, moléculas e sistemas de matéria condensada na aproximação de Born-Oppenheimer, devido à atração dos elétrons para com os núcleos. Portanto, neste último caso, $\hat{v}_{ext}(\mathbf{r}) = \hat{V}_{en}(\mathbf{r})$ (veja a equação (1.2d)).

¹¹Por conveniência notacional estamos admitindo $\{\mathbf{r}_i\} = \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}$.

onde,

$$F[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi[n] \rangle. \quad (1.46)$$

Podemos observar que $F[n]$ é definido apenas em termos da soma dos funcionais da energia cinética e da interação elétron-elétron para um dado n , sendo, portanto, independente do potencial externo ao qual o sistema está submetido. Por este motivo, tal termo é conhecido como funcional universal. Além disso, embora o primeiro teorema de HK tenha nos levado à conclusão de que a energia do estado fundamental é um funcional da densidade, ele não diz nada sobre como determinar o $n(\mathbf{r})$ que fornece o menor valor para $E[n]$, em outras palavras, qual seria a “verdadeira” densidade do estado fundamental do sistema? Esse questionamento levou Hohenberg e Kohn a mostrarem um segundo teorema, cujo enunciado pode ser posto como segue [47]: “A densidade $n_0(\mathbf{r})$ que fornece o valor mínimo global do funcional $E[n]$, isto é, o estado fundamental exato do sistema, é a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental”. Vemos então que o segundo teorema de HK sugere um princípio variacional para a energia [36], onde ao invés de variarmos uma função de onda de teste $\tilde{\Psi}$, como na equação (1.12), a fim de obtermos a energia do estado fundamental do sistema E_0 , o que variamos é uma densidade de teste $n(\mathbf{r})$. A restrição sobre tal densidade é que esta deve fornecer o número total de elétrons de acordo com a equação (1.7). Assim, o princípio variacional subjacente ao segundo teorema de HK pode ser expresso por [36],

$$E_0 \leq E[n], \quad (1.47)$$

onde $E_0 \equiv E[n_0]$ é o mínimo global de $E[n]$ definido por (1.45).

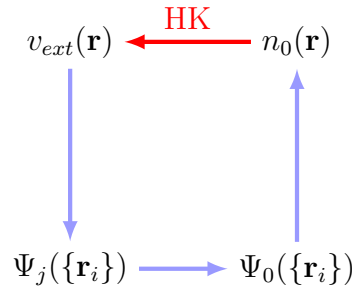
A demonstração da desigualdade (1.47) segue diretamente do princípio variacional aplicado à funções de onda [64]. Seja $n(\mathbf{r})$ uma dada “densidade de teste” que leva a uma determinada função de onda para o estado fundamental $\Psi[n]$. Esta função de onda pode ser usada como uma “função de onda de teste” para avaliarmos o valor esperado do hamiltoniano eletrônico $\hat{\mathcal{H}}_e$ definido pelo potencial V_{ext} . Devemos ter que,

$$\begin{aligned} E_0 &= F[n_0] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \langle \Psi[n_0] | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi[n_0] \rangle + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \langle \Psi[n_0] | \hat{\mathcal{H}}_e | \Psi[n_0] \rangle \\ &\leq \langle \Psi[n] | \hat{\mathcal{H}}_e | \Psi[n] \rangle \\ &= \langle \Psi[n] | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi[n] \rangle + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= F[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= E[n], \end{aligned} \quad (1.48)$$

ou seja, a energia dada por (1.45) avaliada para a densidade do estado fundamental correta $n_0(\mathbf{r})$ é, de fato, menor que o valor correspondente a qualquer outra densidade $n(\mathbf{r})$ ¹².

Os teoremas de HK podem ser esquematizados como na Figura 1.2.

Figura 1.2 Representação esquemática dos teoremas de Hohenberg-Kohn. A seta vermelha rotulada HK denota aplicação dos teoremas de Hohenberg e Kohn na determinação do potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ a partir de uma densidade do estado fundamental inicial $n_0(\mathbf{r})$. Por outro lado, as setas azuis indicam que o potencial externo define o hamiltoniano do sistema, a partir do qual, teoricamente, deve-se obter todas as soluções $\Psi_j(\{\mathbf{r}_i\})$, incluindo o estado fundamental $\Psi_0(\{\mathbf{r}_i\})$ (que por sua vez fornece uma nova densidade por meio da equação (1.6)), via resolução da equação de Schrödinger.



Fonte: Ref. [35].

A DFT de HK reformula o problema de muitos corpos em termos da densidade eletrônica, a partir da qual, todas as propriedades do sistema podem ser determinadas, incluindo a energia, cuja minimização deve levar ao estado fundamental exato. No entanto, até aqui nenhuma solução para o problema foi dada tendo em conta que não existe uma prescrição lógica para a determinação da densidade e a verdadeira forma do funcional de energia é *a priori* desconhecida. Além disso, no final das contas, ainda precisamos resolver a equação de Schrödinger para a função de onda de muitos corpos, que como sabemos, trata-se de uma tarefa extremamente difícil na maioria dos casos [61]. Então, em termos práticos, a teoria de HK não é adequada, embora seja em princípio exata (sem aproximações). Este quadro mudou significativamente com o método proposto por Kohn e Sham (KS) em 1965, sendo este usado até os dias atuais em cálculos práticos. A descrição completa da formulação de KS é delineada na subseção a seguir.

1.2.2 O método de Kohn-Sham

A abordagem de Kohn e Sham [48] consiste em substituir o sistema de muitos corpos original por um sistema auxiliar de partículas não interagentes, sob a hipótese de que a densidade do estado fundamental, em ambos, deveria ser a mesma. O operador hamiltoniano, função de onda do estado fundamental e a densidade de tal sistema auxiliar são dados por [36],

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{aux}} = \sum_{i=1}^{N_e} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ef}(\mathbf{r}_i) \right], \quad (1.49)$$

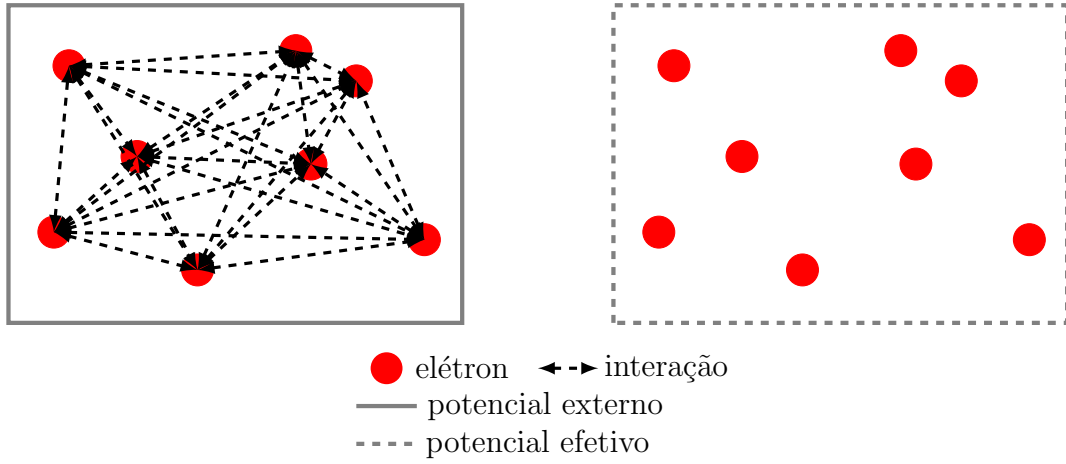
¹²Note que o sinal de igualdade em (1.48) ocorre quando $n(\mathbf{r}) \equiv n_0(\mathbf{r})$.

$$\Psi_{\text{aux}} = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det[\psi_1 \cdots \psi_{N_e}], \quad (1.50)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.51)$$

onde $v_{ef}(\mathbf{r}_i)$ é um potencial efetivo local, cuja forma veremos logo mais, agindo sobre o i -ésimo elétron na posição $\mathbf{r}_i$ e ψ_i é o orbital de partícula única correspondente. A Figura 1.3 mostra um esquema dos elétrons nos sistemas original (real) e auxiliar (fictício).

Figura 1.3 Representação esquemática dos elétrons no sistema real interagente (esquerda) e no sistema fictício não interagente proposto por Kohn-Sham (direita). Os elétrons no sistema real estão submetidos ao potencial externo devido ao núcleos (veja a equação (1.2d)), enquanto os elétrons no sistema não interagente movem-se independentemente sob a ação do potencial efetivo $v_{ef}(\mathbf{r})$.



Fonte: autoria própria.

O funcional de energia

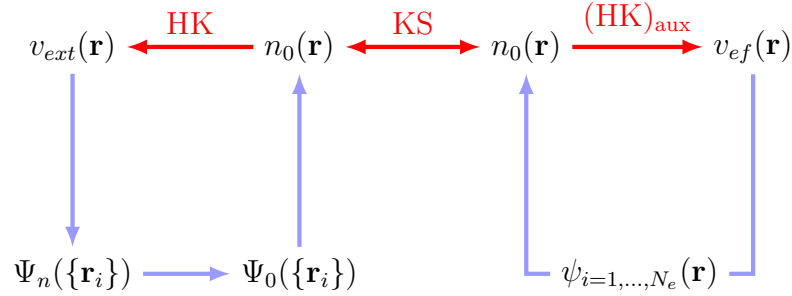
Na visão de KS, em princípio, a solução do sistema auxiliar não interagente deveria determinar todas as propriedades do estado fundamental do sistema original, uma vez que ambos estão conectados pela mesma densidade, como pode ser visto na Figura 1.4. Assim, o funcional de energia do sistema original agora é decomposto como,

$$E[n(\mathbf{r})] = T_{\text{aux}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{en}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (1.52)$$

onde os termos sobre o lado direito referem-se, respectivamente, à energia cinética dos elétrons não-interagentes, à interação coulombiana elétron-núcleo, à repulsão clássica de Coulomb da densidade $n(\mathbf{r})$ interagindo com ela mesma (também conhecida como energia de Hartree) e, por último, à energia de troca-correlação, que como o nome sugere, agrupa todos os efeitos da troca e correlação de muitos corpos [35]. Além disso, este termo também contém as correções para a energia cinética devido à natureza interagente dos elétrons no sistema real, bem como todas as correções não-clássicas para a repulsão de

Coulomb da densidade [61].

Figura 1.4 Representação esquemática do método de Kohn-Sham. As setas vermelhas rotuladas HK e $(\text{HK})_{\text{aux}}$ indicam aplicação dos teoremas de Hohenberg-Kohn aos sistemas real (esquerda) e fictício (direita), respectivamente. Por outro lado, a seta vermelha rotulada KS fornece a conexão, em ambas direções, entre tais sistemas.



Fonte: Ref. [35]

Os orbitais de partícula única ψ_i estabelecem um link direto entre a densidade eletrônica e o funcional de energia definido acima. Sendo assim, é conveniente expressarmos tal funcional em termos daqueles orbitais, o que pode ser conseguido se aplicarmos (1.50) e (1.51) em (1.52), temos,

$$\begin{aligned}
 E[\{\psi_i\}] &= T_{\text{aux}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{en}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \\
 &= \langle \Psi_{\text{aux}} | \hat{T}_{\text{aux}}[n(\mathbf{r})] | \Psi_{\text{aux}} \rangle + \langle \Psi_{\text{aux}} | \hat{V}_{\text{en}} | \Psi_{\text{aux}} \rangle + E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \\
 &= \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi_i \rangle + \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i | V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) | \psi_i \rangle \\
 &\quad + \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i | \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} | \psi_i \rangle + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \\
 &= \sum_{i=1}^{N_e} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{i=1}^{N_e} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &\quad + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \left[\int \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \right] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \\
 &= \sum_{i=1}^{N_e} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{i=1}^{N_e} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &\quad + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})].
 \end{aligned} \tag{1.53}$$

A expressão acima nos mostra que com a densidade, ou equivalentemente os orbitais de partícula única, é possível calcularmos a energia eletrônica total do sistema real para um dado $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$. O link, ou seja, os orbitais ψ_i , e o funcional de troca-correlação eram o que estava faltando na teoria de HK. No entanto, como determinar o conjunto $\{\psi_i\}$ que minimiza o funcional de energia? A resposta para este questionamento está na solução

de um conjunto de equações conhecidas como equações de Kohn-Sham, cuja dedução será feita logo abaixo.

As equações de Kohn-Sham

As equações de KS são obtidas minimizando-se $E[n(\mathbf{r})]$ em (1.53) com respeito aos orbitais ψ_i sob a restrição de que estes sejam ortonormalizados. Vamos então realizar este procedimento usando o método dos multiplicadores de lagrange, assim, podemos começar definindo o funcional auxiliar,

$$\mathcal{L}[\{\psi_i\}] = E[\{\psi_i\}] - \sum_{i,j=1}^{N_e} \varepsilon_{ij} \left(\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right), \quad (1.54)$$

onde os ε_{ij} são multiplicadores de Lagrange associados à condição de ortonormalização (veja a equação (1.18)). Tal funcional auxiliar será estacionário com respeito à variações em ψ_i ¹³, se e somente se,

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = 0, \quad (1.55)$$

onde δ denota a derivada funcional. Substituindo a equação (1.53) em (1.54) e calculando a derivada funcional correspondente, temos que,

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} &= \sum_{k=1}^{N_e} \int \frac{\delta \psi_k^*(\mathbf{r}')}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} \left(-\frac{1}{2} \nabla'^2 \right) \psi_k(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \sum_{k=1}^{N_e} \int \frac{\delta \psi_k^*(\mathbf{r}')}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} V_{ext}(\mathbf{r}') \psi_k(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &+ \frac{1}{2} \iint \left[\frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}'') + n(\mathbf{r}') \frac{\delta n(\mathbf{r}'')}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} \right] \frac{d\mathbf{r}' d\mathbf{r}''}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} \\ &- \sum_{k,l=1}^{N_e} \varepsilon_{kl} \int \frac{\delta \psi_k^*(\mathbf{r}')}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} \psi_l(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &= \sum_{k=1}^{N_e} \delta_{ki} \int \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla'^2 \right) \psi_k(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &+ \sum_{k=1}^{N_e} \delta_{ki} \int \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}') \psi_k(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &+ \frac{1}{2} \iint \left(\sum_{k=1}^{N_e} \delta_{ki} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}') \right) n(\mathbf{r}'') \frac{d\mathbf{r}' d\mathbf{r}''}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} \\ &+ \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}') \left(\sum_{k=1}^{N_e} \delta_{ki} \delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}'') \right) \frac{d\mathbf{r}' d\mathbf{r}''}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} \end{aligned}$$

¹³Note que, em geral, os orbitais de partícula única tomam valores complexos, de modo que, $\psi_i(\mathbf{r})$ e $\psi_i^*(\mathbf{r})$ são funções independentes. Então, por conveniência, expressamos a equação estacionária para variações com respeito a $\psi_i^*(\mathbf{r})$ somente, uma vez que, a segunda equação estacionária para variações com respeito a $\psi_i(\mathbf{r})$ é apenas o complexo conjugado da primeira.

$$\begin{aligned}
& + \int \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r}')} \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} d\mathbf{r}' - \sum_{k,l=1}^{N_e} \varepsilon_{kl} \delta_{ki} \int \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \psi_l(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
& = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' \\
& + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r}')} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \sum_{l=1}^{N_e} \varepsilon_{il} \psi_l(\mathbf{r}) \\
& = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right) \psi_i(\mathbf{r}) - \sum_{l=1}^{N_e} \varepsilon_{il} \psi_l(\mathbf{r}),
\end{aligned}$$

e pela equação (1.55) segue então,

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^{N_e} \varepsilon_{il} \psi_l(\mathbf{r}). \quad (1.56)$$

Na expressão acima, a quantidade entre parênteses é o operador hamiltoniano efetivo de partícula única, que por sua vez, é hermitiano. Portanto, isto implica que ε_{il} é uma matriz hermitiana, a qual pode sempre ser diagonalizada por uma transformação unitária dos orbitais $\psi_i(\mathbf{r})$. Tal transformação unitária deixa invariante a função de onda do sistema auxiliar não interagente (eq. (1.50)), a densidade eletrônica (eq. (1.51)) e, portanto, o próprio hamiltoniano efetivo [36]. Por outro lado, isto nos fornece a liberdade de escolher os ε_{il} que satisfazem $\varepsilon_{il} = \delta_{il} \varepsilon_i$, onde ε_i representa o nível de energia do i -ésimo orbital. Aplicando esta escolha em (1.56) obtemos as equações de Kohn-Sham,

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.57)$$

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (1.58)$$

$$v_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \text{ e } v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (1.59)$$

onde $v_H(\mathbf{r})$ e $v_{xc}(\mathbf{r})$ são os potenciais de Hartree e troca-correlação, respectivamente. O potencial de Hartree descreve a repulsão coulombiana entre o elétron descrito por uma das equações de KS e a densidade eletrônica, esta última definida por todos os elétrons no problema. Além disso, tal potencial também inclui uma contribuição da auto-interação, isso, porque o elétron descrito pela equação de KS também faz parte da densidade eletrônica, de modo que, o termo $v_H(\mathbf{r})$ envolve uma interação coulombiana entre o elétron e ele mesmo [65]. Esta auto-interação não tem significado físico e a correção para ela é agrupada em $v_{xc}(\mathbf{r})$, juntamente com as contribuições de troca e correlação decorrentes da interação de muitos corpos.

A solução das equações de KS envolve um processo cíclico. De fato, para resolvê-las precisamos definir o potencial efetivo, o que só é possível se calcularmos os potenciais

de Hartree e de troca-correlação, entretanto, estes dependem da densidade, que por sua vez, é determinada se conhecermos os orbitais ψ_i , e estes são obtidos resolvendo-se as equações de KS. Um dos métodos para lidar com isto é “quebrar” tal ciclo é a iteração¹⁴, que neste caso pode ser resumida nos passos a seguir [65]:

1. Defina uma densidade eletrônica inicial, $n^k(\mathbf{r})$ ($k = 0$);
2. Calcule o potencial efetivo, $v_{ef}(\mathbf{r})$, usando a densidade do passo anterior;
3. Resolva as equações de KS para este potencial efetivo;
4. De posse das soluções das equações de KS, avalie a “nova densidade”, $n^{k+1}(\mathbf{r})$, usando a equação (1.51);
5. Compare as duas densidades. Se a diferença estiver dentro de alguma tolerância esperada Δ , ou seja, $|n^{k+1}(\mathbf{r}) - n^k(\mathbf{r})| < \Delta$, então esta será a densidade do estado fundamental correta, a partir da qual pode-se calcular algumas propriedades do estado fundamental de interesse, tais como: energia total, stress, etc. Se as densidades não forem consistentes, então a suposição inicial para a densidade deve ser atualizada de alguma maneira. Uma vez que isto é feito, o processo recomeça a partir do passo 2.

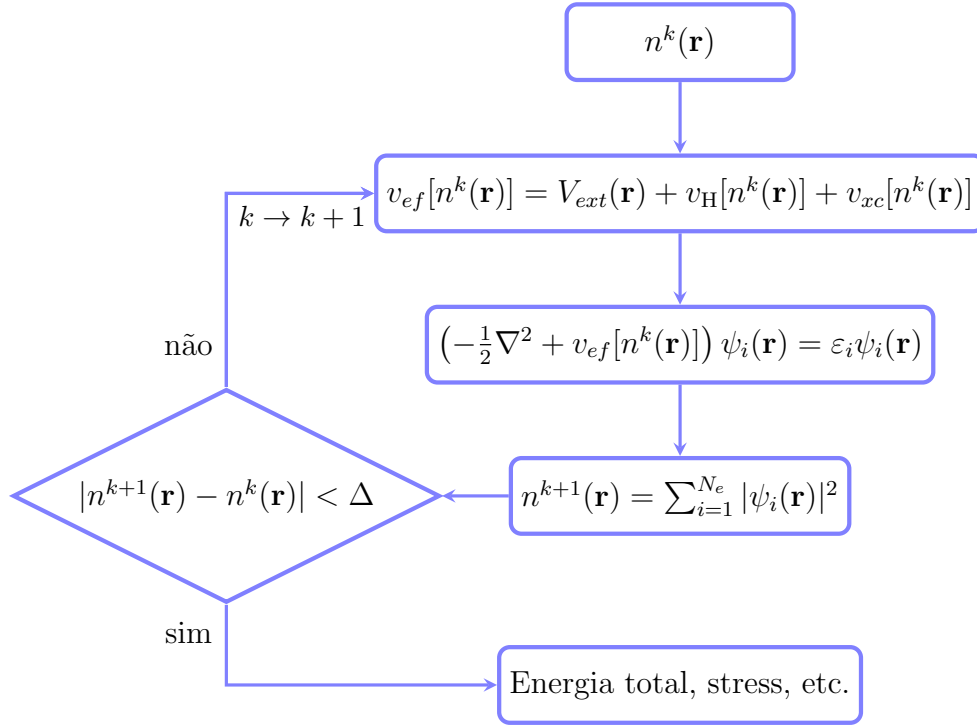
A sequência de passos acima resume um cálculo de campo auto-consistente (SCF) ou loop de auto-consistência, o qual pode ser representado pelo fluxograma da Figura 1.5.

1.2.3 O funcional de troca-correlação

Sabemos que para calcularmos as propriedades do estado fundamental, tal como a energia total na equação (1.53), associadas a um sistema de muitos corpos real, precisamos conhecer a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, ou equivalentemente, os orbitais de partícula única $\psi_i(\mathbf{r})$. Como vimos, estes orbitais são determinados auto-consistentemente resolvendo-se as equações de KS (1.57). Entretanto, para realizar tal procedimento, devemos fornecer um input para a densidade e, além disso, especificar o funcional de energia de troca-correlação $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$. O motivo disso é que a derivada funcional desta energia com respeito a densidade fornece o potencial de troca-correlação, $v_{xc}(\mathbf{r})$, que por sua vez está presente na definição do potencial efetivo usado para resolver as equações de KS (veja (1.58)-(1.59)). A verdadeira forma da energia de troca-correlação ainda é desconhecida [65], portanto, deve-se recorrer a aproximações. Dentre as várias possibilidades, duas abordagens bem conhecidas são: a aproximação da densidade local e a aproximação do gradiente

¹⁴Iteração é o termo geral de algoritmos onde partimos de um ponto inicial (que não é a solução) e em cada passo fazemos algumas correções para o ponto. Se as correções forem boas, então em cada passo nos aproximamos mais da solução correta. Após executar a iteração várias vezes, paramos onde achamos que já estamos próximos o suficiente da solução exata. Neste ponto, dizemos que atingimos a auto-consistência.

Figura 1.5 Representação esquemática do loop auto-consistente para solução das equações de Kohn-Sham onde $k = 0, 1, 2, \dots$ rotula a iteração.



Fonte: autoria própria.

generalizado. Antes de discorrermos sobre tais aproximações, é importante ressaltar que abordaremos apenas o caso não polarizado¹⁵.

Aproximação da densidade local (*Local Density Approximation – LDA*)

Nesta abordagem, a energia de troca-correlação do sistema real, em geral não homogêneo, é simplesmente uma integral, sobre todo o espaço, do produto entre a densidade eletrônica e a densidade de energia de troca-correlação em cada ponto, esta última, por hipótese, a mesma que em um gás de elétrons uniforme com aquela densidade, ou seja,

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{unif}}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (1.60)$$

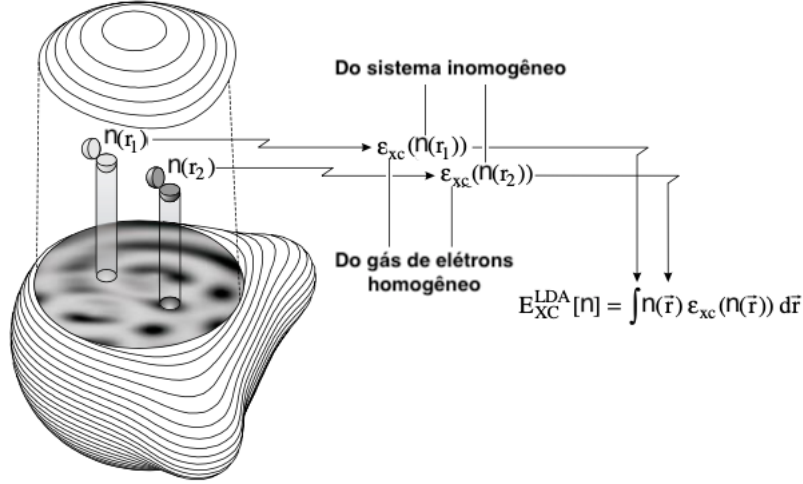
onde $\varepsilon_{xc}^{\text{unif}}(n(\mathbf{r}))$ é a energia de troca-correlação por partícula do gás de elétrons uniforme interagente de densidade $n(\mathbf{r})$. Note que o funcional LDA é local pois só depende da informação da densidade local. A Figura 1.6 ilustra a LDA.

Na prática, todavia, as contribuições de troca e correlação são calculadas separadamente e isto não está restrito a LDA. Por este motivo, é razoável escrevermos,

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{\text{unif}}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_c^{\text{unif}}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

¹⁵Um sistema é dito não polarizado se $n^\uparrow(\mathbf{r}) = n^\downarrow(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})/2$. Aqui $n^\uparrow(\mathbf{r})$ ($n^\downarrow(\mathbf{r})$) é a densidade de spin up (down) e $n(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica total.

Figura 1.6 Representação esquemática da aproximação da densidade local (LDA). O cálculo da energia de troca-correlação usando esta aproximação é bastante simples e pode ser resumido nos passos a seguir: (i) Avalia-se a densidade $n(\mathbf{r})$ em um determinado ponto, digamos $\mathbf{r}_1$, para o sistema real não homogêneo. (ii) Calcula-se a densidade de energia de troca-correlação, $\varepsilon_{xc}^{\text{unif}}(n(\mathbf{r}))$, de um gás de elétrons uniforme com aquela densidade eletrônica. (iii) Efetua-se o produto entre as quantidades determinadas nos passos (i) e (ii). (iv) Repete-se o processo para todos os pontos e soma (integra sobre o espaço) as respectivas contribuições.



Fonte: Adaptado de Ref. [64].

$$= E_x^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] + E_c^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})], \quad (1.61)$$

onde o termo de troca, $E_x^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})]$, pode ser calculado exatamente, uma vez que, $\varepsilon_x^{\text{unif}}(n(\mathbf{r})) = (-3/4\pi)(9\pi/4)^{1/3}/r_s$ ($r_s = (3/4\pi n(\mathbf{r}))^{1/3}$) [35], donde obtemos,

$$E_x^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.62)$$

Enquanto a energia de troca é calculada usando a expressão simples da equação (1.62), a de correlação, $E_c^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})]$, até 1980 não tinha forma analítica alguma. De fato, naquele ano a publicação do trabalho de Ceperley e Alder (CA) [66] usando métodos de Monte-Carlo quântico para estimar a correlação no gás de elétrons foi a base de muitas propostas de expressões analíticas para $\varepsilon_c^{\text{unif}}(n(\mathbf{r}))$. Dentre tais propostas destacam-se os trabalhos de Perdew-Zunger (PZ) [67], Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [68] e Perdew-Wang (PW) [69]. É importante ressaltar que a forma exata de $E_c^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})]$ não é conhecida.

Apesar de simples, a LDA fornece para o estado fundamental energia e densidade com precisão típica no intervalo 10^{-3} a 10^{-1} a depender do sistema [63]. Além disso é arbitrariamente precisa para sistemas cuja densidade varia lentamente com a posição $\mathbf{r}$. Todavia, em sistemas reais a densidade é uma função que varia rapidamente com $\mathbf{r}$ e isto é o que permite, por exemplo, as ligações químicas. Logo, tal aproximação tem problemas com energias coesivas, constantes de rede e até mesmo com sistemas fracamente ligados, tais como complexos de ligações de hidrogênio ou que envolvem interações de van Der

Waals [70–75].

Aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation – GGA*)

Tendo em conta a variação da densidade eletrônica em sistemas reais, é necessário adotar um funcional de troca-correlação que dependa não apenas da densidade local mas também do seu gradiente, $\nabla n(\mathbf{r})$. Existem várias maneiras de incluir a informação de tal gradiente da densidade e cada uma delas corresponde a uma GGA. A primeira tentativa, que era em síntese uma extensão da LDA e não uma GGA em termos formais, consistiu em expressar o funcional de troca-correlação como uma expansão em gradientes, o que ficou conhecido como aproximação da expansão em gradiente (*Gradient Expansion Approximation – GEA*) [63], ou seja,

$$E_{xc}^{\text{GEA}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}^{\text{unif}}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} + \int f(n(\mathbf{r}))|\nabla n(\mathbf{r})|^2d\mathbf{r} + \dots, \quad (1.63)$$

onde o primeiro termo corresponde à LDA e os termos subsequentes são correções. Esperava-se que a GEA levasse à melhoramentos consistentes sobre a LDA, o que acabou não ocorrendo, e na verdade era frequente obter resultados ainda piores. Além disso, regras de somas e outras condições relevantes eram violadas [76]. Apesar dos resultados decepcionantes, a GEA foi a base para a GGA.

O funcional de troca-correlação na GGA tem a forma geral [35],

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{GGA}}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|)d\mathbf{r}, \quad (1.64)$$

onde a forma explícita do integrando dependerá da aproximação em questão. Note que o funcional GGA é semi-local devido que agora ele depende também da informação da densidade na vizinhança da posição $\mathbf{r}$ via o gradiente. Assim como na LDA, na prática considera-se,

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})] = E_x^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})] + E_c^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})], \quad (1.65)$$

onde são feitas aproximações individuais para cada termo. O termo de troca pode ser escrito na forma,

$$E_x^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_x^{\text{unif}}(n(\mathbf{r}))F_x^{\text{GGA}}(s)d\mathbf{r}, \quad (1.66)$$

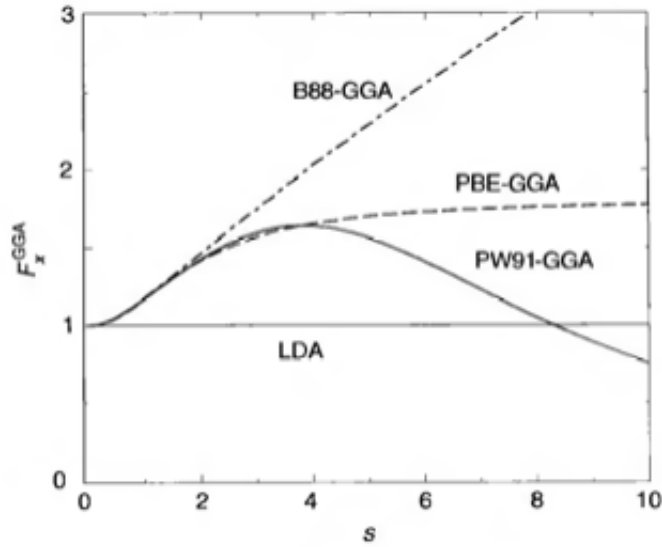
onde $F_x^{\text{GGA}}(s)$ é denominado fator de aprimoramento de troca e descreve o quanto a energia de troca é “aprimorada” em relação à seu valor LDA. Aqui, s é o gradiente de

densidade reduzido adimensional de primeira ordem¹⁶ [35], dado por,

$$s = \frac{|\nabla n|}{2(3\pi^2)^{1/3}n^{4/3}}. \quad (1.67)$$

Vamos ilustrar o papel do fator de aprimoramento de troca tomando como exemplo as propostas de Becke (B88) [77], Perdew-Wang (PW91) [78] e Perdew-Burke-Ernzerhof [79]. A Figura 1.7 mostra os plots de F_x^{GGA} para essas três aproximações.

Figura 1.7 Fator de aprimoramento de troca, F_x^{GGA} , como uma função do gradiente reduzido adimensional s para as aproximações de Becke (B88), Perdew-Wang (PW91) e Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)



Fonte: Ref. [35].

Como pode ser visto, para densidades que variam lentamente ($0 < s < 3$) os resultados são praticamente idênticos, todavia, quando ocorrem variações rápidas ($s > 3$), eles divergem significativamente. Nos trabalhos reportados nesta tese usamos o funcional PBE, cuja forma explícita para o fator de aprimoramento de troca é dada por,

$$F_x^{\text{PBE}}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{(1 + \mu s^2/\kappa)}, \quad (1.68)$$

onde κ e μ são escolhidas de modo a satisfazer algumas restrições físicas (não-empíricas). Note que se não há variação da densidade ($s = 0$) então $F_x^{\text{PBE}}(0) = F_x^{\text{LDA}} = 1$, ou seja, recuperamos o resultado da aproximação local. Isto também é satisfeito para B88 e PW91. Por outro lado, para s grande $F_x^{\text{PBE}}(s) \rightarrow \text{constante}$.

No que diz respeito ao termo de correlação, E_c^{GGA} , este pode ter forma analítica ainda mais complicada e no caso PBE é explicitamente escrito como [79],

$$E_c^{\text{PBE}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})[\varepsilon_c^{\text{unif}}(r_s) + H(r_s, t)]d\mathbf{r}, \quad (1.69)$$

¹⁶O gradiente reduzido de m -ésima ordem é definido como: $s_m = \frac{|\nabla^m n|}{2^m(3\pi^2)^{m/3}n^{1+m/3}}$.

onde r_s é o raio de Seitz local (veja a equação imediatamente acima de (1.62)) e $t = |\nabla n|/2k_s n$ ($k_s = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$, $a_0 = \hbar^2/me^2$ é o raio de Bohr). O ansatz para a função H de modo a satisfazer várias condições fisicamente relevantes é tal que,

$$H = \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \gamma \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (1.70)$$

onde

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left\{ \exp \left[-\frac{\varepsilon_c^{\text{unif}}}{(\gamma e^2/a_0)} \right] - 1 \right\}^{-1}. \quad (1.71)$$

Dentre as várias outras escolhas possíveis têm-se a contrapartida de correlação do funcional de troca PW91 [80] e as propostas de Lee-Yang-Parr (LYP) [81] e Perdew (P86) [82].

Uma vez que diferentes funcionais levam a resultados em geral distintos para um sistema em particular, devemos sempre informar qual funcional de troca-correlação estamos usando, seja ele LDA, GGA ou até híbrido (para detalhes veja o texto de Wolfram e Holthausen [64]). Além disso, o desenvolvimento de funcionais que representam mais fielmente a natureza é ainda uma das mais importantes áreas de pesquisa ativa nas comunidades da química quântica e física do estado sólido [65]. Esperamos que um dia possamos desenvolver um funcional que represente precisamente o funcional exato da natureza e que o implementemos numa forma matemática tal que seja eficientemente solúvel para sistemas com grande número de átomos.

1.2.4 Cálculos práticos usando LCAO

Em cálculos práticos, a solução das equações de KS pode ser obtida expandindo-se os orbitais $\psi_\mu(\mathbf{r})$ em termos de um conjunto finito de funções $\phi_\nu(\mathbf{r})$ ($\nu = 1, \dots, M$) que constituem uma base para o cálculo, ou seja,

$$\psi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^M c_\nu^\mu \phi_\nu(\mathbf{r}), \quad (1.72)$$

onde c_ν^μ são os coeficientes da expansão. Aplicando a equação acima em (1.57), em seguida multiplicando a esquerda por $\phi_\kappa^*(\mathbf{r})$ e integrando sobre $\mathbf{r}$, obtemos,

$$\sum_{\nu=1}^M H_{\kappa\nu} c_\nu^\mu = \varepsilon_\mu \sum_{\nu=1}^M S_{\kappa\nu} c_\nu^\mu, \quad (1.73)$$

onde,

$$H_{\kappa\nu} = \int \phi_\kappa^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef} \right) \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.74)$$

$$S_{\kappa\nu} = \int \phi_{\kappa}^*(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (1.75)$$

tais que $H_{\kappa\nu}$ e $S_{\kappa\nu}$ são os elementos de matriz do hamiltoniano e da superposição (“overlap”). A equação (1.73) pode ser convenientemente escrita na forma matricial,

$$\mathbf{H}\mathbf{C}^{\mu} = \varepsilon_{\mu}\mathbf{S}\mathbf{C}^{\mu}, \quad (1.76)$$

que é conhecida também como equação secular, cuja solução fornece os autovalores e coeficientes da expansão dos orbitais de KS. Todavia, ainda é preciso escolher o tipo de base para o cálculo e dentre as várias possibilidades existe a família de bases localizadas. Estas, por sua vez, são adequadas em cálculos de escalonamento linear¹⁷ [83], frequentemente aplicados em DFT. Alguns exemplos de bases localizadas são: gaussianas [84], funções “blip” [85], wavelets [86, 87], “grids” do espaço real [88] e orbitais atômicos [89].

No caso particular de orbitais atômicos a expansão em (1.72) é denominada combinação linear de orbitais atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals* – LCAO), onde cada um deles é escrito como o produto de uma função radial e um harmônico esférico, ou seja,

$$\phi_{\nu}^{n\ell m}(\mathbf{r}) = \mathcal{R}_{\nu}^{n\ell}(|\mathbf{r}_{\nu}|)\mathcal{Y}_{\ell}^m(\hat{\mathbf{r}}_{\nu}), \quad (1.77)$$

onde $\mathbf{r}_{\nu} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}$ e $\hat{\mathbf{r}}_{\nu} = \mathbf{r}_{\nu}/|\mathbf{r}_{\nu}|$. Aqui ν rotula o átomo e $\mathbf{R}_{\nu}$ sua posição. Além disso, n, ℓ, m ¹⁸ são números quânticos que, por razões históricas, ficaram conhecidos como principal, azimutal e magnético, respectivamente. Algumas vantagens de usar orbitais atômicos são:

- * Alta eficiência: poucos orbitais por elétron são necessários;
- * Redução significativa de tempo e memória do processador (*Central Process Unit* – CPU);
- * Fácil interpretação física;
- * Podem alcançar alta precisão.

Por outro lado, algumas desvantagens incluem:

- ◊ Falta de sistemática para convergência: não existe maneira única de, por exemplo, aumentar a base;
- ◊ Esforço humano e computacional para gerar uma base que seja adequada antes de lidar com um sistema realístico;

¹⁷Também conhecidos como métodos de ordem N. Nestes, o custo computacional escala linearmente com o tamanho (número de átomos N) do sistema.

¹⁸ $n=1,2,3,\dots$; $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$ e $m = -\ell, -\ell+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, \ell-1, \ell$.

◊ Depende da posição atômica.

Caso seja escolhida a base de orbitais atômicos, a preocupação a seguir é na definição de sua representação. De fato, há varias propostas na literatura, muitas das quais foram implementadas com sucesso em softwares computacionais capazes de fazer cálculos de primeiros princípios baseados na DFT, tanto em física do estado sólido quanto em química computacional. A Tabela 1.1 resume algumas representações conhecidas e os respectivos pacotes de softwares que as utilizam.

Tabela 1.1 Diferentes representações de orbitais atômicos e os respectivos pacotes de softwares que as utilizam.

Representação do orbital atômico	Pacotes de softwares
Gaussiano	Q-CHEM ^a
	GAUSSIAN ^b
	CRYSTAL ^c
	CP2K ^d
Slater	ADF ^e
Numérico	SIESTA ^f
	PLATO ^g
	OPENMX ^h

^aRef. [90]; ^bRef. [91]; ^cRef. [92]; ^dRef. [93]; ^eRef. [94];
^fRef. [117]; ^gRef. [118]; ^hRef. [119].

Fonte: autoria própria.

1.3 Propriedades Óticas dos Sólidos

A luz interage com a matéria de diferentes formas e entender os mecanismos e fenômenos associados a tal interação é crucial para respondermos questões tais como: Por que alguns materiais isolantes tendem a ser transparentes na região do visível, enquanto no ultravioleta (UV) e infravermelho (IR) têm forte absorção ótica? Por que em alguns semicondutores nenhuma luz visível é transmitida através do material? Por que rubis e safiras são usadas em lasers de alta potência? Quais as leis que governam as transições óticas num sólido? Nesta seção, faremos um apanhado geral sobre os principais processos óticos que estão envolvidos na interação radiação-matéria, a classificação destes processos e os parâmetros (coeficientes óticos) que os quantificam. Por fim, faremos um estudo detalhado da teoria das transições entre bandas, que são completamente descritas pela parte imaginária da função dielétrica complexa e, além disso, mostraremos sua relação com a estrutura de bandas onde aplicaremos para o caso de semicondutores.

1.3.1 Classificação dos processos óticos

As propriedades óticas em materiais do estado sólido podem ser classificadas em um pequeno número de fenômenos óticos gerais, nomeadamente, reflexão, propagação e transmissão, como ilustrado na Figura 1.8.

Figura 1.8 Representação esquemática da reflexão, propagação e transmissão de um feixe de luz incidente em um meio ótico.



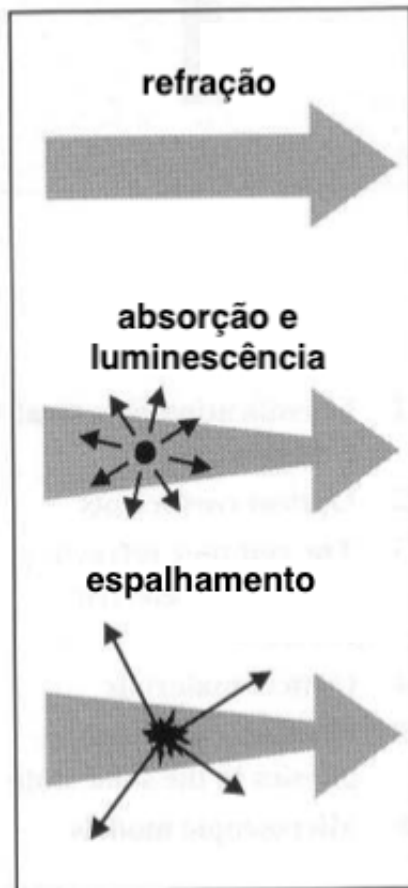
Fonte: Adaptado de Ref. [134].

Como pode ser visto, a quantidade de luz transmitida está relacionada com a reflectividade das superfícies frontal e traseira, e também à propagação através do meio. A Figura 1.9 esquematiza alguns fenômenos que podem ocorrer quando a luz penetra e se propaga no interior de um meio ótico.

- ◇ **Refração:** Sendo descrita pela lei de Snell¹⁹, corresponde à mudança na velocidade e direção de propagação da luz.
- ◇ **Absorção:** Ocorre se a frequência da luz é ressonante com a correspondente frequência de transição dos átomos. A maioria dos materiais óticos apresentam uma absorção seletiva, ou seja, absorvem apenas um intervalo fixo de frequências, o que explica porque eles têm uma cor característica. Por exemplo, o rubi só é vermelho porque não absorve luz vermelha. Deve-se ressaltar que a transmissão de um meio ótico depende também da absorção, isto porque, apenas luz não absorvida é que será transmitida. Além disso, a absorção é responsável pela atenuação do feixe de luz no meio.
- ◇ **Luminescência:** É a emissão espontânea de luz (em todas as direções). Isto só ocorre quando os átomos do meio em questão já estão no estado excitado, e de acordo com a Física estatística, tais átomos têm uma tendência natural de perder este excesso de energia. Uma maneira de promover átomos a estados excitados é

¹⁹Esta lei diz que para um dado par de meios, a razão dos senos do ângulo de incidência θ_1 e do ângulo refratado θ_2 é igual à razão das velocidades de fase v_1/v_2 nos dois meios.

Figura 1.9 Representação esquemática dos fenômenos que podem ocorrer quando um feixe de luz propaga-se através de um meio ótico. A refração causa redução na velocidade da onda mas mantém sua intensidade. Na luminescência a luz é re-emitada em todas as direções por meio de emissão espontânea por átomos excitados. A absorção e espalhamento têm efeito atenuante sobre a intensidade da luz (indicada pela largura decrescente da seta).



Fonte: Adaptado de Ref. [134].

através da absorção. Vale ressaltar que a luminescência pode ou não acompanhar a absorção, ou seja, pode levar um tempo característico para os átomos re-emitem. Ademais, a energia da luz re-emitada pode não ser igual à da absorvida, isto devido a possibilidade de que uma parcela da energia de excitação seja dissipada na forma de calor antes mesmo do processo de re-emissão ocorrer.

- ◇ **Espalhamento:** É o fenômeno no qual a luz muda a direção e possivelmente sua frequência após interagir com o meio. Em geral o espalhamento é causado pela presença de impurezas, defeitos ou até mesmo inomogeneidades do meio. O número total de fótons, por conservação, é inalterado, todavia, a quantidade que se propaga numa determinada direção diminui, devido que a luz está sendo redirecionada em outras direções. Assim como a absorção, o espalhamento tem efeito atenuante sobre a intensidade da luz. De fato, a intensidade da luz diminui exponencialmente enquanto esta se propaga, ou seja, $I(z) = I_0 \exp(-n_c \sigma_z z)$ onde $I(z)$ é a intensidade

num ponto qualquer do eixo z , I_0 é a intensidade em $z = 0$, n_c é a densidade de centros espalhadores (impurezas, defeitos etc.) e σ_z é a seção transversal de espalhamento. Além disso, é importante ressaltarmos que existem basicamente dois tipos de espalhamento:

- * Elástico: A frequência da luz espalhada é inalterada;
- * Inelástico: A frequência muda no processo de espalhamento.

1.3.2 Coeficientes óticos

Coeficientes óticos são parâmetros que determinam as propriedades do meio no nível macroscópico. Portanto, são eles que quantificam os fenômenos óticos acima discutidos. Os principais coeficientes óticos são descritos abaixo:

- ◇ **Reflectividade (R)**: Descreve a reflexão nas superfícies. Se P_i e P_r são as potências incidente e refletida, respectivamente, então $R \equiv P_r/P_i$.
- ◇ **Transmissividade (T)**: Como o próprio nome sugere, descreve a transmissão no meio. Se P_t é a potência transmitida, então, $T \equiv P_t/P_i$. Vale ressaltar que na ausência de absorção ou espalhamento têm-se $R + T = 1$.
- ◇ **Índice refrativo (n)**: Se c e v são as velocidades da luz no vácuo e no meio, respectivamente, então $n = c/v$ (índice absoluto). Para quaisquer meio diferente do vácuo temos $v < c \rightarrow n > 1$. Em geral n depende da frequência do feixe incidente, um efeito conhecido como dispersão. Em materiais transparentes, a dispersão é geralmente pequena na região espectral visível, e neste caso, faz sentido falar do índice refrativo da substância em questão. Usando a lei de Snell podemos definir um índice refrativo relativo (n_{21}) entre dois meios. Temos que,

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1}, \quad (1.78)$$

donde tiramos que $n_{21} \equiv v_1/v_2 = n_2/n_1$, onde v_1 (v_2) e n_1 (n_2) corresponde à velocidade e índice absoluto no meio 1 (2).

- ◇ **Coeficiente de absorção (α)**: Quantifica a absorção da luz por um meio ótico e em geral depende da frequência, o que explica porque os materiais, em sua grande maioria, apresentam absorção seletiva. É definido como a fração da potência absorvida na unidade de comprimento, que por sua vez se traduz pelo decrescimento da intensidade da luz com a distância. Consideremos um caso especial simples em que um feixe se propaga na direção z com intensidade $I(z)$. O decrescimento da

intensidade num incremento dz é [134],

$$dI = -\alpha I(z)dz, \quad (1.79)$$

e integrando em $[0, z]$ vem,

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z), \quad (1.80)$$

onde I_0 é a intensidade ótica em $z = 0$. A equação (1.80) é conhecida como lei de Beer e nos mostra que quanto mais absorvente ($\alpha \gg 1$) for o meio, maior será a redução na intensidade do feixe de luz para uma dada distância de propagação. Além disso, pode-se inferir também que α deve ter dimensão de inverso de comprimento.

1.3.3 O índice refrativo complexo

O índice refrativo complexo, $\tilde{n}$, é uma quantidade que carrega informação tanto da refração quanto da absorção de um meio, sendo definida por [134],

$$\tilde{n} = n + i\kappa, \quad (1.81)$$

onde a parte real $n = c/v$ é o índice refrativo padrão, enquanto a parte imaginária κ é conhecido como coeficiente de extinção e está diretamente relacionado ao coeficiente de absorção α , como mostraremos a seguir.

Relação entre κ e α

Seja uma onda eletromagnética plana propagando-se na direção z , então,

$$\tilde{\mathbf{E}}(z, t) = \tilde{\mathbf{E}}_0 e^{i(kz - \omega t)}, \quad (1.82)$$

onde $\tilde{\mathbf{E}}_0$ é a amplitude (complexa) em $z = 0$, k a componente z do vetor de onda da luz e ω a frequência angular. Devemos notar que o campo físico é simplesmente $\mathbf{E}(z, t) = \text{Re } \tilde{\mathbf{E}}(z, t) = \mathbf{E}_0 \cos(kz - \omega t + \delta)$ onde δ é uma constante de fase. Sabemos que num meio não absorvente $k = 2\pi/\lambda$ onde λ é o comprimento de onda da luz. Por outro lado, a substituição de (1.82) na equação de onda,

$$\nabla^2 \tilde{\mathbf{E}} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t^2}, \quad (1.83)$$

nos fornece,

$$k = \frac{\omega}{v} = \frac{\omega n}{c}, \quad (1.84)$$

Entretanto, num meio absorvente devemos ter $n \rightarrow \tilde{n}$ e aplicando em (1.84), obtemos,

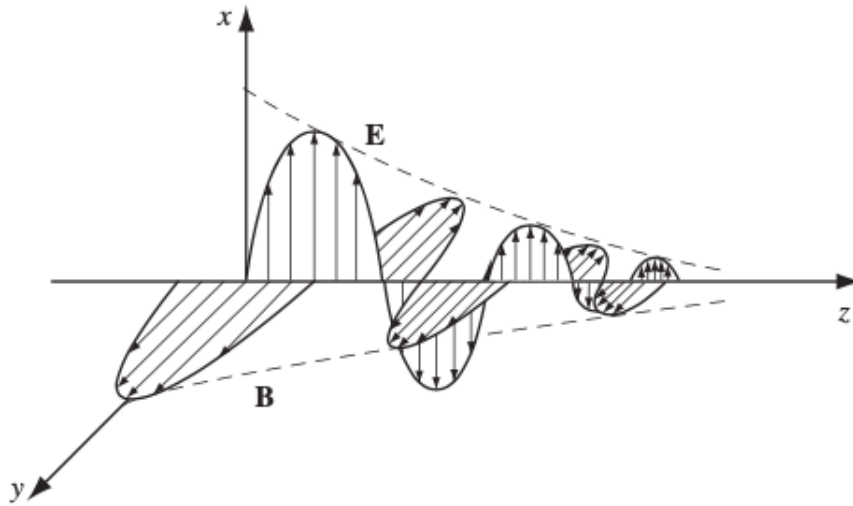
$$\tilde{k} = (n + i\kappa) \frac{\omega}{c}, \quad (1.85)$$

onde usamos a equação (1.81). Substituindo este resultado na expressão para a onda complexa em (1.82) segue que,

$$\tilde{\mathbf{E}}(z, t) = \tilde{\mathbf{E}}_0 e^{-\kappa\omega z/c} e^{i(kz - \omega t)}, \quad (1.86)$$

donde inferimos que $\kappa \neq 0$ (meio absorvente) leva a atenuação da onda, onde sua amplitude decai exponencialmente enquanto a mesma progride. Resultados similares podem ser obtidos para o campo magnético $\tilde{\mathbf{B}}(z, t)$. A Figura 1.10 mostra o decaimento das amplitudes dos campos reais $\mathbf{E}$ e $\mathbf{B}$.

Figura 1.10 Representação esquemática do decaimento exponencial das amplitudes dos campos reais $\mathbf{E}$ e $\mathbf{B}$ num meio ótico absorvente.



Fonte: Ref. [135].

Uma vez que a intensidade da onda é proporcional ao quadrado do campo elétrico, pela equação (1.86) devemos ter que,

$$I \propto \tilde{\mathbf{E}}^* \tilde{\mathbf{E}} = |\tilde{\mathbf{E}}_0|^2 \exp\left(-\frac{2\kappa\omega}{c} z\right), \quad (1.87)$$

e comparando com a lei de Beer em (1.80), obtemos imediatamente que,

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}, \quad (1.88)$$

onde usamos a relação $\omega = 2\pi c/\lambda$. Portanto, a equação (1.88) nos mostra que κ é diretamente proporcional a α , e este fato agora deixa claro o porquê do índice refrativo complexo em (1.81) carrega também a informação da absorção do meio.

1.3.4 A constante dielétrica complexa

A constante ou função dielétrica complexa é definida como,

$$\varepsilon = \varepsilon_R + i\varepsilon_I, \quad (1.89)$$

e está relacionada a $\tilde{n}$ por $\varepsilon = \tilde{n}^2$. Então, por um lado temos,

$$\begin{aligned} \varepsilon_R + i\varepsilon_I &= (n + i\kappa)^2 \\ &= n^2 - \kappa^2 + i2\kappa n, \\ \varepsilon_R &= n^2 - \kappa^2, \end{aligned} \quad (1.90)$$

$$\varepsilon_I = 2\kappa n. \quad (1.91)$$

Por outro lado,

$$\begin{aligned} |\varepsilon_R + i\varepsilon_I| &= |(n + i\kappa)^2|, \\ \sqrt{\varepsilon_R^2 + \varepsilon_I^2} &= \sqrt{(n^2 + \kappa^2)^2}, \\ n^2 + \kappa^2 &= \sqrt{\varepsilon_R^2 + \varepsilon_I^2}. \end{aligned} \quad (1.92)$$

Agora somando as equações (1.90) e (1.92), ficamos com,

$$n = \left[\frac{\varepsilon_R + (\varepsilon_R^2 + \varepsilon_I^2)^{1/2}}{2} \right]^{1/2}, \quad (1.93)$$

e, analogamente, subtraindo (1.92) de (1.90) chegamos a,

$$\kappa = \left[\frac{-\varepsilon_R + (\varepsilon_R^2 + \varepsilon_I^2)^{1/2}}{2} \right]^{1/2}. \quad (1.94)$$

Substituindo (1.94) em (1.88) é fácil ver que,

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} \left[\frac{-\varepsilon_R + (\varepsilon_R^2 + \varepsilon_I^2)^{1/2}}{2} \right]^{1/2}. \quad (1.95)$$

A reflectividade também é determinada por ε , ou seja [134],

$$\begin{aligned} R &= \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2, \\ &= \left| \frac{(\varepsilon_R + i\varepsilon_I)^{1/2} - 1}{(\varepsilon_R + i\varepsilon_I)^{1/2} + 1} \right|^2. \end{aligned} \quad (1.96)$$

que é válida somente para incidência normal. De fato, para incidência oblíqua de um ângulo ϕ têm-se [136],

$$R_n = \left| \frac{\cos \phi - (\varepsilon_R + i\varepsilon_I - \sin^2 \phi)^{1/2}}{\cos \phi + (\varepsilon_R + i\varepsilon_I - \sin^2 \phi)^{1/2}} \right|^2, \quad (1.97)$$

$$R_p = \left| \frac{(\varepsilon_R + i\varepsilon_I) \cos \phi - (\varepsilon_R + i\varepsilon_I - \sin^2 \phi)^{1/2}}{(\varepsilon_R + i\varepsilon_I) \cos \phi + (\varepsilon_R + i\varepsilon_I - \sin^2 \phi)^{1/2}} \right|^2. \quad (1.98)$$

É importante notarmos que no limite de um meio não absorvente $\kappa \rightarrow 0$ ($\varepsilon_I \rightarrow 0$ pela equação (1.91)) e,

$$n \approx \sqrt{\varepsilon_R}, \quad (1.99)$$

$$\alpha \rightarrow 0, \quad (1.100)$$

$$R \approx \left| \frac{n-1}{n+1} \right|^2. \quad (1.101)$$

1.3.5 A condutividade ótica complexa

A condutividade ótica complexa, $\tilde{\sigma}$, é o equivalente complexo da condutividade elétrica, todavia, emerge apenas sob excitação ótica. Portanto, sua definição genérica é simplesmente,

$$\tilde{\sigma} = \sigma_R + i\sigma_I. \quad (1.102)$$

Na verdade, $\tilde{\sigma}$ também está relacionado com ε e mostraremos isso usando as equações de Maxwell na matéria.

Relação entre $\tilde{\sigma}$ e ε

Sejam as equações de Maxwell na matéria (em unidades do sistema Centímetro-Grama-Segundo (CGS)) [135],

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \quad (1.103)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (1.104)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1.105)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}_\ell + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (1.106)$$

onde, por conveniência, assumimos $\rho_\ell = 0$, ou seja, não estamos admitindo a presença de cargas livres. Considerando meios lineares e homogêneos temos as seguintes relações constitutivas,

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}, \quad (1.107)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad (1.108)$$

onde ϵ e μ são a permissividade (ou constante dielétrica) e permeabilidade do meio, respectivamente. Além disso, sabemos também que,

$$\mathbf{J}_\ell = \sigma \mathbf{E}, \quad (1.109)$$

onde σ é a condutividade elétrica.

Vamos começar eliminando $\mathbf{B}$, $\mathbf{D}$ e $\mathbf{J}_\ell$ nas equações (1.105) e (1.106) em favor de $\mathbf{E}$ e $\mathbf{H}$. Então, usando (1.107)-(1.109) obtemos,

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (1.110)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{E} + \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (1.111)$$

e aplicando o rotacional segue que,

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{H}), \quad (1.112)$$

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{H}) = \frac{4\pi\sigma}{c} (\nabla \times \mathbf{E}) + \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{E}). \quad (1.113)$$

Substituindo (1.110)-(1.111) em (1.112)-(1.113) e usando a propriedade que $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{F}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{F}) - \nabla^2 \mathbf{F}$, vem que,

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} - \frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}, \quad (1.114)$$

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{H}) - \nabla^2 \mathbf{H} = -\frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} - \frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2}, \quad (1.115)$$

mas pelas equações (1.103)-(1.104) e (1.107)-(1.108) reescrevemos as relações acima como,

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}, \quad (1.116)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} = \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} + \frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2}, \quad (1.117)$$

cujas soluções são da forma de onda plana,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (1.118)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}. \quad (1.119)$$

Vamos focar agora apenas na equação (1.116) tendo em conta que um procedimento

similar pode ser feito usando-se (1.117). Primeiro notemos que,

$$\begin{aligned} \hat{i}(\nabla^2 E_x) + \hat{j}(\nabla^2 E_y) + \hat{k}(\nabla^2 E_z) = & \hat{i} \left\{ \frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial E_x}{\partial t} \right\} \\ & + \hat{j} \left\{ \frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E_y}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial E_y}{\partial t} \right\} \\ & + \hat{k} \left\{ \frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E_z}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial E_z}{\partial t} \right\}, \end{aligned} \quad (1.120)$$

donde tiramos,

$$\nabla^2 E_j = \frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E_j}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial E_j}{\partial t} \quad \text{onde } j = x, y, z. \quad (1.121)$$

Agora substituindo (1.118) em (1.121) obtemos,

$$\begin{aligned} \nabla^2(E_{0j}e^{i(\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}) &= \frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}(E_{0j}e^{i(\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}) + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial}{\partial t}(E_{0j}e^{i(\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}), \\ K^2 &= \frac{\mu}{c^2}(\epsilon\omega^2 + i4\pi\sigma\omega), \end{aligned} \quad (1.122)$$

mas uma vez que estamos lidando com ondas que sofrem atenuação $K = \omega\tilde{n}/c = \omega\sqrt{\epsilon\mu}/c$ e a equação (1.122) fica,

$$\begin{aligned} \epsilon - 1 &= \epsilon - 1 + i\frac{4\pi\sigma}{\omega} \\ &= i\frac{4\pi}{\omega} \left(\sigma + (\epsilon - 1)\frac{\omega}{4\pi i} \right) \\ &= \frac{4\pi i}{\omega} \tilde{\sigma}, \end{aligned} \quad (1.123)$$

onde,

$$\tilde{\sigma} \equiv \sigma + i(1 - \epsilon)\frac{\omega}{4\pi}. \quad (1.124)$$

As equações (1.123) e (1.124) nos mostram que,

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma} &= \sigma + i(1 - \epsilon)\frac{\omega}{4\pi} \\ &= i\frac{\omega}{4\pi}(1 - \epsilon) \\ &= \frac{\epsilon_I\omega}{4\pi} + i(1 - \epsilon_R)\frac{\omega}{4\pi}, \end{aligned} \quad (1.125)$$

onde usamos (1.89). Comparando (1.125) com a forma genérica em (1.102), infere-se imediatamente que,

$$\sigma_R = \frac{\omega\epsilon_I}{4\pi} \quad \text{e} \quad \sigma_I = (1 - \epsilon_R)\frac{\omega}{4\pi}. \quad (1.126)$$

A equação (1.126) nos mostra que a parte real da condutividade ótica complexa é completamente dependente da parte imaginária da função dielétrica complexa. Por outro lado, fazendo uma inspeção na equação (1.124) notamos que $\sigma_R = \sigma$, ilustrando o fato

que agora a condução elétrica é induzida por excitações óticas. Tais excitações podem causar o fenômeno das transições entre bandas que, por sua vez, são completamente descritas por ε_I . A seguir, veremos com mais detalhes que estas transições estão relacionadas com a estrutura de bandas do sólido, e esta última está diretamente conectada com as propriedades óticas.

1.3.6 A interação elétron-radiação

O teoria da interação elétron-radiação é de suma importância para entendermos os mecanismos envolvidos nas transições entre bandas. Aqui, vamos derivar o hamiltoniano de tal interação usando uma abordagem semi-clássica, onde o campo eletromagnético será tratado classicamente enquanto os elétrons serão descritos quanticamente. Em seguida, mostraremos a relação entre a estrutura de bandas e as propriedades óticas que, como veremos, só é possível mediante a constante dielétrica complexa ε .

O hamiltoniano da interação elétron-radiação

A mecânica clássica nos diz que na ausência de radiação eletromagnética (EM) o hamiltoniano de um elétron é,

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}), \quad (1.127)$$

onde $\mathbf{p}$ e m são o momento linear e a massa do elétron, respectivamente, enquanto $V(\mathbf{r})$ é o potencial ao qual este está submetido. Por outro lado, se $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ é o potencial vetor que descreve o campo EM, então o momento do elétron é modificado segundo a prescrição,

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}, \quad (1.128)$$

Assim, o hamiltoniano do elétron na presença da radiação EM é dado por,

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 + V(\mathbf{r}), \quad (1.129)$$

e usando a receita-padrão que $\mathbf{p} \rightarrow (\hbar/i)\nabla$, podemos escrever então,

$$\begin{aligned} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 f(\mathbf{r}) &= \mathbf{p}^2 f(\mathbf{r}) + \frac{e}{c}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A})f(\mathbf{r}) + \frac{e}{c}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p})f(\mathbf{r}) + \left(\frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 f(\mathbf{r}) \\ &= -\hbar^2 \nabla^2 f(\mathbf{r}) + \frac{e}{c} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right) \cdot (\mathbf{A} f(\mathbf{r})) \\ &\quad + \frac{e}{c} \mathbf{A} \cdot \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right) f(\mathbf{r}) + \left(\frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 f(\mathbf{r}) \\ &= -\hbar^2 \nabla^2 f(\mathbf{r}) + \frac{e\hbar}{c} [(\nabla \cdot \mathbf{A})f(\mathbf{r}) + \mathbf{A} \cdot \nabla f(\mathbf{r})] \\ &\quad + \frac{e}{c} \mathbf{A} \cdot \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right) f(\mathbf{r}) + \left(\frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 f(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$$\approx \left(\mathbf{p}^2 + \frac{2e}{c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \right) f(\mathbf{r}), \quad (1.130)$$

onde usamos o gauge de Coulomb ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$) e desprezamos o termo quadrático em $\mathbf{A}$, tendo em conta que estamos interessados apenas em propriedades óticas lineares. Aplicando (1.130) em (1.129) o operador hamiltoniano aproximado fica,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{eR}}, \quad (1.131)$$

$$\mathcal{H}_{\text{eR}} = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}. \quad (1.132)$$

Vemos que o hamiltoniano perturbado em (1.131) difere do caso livre (equação (1.127)) apenas pelo termo extra $\mathcal{H}_{\text{eR}}$, que por sua vez representa a interação do campo EM com o elétron. Por este motivo, tal termo é referido na literatura como o hamiltoniano da interação elétron-radiação [136]. Vamos admitir que $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ é fraco o suficiente de modo que possamos tratar $\mathcal{H}_{\text{eR}}$ como um termo perturbativo dependente do tempo. Este termo fará com que os elétrons façam transições entre bandas ocupadas e vazias, onde a taxa da probabilidade (probabilidade por unidade de tempo) de uma transição ocorrer é calculada por meio da teoria de perturbação dependente do tempo de primeira ordem.

Transições entre bandas

Transições entre bandas correspondem a transições entre estados eletrônicos que não estão na mesma banda. Segundo a teoria de perturbação dependente do tempo de primeira ordem, a probabilidade por unidade de tempo de uma transição de um estado $|i\rangle$ de energia E_i para o estado $|f\rangle$ de energia E_f é dada pela regra de ouro de Fermi [137],

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{L} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \mp \hbar\omega), \quad (1.133)$$

que só é válida para o caso de transições causadas por perturbações harmônicas, às quais têm a forma $\mathcal{L}e^{\mp i\omega t}$ ($\mathcal{L}$ é independente do tempo). No argumento da exponencial bem como da função delta, o sinal $-$ é usado para transições com absorção de um quantum $\hbar\omega$, enquanto o sinal $+$ é usado para descrever transições com emissão de um quantum $\hbar\omega$. A escolha dos estados inicial e final, no entanto, seleciona qual termo (absorção ou emissão) será considerado. De fato, se o estado inicial é o fundamental, então apenas o termo de absorção ($\mathcal{L}e^{-i\omega t}$) deverá ser considerado. Este é exatamente o caso quando estamos trabalhando com um cristal no estado fundamental. O termo de emissão ($\mathcal{L}e^{i\omega t}$) é relevante quando queremos discutir a emissão radiativa, o que só é possível quando os elétrons já estão inicialmente no estado excitado. Esta emissão radiativa é o que causa os fenômenos da luminescência e fosforescência, por exemplo.

Um caso no qual ocorrem apenas transições entre bandas é o de um semicondutor (ou isolante) no zero absoluto, onde a banda de valência está completamente preenchida e

a de condução completamente vazia. Vamos considerar tal caso e, uma vez que o potencial vetor de uma radiação EM de frequência ω pode ser escrito como,

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e}A_0e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + c.c., \quad (1.134)$$

onde $c.c.$ é o complexo conjugado do termo anterior, $\mathbf{e}$ é o vetor de polarização unitário na direção de $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ e $\mathbf{q}$ o vetor de onda da radiação, podemos substituir (1.134) em (1.132), tal que o hamiltoniano da interação elétron-radiação fica,

$$\mathcal{H}_{eR} = \frac{e}{mc}A_0e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}(\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})e^{-i\omega t}, \quad (1.135)$$

onde consideramos somente o primeiro termo em (1.134) uma vez que, neste caso, só ocorrerão transições com absorção. Note que (1.135) tem a forma $\mathcal{L}e^{-i\omega t}$ onde $\mathcal{L} = (e/mc)A_0e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}$. Então, aplicando isto na regra de ouro de Fermi (equação (1.133)) e mudando os rótulos dos estados e energias inicial e final, obtemos,

$$\mathcal{P}_{v,\mathbf{k}_v \rightarrow c,\mathbf{k}_c} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 |\langle c|e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}|v\rangle|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega), \quad (1.136)$$

Tendo em conta que estamos considerando um cristal, as funções de onda dos elétrons das bandas de valência e condução são do tipo Bloch [136],

$$\psi_c(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r}|c\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}}u_{c,\mathbf{k}_c}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}_c\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.137)$$

$$\psi_v(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r}|v\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}}u_{v,\mathbf{k}_v}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}_v\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.138)$$

onde V é um volume finito que garante a normalização e $u_{i,\mathbf{k}_i}(\mathbf{r})$ ($i = c, v$) tem a periodicidade da rede²⁰. Podemos escrever então que,

$$\begin{aligned} |\langle c|e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}|v\rangle|^2 &= \left| \langle c| \left(\int d\mathbf{r}' |\mathbf{r}'\rangle \langle \mathbf{r}'| \right) (e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}) \left(\int d\mathbf{r}'' |\mathbf{r}''\rangle \langle \mathbf{r}''| \right) |v\rangle \right|^2 \\ &= \left| \int d\mathbf{r}' \psi_c^*(\mathbf{r}') \int d\mathbf{r}'' \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}''} \mathbf{e} \cdot (-i\hbar\nabla'') \psi_v(\mathbf{r}'') \right|^2 \\ &= \left| \int d\mathbf{r}' \psi_c^*(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} \mathbf{e} \cdot \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \right) \psi_v(\mathbf{r}') \right|^2 \\ &= \left| \int d\mathbf{r}' \psi_c^*(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}' \psi_v(\mathbf{r}') \right|^2, \end{aligned} \quad (1.139)$$

²⁰Isto significa que $u_{i,\mathbf{k}_i}(\mathbf{r} + m\mathbf{R}) = u_{i,\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) \forall m \in \mathbb{Z}$ e $\mathbf{R}$ um vetor da rede.

mas a atuação de $\mathbf{p}$ em $\psi_v(\mathbf{r})$ resulta em,

$$\begin{aligned}\mathbf{p}\psi_v(\mathbf{r}) &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\frac{1}{\sqrt{V}} u_{v,\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{V}} \left(e^{i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p} u_{v,\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}) + \hbar \mathbf{k}_v u_{v,\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}} \right).\end{aligned}\quad (1.140)$$

Agora substituindo (1.137) e (1.140) em (1.139), temos,

$$\begin{aligned}|\langle c | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | v \rangle|^2 &= \left| \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} u_{c,\mathbf{k}_c}^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \left(e^{i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p} u_{v,\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}) + \hbar \mathbf{k}_v u_{v,\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}} \right) \right|^2 \\ &= \left| \hbar \mathbf{k}_v \cdot \mathbf{e} \int d\mathbf{r} \left(\frac{u_{c,\mathbf{k}_c}^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \right) \left(\frac{u_{v,\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \right) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k}_c+\mathbf{k}_v) \cdot \mathbf{r}} u_{c,\mathbf{k}_c}^*(\mathbf{r}) \mathbf{p} u_{v,\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}) \right|^2,\end{aligned}\quad (1.141)$$

Vamos definir $\mathbf{r} = \mathbf{R}_j + \mathbf{r}'$ onde $\mathbf{r}'$ está no interior da célula unitária e $\mathbf{R}_j$ é um vetor da rede. Então a segunda parcela de (1.141) pode ser escrita em termos de uma soma sobre as células unitárias,

$$\begin{aligned}\frac{1}{V} \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k}_c+\mathbf{k}_v) \cdot \mathbf{r}} u_{c,\mathbf{k}_c}^*(\mathbf{r}) \mathbf{p} u_{v,\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k}_c+\mathbf{k}_v) \cdot \mathbf{R}_j} \\ &\quad \times \int_{\text{cél. unit.}} d\mathbf{r}' e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k}_c+\mathbf{k}_v) \cdot \mathbf{r}'} u_{c,\mathbf{k}_c}^*(\mathbf{r}') \\ &\quad \times \mathbf{p}' u_{v,\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}').\end{aligned}\quad (1.142)$$

Na equação acima, a integral sobre a célula unitária é fixa, mas,

$$\sum_{j=1}^N \exp[i(\mathbf{q} - \mathbf{k}_c + \mathbf{k}_v) \cdot \mathbf{R}_j] = \begin{cases} 0 & \text{se } \mathbf{q} \neq \mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v, \\ N & \text{se } \mathbf{q} = \mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v. \end{cases}\quad (1.143)$$

Na equação (1.143), o primeiro caso é nulo devido que para cada $+\mathbf{R}_j$ existe um $-\mathbf{R}_j$ tal que a soma de todas as contribuições se cancelam. No segundo caso, o resultado é devido que o argumento da exponencial se anula, logo a soma produz a quantidade de células unitárias. Assim, reescrevemos (1.142) como,

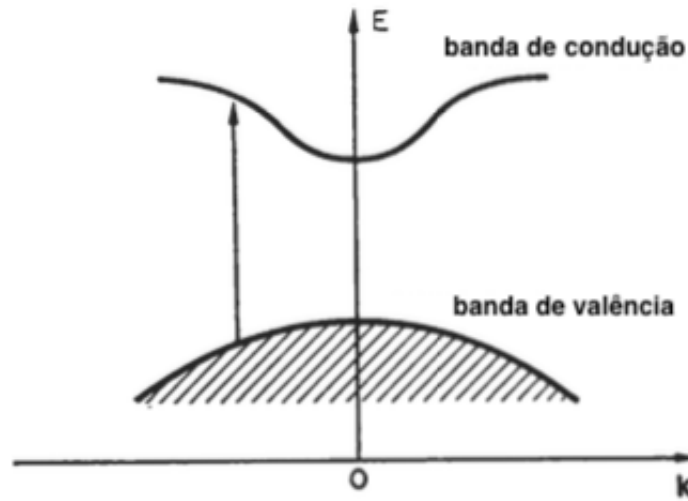
$$\frac{1}{V} \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k}_c+\mathbf{k}_v) \cdot \mathbf{r}} u_{c,\mathbf{k}_c}^*(\mathbf{r}) \mathbf{p} u_{v,\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}) = \frac{N}{V} \int_{\text{cél. unit.}} d\mathbf{r} u_{c,\mathbf{k}_c}^*(\mathbf{r}) \mathbf{p} u_{v,\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}).\quad (1.144)$$

É importante ressaltarmos que para energias do fóton típicas da ordem de 1 eV, o comprimento da onda EM é da ordem de $10^4 \text{ \AA}$, o que implica em $|\mathbf{q}| \approx (2\pi/10^4) \text{ \AA}^{-1}$. Por outro lado, no cristal, $\mathbf{k}_c$ e $\mathbf{k}_v$ estão confinados na primeira zona de Brillouin (*Brillouin*

Zone – BZ), e variam em intervalos de $2\pi/a$ onde a é o parâmetro de rede, o qual é da ordem de poucos angstroms [138]. Isto significa que as variações no vetor de onda da radiação EM, $\mathbf{q}$, são muito pequenas comparadas com as variações em $\mathbf{k}_c$ ($\mathbf{k}_v$). Em outras palavras, $|\mathbf{q}|$ é muito pequeno comparado com as dimensões da primeira BZ. Portanto, é razoável negligenciar $\mathbf{q}$, uma aproximação conhecida como aproximação de dipólo elétrico, o que também implica em $\mathbf{k}_c = \mathbf{k}_v = \mathbf{k}$. Este último resultado nos mostra que apenas transições “verticais”, induzidas pelo campo de radiação, ocorrem no diagrama de bandas de energia, como ilustrado na Figura 1.11. Além disso, considerando esta aproximação, a integral na primeira parcela de (1.141) se anula devido a ortogonalidade das funções de onda das bandas de valência e condução. Assim, aplicando (1.144) em (1.141), devemos ter que,

$$\begin{aligned} |\langle c | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | v \rangle|^2 &= \left| \frac{N}{V} \int_{\text{cél. unit.}} d\mathbf{r} u_{c,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathbf{p} u_{v,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right|^2 \\ &= |\langle c | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | v \rangle|^2. \end{aligned} \quad (1.145)$$

Figura 1.11 Representação esquemática num diagrama de bandas de energia das transições verticais produzidas pelo campo de radiação EM.



Fonte: Adaptado de Ref. [138].

O número de transições, $\mathcal{W}(\omega)$, por unidade de tempo e por unidade de volume, é uma soma de (1.136) sobre todos os estados possíveis contidos no volume da primeira BZ. Então, devemos somar sobre $\mathbf{k}$, c e v , tal que,

$$\begin{aligned} \mathcal{W}(\omega) &= \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \sum_{cv} \frac{1}{V_{\text{BZ}}} 2 \sum_{\mathbf{k}} |\langle c | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | v \rangle|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \sum_{cv} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} \frac{2}{(2\pi)^3} |\langle c | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | v \rangle|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega), \end{aligned} \quad (1.146)$$

onde o fator 2 é devido que para cada $\mathbf{k}$ existem dois estados de spin possíveis. Além disso, usamos (1.145) e o fato que [139],

$$\frac{1}{V_{\text{BZ}}} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) \rightarrow \int_{\text{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} F(\mathbf{k}). \quad (1.147)$$

A quantidade $\mathcal{W}(\omega)$ pode ser usada para calcular o coeficiente de absorção que, na verdade, é definido como a energia absorvida por unidade de tempo e volume dividida pelo fluxo de energia, ou seja,

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar\omega\mathcal{W}(\omega)}{u(c/n)}, \quad (1.148)$$

onde $u = (n^2/8\pi)|\mathbf{E}_0|^2$ é a densidade volumétrica de energia associada a $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$. Por outro lado, das equações (1.88) e (1.91) tiramos que,

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{nc} \varepsilon_{\text{I}}. \quad (1.149)$$

Notando que a amplitude do potencial vetor, A_0 , é uma constante, podemos escolhê-la ao nosso modo e, por questão de conveniência, vamos fazer $A_0 = |\mathbf{E}_0|/2g$ ($g = \omega/c$). Assim, substituindo (1.146) e (1.149) em (1.148), após algumas simplificações finalmente chegamos em,

$$\varepsilon_{\text{I}}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{cv} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} \frac{2}{(2\pi)^3} |\langle c | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | v \rangle|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega), \quad (1.150)$$

a partir da qual obtemos $\varepsilon_{\text{R}}(\omega)$ usando a relação de Kramers-Kronig (KK) [136, 138],

$$\varepsilon_{\text{R}}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_{\text{I}}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (1.151)$$

onde $\mathcal{P}$ é o valor principal da integral.

Os resultados em (1.150) e (1.151) nos mostram que, uma vez conhecida a estrutura de bandas de um cristal no estado fundamental, determinamos a função dielétrica complexa, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{R}}(\omega) + i\varepsilon_{\text{I}}(\omega)$, e portanto, todas as propriedades óticas de interesse.

É necessário enfatizar que quando $T > 0$ temos de considerar a função de distribuição de Fermi-Dirac dos estados das bandas de valência e condução. Neste caso, a eq. (1.150) assume a forma,

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{I}}(\omega, T) &= \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{cv} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} \frac{2}{(2\pi)^3} |\langle c | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | v \rangle|^2 \\ &\quad \times f(E_v^{\mathbf{k}})[1 - f(E_c^{\mathbf{k}})]\delta(E_c^{\mathbf{k}} - E_v^{\mathbf{k}} - \hbar\omega), \end{aligned} \quad (1.152)$$

onde $f(E_i^{\mathbf{k}}) = \{1 + \exp[(E_i^{\mathbf{k}} - \mu)/k_B T]\}^{-1}$ ($i = c$ ou v e $\mu = \mu(T)$ é o potencial químico).

Por fim, é fácil ver que $T = 0 \rightarrow f(E_v^k) = 1$ e $f(E_c^k) = 0$ donde recuperamos o resultado em (1.150).

1.4 Defeitos Pontuais em Cristais

Um cristal é um material sólido cujos constituintes (átomos, moléculas ou íons) formam um arranjo periódico denominado rede cristalina que, em geral, se estende em todas as direções. Segundo esta definição, à priori, seria possível pensar na existência de cristais perfeitos. Entretanto, isto é apenas uma idealização uma vez que os constituintes de materiais sólidos reais não apresentam padrões regulares perfeitos. Portanto, defeitos em cristais reais sempre existirão os quais podem emergir durante o crescimento, processamento ou uso do cristal. Entre outras possibilidades, defeitos pontuais, ou seja, aqueles que quebram o padrão regular do cristal em um sítio isolado, são os mais comuns e podem ter impacto significativo sobre as propriedades dos materiais. Assim, a conveniente manipulação de tais defeitos é um fator de extrema importância para potenciais aplicações. A seguir, veremos os tipos de defeitos pontuais e discutiremos alguns de seus efeitos sobre as propriedades dos materiais.

1.4.1 Defeitos intrínsecos

Defeitos intrínsecos ou nativos, como o próprio termo sugere, são aqueles que envolvem átomos da mesma espécie daqueles que compõem a rede, podendo ocorrer em três situações: (i) Quando um determinado sítio da rede está vazio, ou seja, um átomo está ausente; (ii) Quando um átomo está numa posição irregular na rede (também conhecido como sítio intersticial) e (iii) Quando um átomo A ocupa o sítio de um átomo B ou vice-versa.

Na situação (i) têm-se uma vacância (veja a Figura 1.12), cuja concentração é significativa na maioria dos materiais cristalinos, principalmente quando estes estão submetidos a altas temperaturas, quando os átomos estarão frequentemente e aleatoriamente mudando suas posições. De fato, a dependência do número de vacâncias de equilíbrio, N_v , com a temperatura é dada por [95],

$$N_v = N \exp \left(-\frac{E_v}{k_B T} \right), \quad (1.153)$$

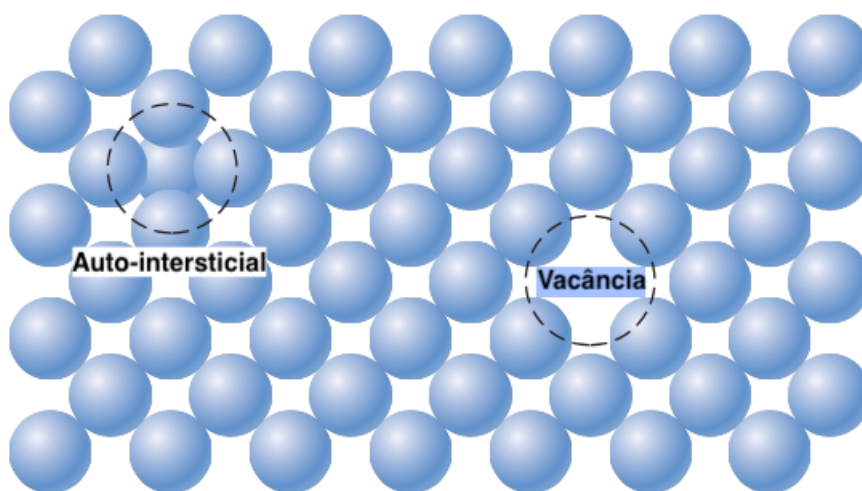
onde N é o número total de sítios atômicos (geralmente expresso por metro cúbico), E_v é a energia exigida para a formação da vacância (em J/mol ou eV/átomo), T é a temperatura absoluta em kelvins e k_B é a constante de Boltzmann²¹. De acordo com a equação (1.153), o número de vacâncias aumenta com o aumento da temperatura. O efeito mais importante

²¹ $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/átomo·K = $8,62 \times 10^{-5}$ eV/átomo·K.

das vacâncias é governar a difusão do estado sólido, ou seja, o transporte de massa através do movimento dos átomos na rede cristalina.

Na situação (ii), o defeito em questão é denominado auto-intersticial, cuja representação esquemática é ilustrada também na Figura 1.12. Na maioria dos casos, a criação de um auto-intersticial tem um custo energético maior comparado à energia necessária para criar uma vacância. Por este motivo, o primeiro apresenta-se em concentrações mais baixas que o último.

Figura 1.12 Representação esquemática de uma vacância e um auto-intersticial numa rede cristalina. O círculo tracejado destaca o defeito pontual.



Fonte: Adaptado de Ref. [95].

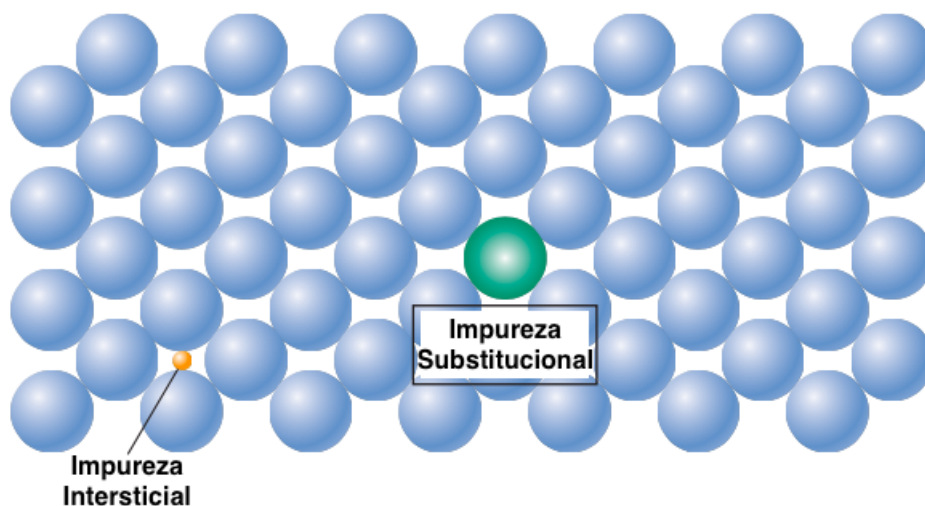
Na situação (iii), o defeito pontual é conhecido como antissítio. Este, por sua vez, pode ser energeticamente mais favorável que a vacância e o auto-intersticial, a depender do sistema em que o mesmo está presente. De fato, um estudo teórico recente, usando cálculos de primeiros princípios baseados na DFT, mostrou que este efeito ocorre em super-redes de GaAs/AlAs, conforme reportado por Jiang et al. [96]. Os autores descobriram ainda que os antissítios em tais estruturas podem induzir caráter metálico ou de semicondutor com gap de banda significativamente reduzido. Em contrapartida, todas as super-redes GaAs/AlAs com um defeito intersticial apresentaram caráter metálico. Estes resultados, portanto, ilustram o fato que antissítios, auto-intersticiais e vacâncias podem ter influência significativa sobre as propriedades eletrônicas dos materiais.

1.4.2 Defeitos extrínsecos

Defeitos extrínsecos são aqueles que envolvem átomos externos, ou seja, que não são da mesma espécie daqueles que compõem a rede. Existem dois casos nos quais estes defeitos podem ocorrer: (i) Quando o átomo externo ocupa um sítio da rede e (ii) Quando o átomo externo ocupa um sítio intersticial. No primeiro caso, o defeito em questão é chamado impureza substitucional, enquanto que no segundo caso têm-se uma impureza

intersticial. Estes defeitos estão representados na Figura 1.13. Conforme pode ser visto, em contraste aos auto-intersticiais, impurezas intersticiais são relativamente pequenas e alguns exemplos incluem átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio. Em materiais metálicos, em particular, geralmente a concentração de impurezas intersticiais é baixa (menor que 10%) e isto, certamente, deve estar intimamente relacionado ao fato que, nestes materiais, o fator de empacotamento atômico é relativamente alto [95]. No caso das impurezas substitucionais, estas são normalmente maiores que as intersticiais. Ambos tipos de defeitos têm papel importante em metais, ligas e semicondutores. Realmente, em metais e ligas, a introdução de defeitos extrínsecos pode aumentar consideravelmente a resistência mecânica. Por outro lado, em cristais semicondutores, impurezas substitucionais são usadas com frequência para o controle das propriedades eletrônicas [97].

Figura 1.13 Representação esquemática das impurezas substitucional e intersticial numa rede cristalina.



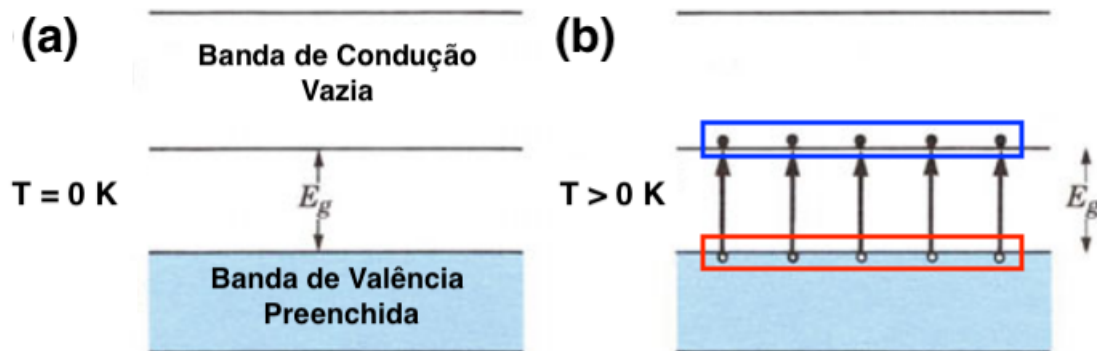
Fonte: Adaptado de Ref. [95].

Impurezas Substitucionais em Semicondutores

Semicondutores são materiais que têm como principal característica a presença de um gap de energia, E_g , entre as bandas de valência e condução em sua estrutura de bandas. Alguns exemplos incluem Si, SiC, GaAs e CdSe, cujo gap de banda correspondente é aproximadamente 1,1, 2,3, 1,43 e 1,74 eV, respectivamente [98]. Nestes materiais, na situação ideal em que $T = 0\text{ K}$, a banda de valência (*Valence Band* – VB) está totalmente preenchida, enquanto a banda de condução (*Conduction Band* – CB) está completamente vazia, como ilustrado na Figura 1.14a. Todavia, quando $T > 0\text{ K}$, alguns elétrons podem adquirir energia suficiente para “vencer” E_g e “saltar” para a CB (veja a Figura 1.14b), onde podem contribuir para a condutividade elétrica ao serem submetidos a um campo elétrico $\mathcal{E}$.

A condutividade à temperatura ambiente, $T = 300\text{ K}$, nos semicondutores, pode

Figura 1.14 (a) Em $T = 0\text{ K}$, a banda de valência de um semiconductor está completamente preenchida com elétrons e separada por um gap de energia E_g da banda de condução totalmente vazia. (b) Em $T > 0\text{ K}$, elétrons podem ser excitados para a banda de condução, deixando para trás na banda de valência estados de energia desocupados, comumente chamados de “buracos”. Os retângulos azul e vermelho destacam os elétrons e buracos nas bandas de condução e valência, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Ref. [99].

ser significativamente melhorada quando impurezas substitucionais são incorporadas, sendo tal processo conhecido como *doping* substitucional e os materiais resultantes são denominados semicondutores dopados. Este processo, por sua vez, serve como parâmetro de controle tanto do tipo quanto da concentração de portadores de carga. Os átomos dopantes modificam a condutividade ou “doando” elétrons para a CB ou “pegando” elétrons da VB, por este motivo, tais átomos são também conhecidos como “doadores” e “aceitadores”, respectivamente. Isto permite, por outro lado, classificar o *doping* em dois tipos: *n-doping* e *p-doping*. O primeiro tipo refere-se às impurezas substitucionais que dão origem a “elétrons livres” (portadores de carga negativa) na CB, enquanto que o segundo tipo denota as impurezas que originam “buracos livres” (portadores de carga positiva) na VB.

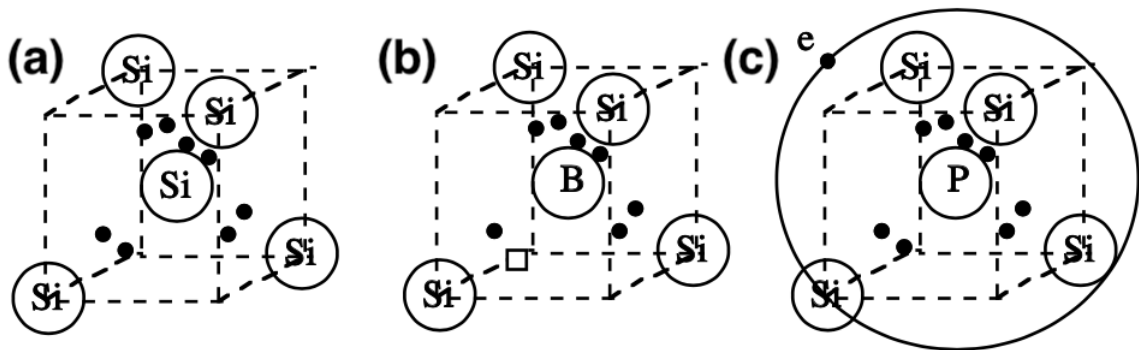
A fim de ilustrar o papel do *doping* substitucional, considere o cristal de Si como hospedeiro. Neste material, em seu estado puro ou intrínseco, isto é, na ausência de impureza substitucional, os átomos estão ligados covalentemente uns aos outros formando uma configuração tetraédrica, conforme ilustrado na Figura 1.15a. Isto só é possível graças a disponibilidade de 4 elétrons de valência que cada átomo de Si possui, uma vez que sua configuração do estado fundamental é $[\text{Ne}]3s^23p^2$. O fato das ligações estarem saturadas implica que Si deverá ter uma condutividade muito baixa em seu estado intrínseco. Portanto, seria necessário gastar uma quantidade de energia considerável para excitar um elétron da ligação Si-Si para um estado de energia mais alto e, conseqüentemente, fazer com que haja condução elétrica.

Se um átomo de Si é substituído por uma impureza de B, como mostra a Figura 1.15b, o sistema fica com ausência de 1 elétron de valência e causa um buraco no padrão da ligação. Nesta nova configuração, os elétrons podem se mover de ligação a ligação, trocando de lugar com o buraco. Esta troca exige alguma energia, todavia, sua magnitude

é menor comparada àquela para excitar um elétron no Si puro. De fato, a incorporação do B produz um nível eletrônico aceitador no gap de banda do Si, a aproximadamente 0,01 eV do máximo da VB, como ilustra o esquema na Figura 1.16a. À temperatura ambiente, a energia térmica associada (0,025 eV) já é suficiente para ionizar o átomo dopante, então este aceita (“pega”) um elétron da VB o qual migra para o nível aceitador, o que origina um estado desocupado (buraco) em tal banda. Agora que existe um estado disponível na VB, quando um campo elétrico $\mathcal{E}$ é aplicado, este estado pode ser preenchido por um outro elétron, no entanto, quando isto ocorre tal elétron deixa para trás um outro buraco, que por sua vez será preenchido por outro elétron, e assim, os elétrons na VB podem passar de uma ligação a outra, preenchendo os estados desocupados. Neste caso, a contribuição para a corrente devida a VB é convenientemente descrita com referência a “buracos carregados positivamente”. A condutividade é chamada tipo p e o Si dopado é denominado tipo p extrínseco. Efeitos similares seriam obtidos se o átomo de Si fosse substituído por qualquer outra impureza trivalente (grupo III), tais como: Al, Ga ou In.

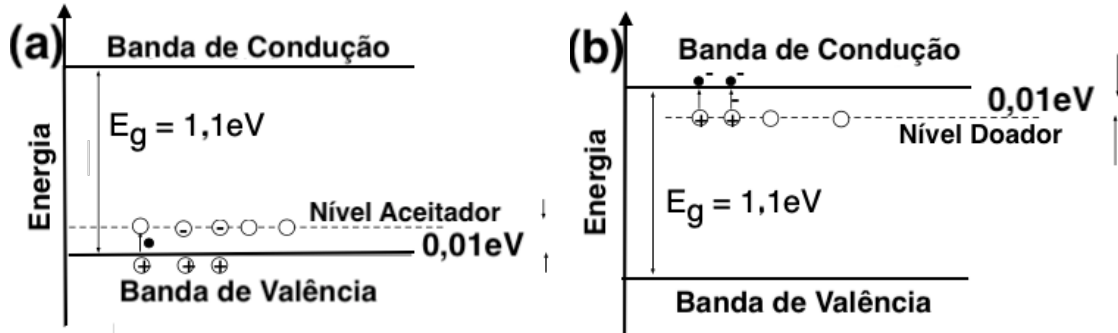
Supondo agora que o Si é substituído por uma impureza de P, conforme ilustra a Figura 1.15c, dos 5 elétrons de valência do P apenas 4 são necessários para acomodá-lo na rede, logo, o elétron restante fica num estado de energia excitado, orbitando o átomo dopante. Tal estado, na verdade, é um nível doador que está na região do gap de energia, a aproximadamente 0,01 eV do mínimo da CB, como está representado no esquema da Figura 1.16b. Portanto, à temperatura ambiente, o elétron extra rapidamente passa para a CB ficando livre do P e podendo contribuir para a corrente elétrica quando um campo $\mathcal{E}$ for aplicado. A condutividade, neste caso, é dita ser tipo n e o Si dopado é chamado tipo n extrínseco. Resultados similares seriam obtidos se o Si fosse substituído por qualquer outra impureza pentavalente (grupo V), como por exemplo: Sb, As ou Bi.

Figura 1.15 (a) Configuração da ligação tetraédrica no cristal de Si puro; (b) Si com uma impureza substitucional de B, onde em sua vizinhança existe um buraco $\square$; (c) Si com uma impureza substitucional de P, onde o elétron extra $\bullet$, numa órbita fracamente excitada, é ilustrado.



Fonte: Adaptado de Ref. [97].

Figura 1.16 Representação esquemática da estrutura de bandas do cristal de Si dopado com (a) impureza substitucional de B e (b) impureza substitucional de P.



Fonte: Adaptado de Ref. [100].

1.5 Dinâmica da Rede na Aproximação Harmônica

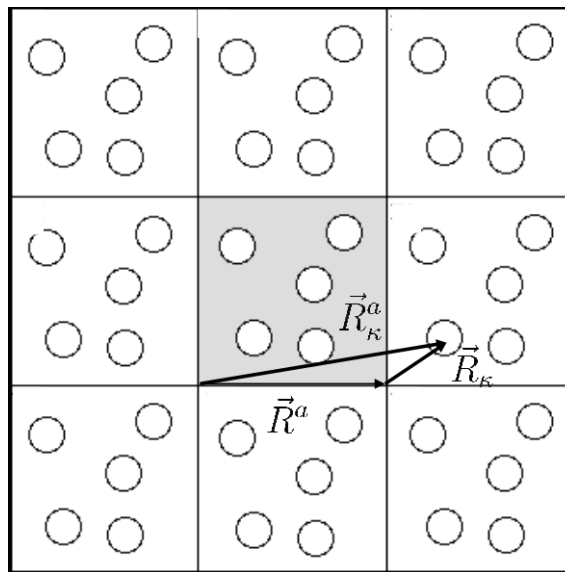
Num cristal periódico, os átomos oscilam em torno de suas posições de equilíbrio $\mathbf{R}_\kappa^a$ com deslocamentos $\mathbf{u}_\kappa^a(t)$ onde a e κ rotulam as células unitárias e os átomos, respectivamente. A posição de um átomo num dado instante t é expressa por,

$$\mathbf{R}_\kappa^a(t) = \mathbf{R}_\kappa^a + \mathbf{u}_\kappa^a(t), \quad (1.154)$$

$$\mathbf{R}_\kappa^a = \mathbf{R}^a + \mathbf{R}_\kappa. \quad (1.155)$$

onde $\mathbf{R}^a$ define a posição da célula unitária a e $\mathbf{R}_\kappa$ corresponde à posição do átomo κ dentro desta célula, conforme ilustra a Figura 1.17.

Figura 1.17 Representação esquemática de um cristal periódico. Os quadrados ilustram as células unitárias no cristal enquanto os círculos abertos denotam os átomos dentro de uma célula unitária.



Fonte: Ref. [101].

Considerando a aproximação adiabática, ou seja, os elétrons estão em seu estado

fundamental para qualquer configuração iônica instantânea, a energia total pode ser expandida como,

$$\begin{aligned} E(\{\mathbf{R}_\kappa^a(t)\}) &= E(\{\mathbf{R}_\kappa^a\}) + \sum_{a\kappa\alpha} \left(\frac{\partial E}{\partial u_{\kappa\alpha}^a} \right) u_{\kappa\alpha}^a(t) \\ &+ \sum_{a\kappa\alpha} \sum_{b\kappa'\beta} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\kappa\alpha}^a \partial u_{\kappa'\beta}^b} \right) u_{\kappa\alpha}^a(t) u_{\kappa'\beta}^b(t) + \dots, \end{aligned} \quad (1.156)$$

onde $\alpha, \beta \dots$ são índices Cartesianos. A energia na equação (1.156) é exata, uma vez que, *a priori*, estamos considerando todas as ordens na expansão. Todavia, as derivadas são tomadas nas posições de equilíbrio, o que leva ao valor nulo no caso daquelas de primeira ordem. Além disso, assumindo que os deslocamentos dos íons são pequenos comparados às distâncias interatômicas, pode-se negligenciar os termos de terceira ordem em diante. Nesta aproximação, conhecida como aproximação harmônica, a energia total fica,

$$E(\{\mathbf{R}_\kappa^a(t)\}) = E(\{\mathbf{R}_\kappa^a\}) + \sum_{a\kappa\alpha} \sum_{b\kappa'\beta} \frac{1}{2} C_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}(a, b) u_{\kappa\alpha}^a(t) u_{\kappa'\beta}^b(t), \quad (1.157)$$

onde $C_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}(a, b) \equiv (\partial^2 E / \partial u_{\kappa\alpha}^a \partial u_{\kappa'\beta}^b)$ são as componentes da matriz de constante de força no espaço real.

Nesta abordagem, a estrutura de bandas de fônons é obtida resolvendo-se o problema de autovalor [101]:

$$\sum_{\kappa'\beta} D_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}(\mathbf{q}) \eta_{m\mathbf{q}}(\kappa'\beta) = \omega_{m\mathbf{q}}^2 \eta_{m\mathbf{q}}(\kappa\alpha) \quad \text{ou} \quad D(\mathbf{q})\eta(\mathbf{q}) = \omega^2(\mathbf{q})\eta(\mathbf{q}), \quad (1.158)$$

$$D_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}(\mathbf{q}) = \sum_b \frac{C_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}(0, b)}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}^b}, \quad (1.159)$$

onde $D_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}(\mathbf{q})$ são as componentes da matriz dinâmica para um dado vetor de onda $\mathbf{q}$, $\omega_{m\mathbf{q}}$ e $\eta_{m\mathbf{q}}(\kappa\alpha)$ fornecem a frequência e autovetor de fônons, respectivamente, M_κ é a massa do átomo κ e m é o índice da banda. $D(\mathbf{q})$ é uma matriz $3N_{\text{át.}} \times 3N_{\text{át.}}$, onde 3 vem dos graus de liberdade, expressos nos índices Cartesianos, para o cristal e $N_{\text{át.}}$ é o número de átomos na célula unitária. Além disso, uma vez que tal matriz é hermitiana, seus autovalores $\omega^2(\mathbf{q})$ são reais. Por outro lado, $\eta(\mathbf{q})$ é um vetor coluna complexo com $3N_{\text{át.}}$ elementos e pode sempre ser normalizado à unidade, ou seja, $\sum_{\kappa\alpha} |\eta_{m\mathbf{q}}(\kappa\alpha)|^2 = 1$ para um dado par $(m, \mathbf{q})$.

A equação (1.159) nos diz que podemos calcular a matriz dinâmica se conhecermos a matriz de constante de força no espaço real. Entretanto, notemos que,

$$C_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}(0, b) = \frac{\partial E}{\partial u_{\kappa\alpha}^0 \partial u_{\kappa'\beta}^b} = \frac{\partial}{\partial u_{\kappa\alpha}^0} \left(\frac{\partial E}{\partial u_{\kappa'\beta}^b} \right) = - \frac{\partial F_{\kappa'\beta}^b}{\partial u_{\kappa\alpha}^0}, \quad (1.160)$$

ou seja, ao deslocar o átomo κ na célula unitária ao longo da direção α , deve-se calcular como muda a força na direção β sobre o átomo κ' na célula unitária b que inclusive pode estar muito afastada. Tendo em conta que os valores das componentes da matriz de constante de força decaem com a distância entre os átomos, em termos práticos, a soma em (1.159) pode ser cortada em algum ponto n (número de células unitárias na vizinhança). Neste último caso, a matriz dinâmica fica aproximada como,

$$D_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(\mathbf{q}) \approx \sum_b^n \frac{C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(0,b)}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}^b}. \quad (1.161)$$

A técnica descrita acima, ou seja, a análise das forças sobre determinados átomos a partir do deslocamento de outros, que por sua vez fornece o espectro de fônons ao diagonalizar-se a matriz dinâmica na equação (1.161), é conhecido como método dos deslocamentos finitos (*Finite Displacement Method* – FDM). Cálculos de fônons *ab initio* podem ser feitos usando tal método [102, 103], todavia, uma abordagem alternativa é a teoria de perturbação do funcional da densidade (*Density Functional Perturbation Theory* – DFPT) [104].

1.6 Dinâmica Molecular

Dinâmica molecular (*Molecular Dynamics* – MD) é um método bem estabelecido para estudar a evolução temporal de um sistema clássico de muitas partículas. Isto permite investigar, por exemplo, processos dinâmicos, transições de fase e estabilidade térmica em sistemas diversos tais como líquidos moleculares (H_2O e CO_2), vidros (Si e SiO_2) e cristais periódicos. A essência da MD é a solução das equações de movimento de Newton para $\mathcal{N}$ átomos [105],

$$\mathbf{F}_i = M_i \ddot{\mathbf{R}}_i, \quad i = 1, \dots, \mathcal{N}, \quad (1.162)$$

onde M_i e $\ddot{\mathbf{R}}_i$ denotam a massa e a aceleração do átomo i submetido a uma força $\mathbf{F}_i$. Note que estamos adotando a notação de ponto para expressar as derivadas no tempo: se f é uma função de t então $\dot{f} \equiv \text{d}f/\text{d}t$ e $\ddot{f} \equiv \text{d}^2f/\text{d}t^2$.

As $3\mathcal{N}$ equações acima são acopladas tendo em conta que $\mathbf{F}_i$ depende das posições de todos os átomos do sistema através do gradiente da energia interna $E(\{\mathbf{R}_i\})$ ²²,

$$\mathbf{F}_i(\{\mathbf{R}_j\}) = -\nabla_i E(\{\mathbf{R}_j\}), \quad (1.163)$$

onde $\nabla_i \equiv \partial/\partial\mathbf{R}_i$. O cálculo das trajetórias dos átomos pode ser obtida ou resolvendo-se

²² $\{\mathbf{R}_i\} \equiv \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{\mathcal{N}}$.

as equações de segunda ordem (1.162) ou o sistema de equações de primeira ordem,

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \frac{\mathbf{P}_i}{M_i}, \quad (1.164)$$

$$\dot{\mathbf{P}}_i = -\nabla_i E, \quad (1.165)$$

onde $\dot{\mathbf{R}}_i$ e $\mathbf{P}_i$ designam a velocidade e o momento do i -ésimo átomo, respectivamente. As soluções dessas equações só são possíveis por métodos numéricos e os observáveis (pressão, temperatura, etc.) são calculados como,

$$\bar{\mathcal{A}} = \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} \mathcal{A}(t) dt, \quad (1.166)$$

onde $\bar{\mathcal{A}}$ é a média temporal do observável $\mathcal{A}(t)$ no tempo de observação $\mathcal{T}$.

1.6.1 *Ensembles* estatísticos

Um cálculo de MD exige o uso de um *ensemble* estatístico e a razão disso está relacionada ao fato que existem diferentes condições ambientais em que o sistema pode estar, o que pode influenciar, evidentemente, em seu estado termodinâmico. Se N , V , E , P e T são o número de partículas, volume, energia, pressão e temperatura de um sistema, respectivamente, então pode-se caracterizar os principais *ensembles* como segue [106, 107]:

- ◊ **Microcanônico ou NVE:** Aqui N , V e E são preservados. É equivalente a um processo adiabático, ou seja, sem troca de calor. Este é o *ensemble* mais comum em cálculos de MD;
- ◊ **Canônico ou NVT:** Neste caso, N , V e T são constantes. Trata-se de um *ensemble* térmico uma vez que permite o controle da temperatura. Entretanto, tal controle só é possível mediante a modificação das equações de movimento da MD através da interação do sistema com um termostato, onde um grau de liberdade extra age como reservatório térmico. Existe uma variedade de abordagens para introduzir o termostato as quais podem ser classificadas como determinísticas ou estocásticas, a depender do caso em que as equações de movimento resultantes têm ou não uma variável aleatória (veja o texto de Hünenberger [108]). Vale ressaltar que simulações usando o método de Monte Carlo (MC) são baseados neste *ensemble*;
- ◊ **Isotérmico-Isobárico ou NPT:** Nesta abordagem, N , P e T são fixos. Em tal *ensemble*, além de um termostato para controlar a temperatura é necessário também um barostato para o controle da pressão. Ademais, simulações de MD feitas com este método descrevem mais fielmente as condições de experimentos feitos em laboratórios.

1.6.2 Termostato de Nosé-Hoover

O termostato de Nosé-Hoover (NH) [109–111] é uma maneira de controlar a temperatura num cálculo de MD. É essencialmente baseado num formalismo langrangeano estendido, levando, inclusive, à trajetórias determinísticas, ou seja, sem acoplamento de forças ou velocidades aleatórias nas equações de movimento. Isto, por sua vez, está em pleno contraste com métodos alternativos tais como o esquema de Andersen [112] e a dinâmica de Langevin [113] os quais são estocásticos. A idéia básica da formulação de NH é usar um fator de fricção, $\xi(t)$, para controlar a velocidade das partículas de modo que as equações de movimento fiquem,

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \frac{\mathbf{P}_i}{M_i}, \quad (1.167)$$

$$\dot{\mathbf{P}}_i = \mathbf{F}_i - \xi \mathbf{P}_i, \quad (1.168)$$

$$\dot{\xi} = \frac{1}{Q} \left[\sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} - \frac{3}{2} N k_B T \right], \quad (1.169)$$

onde Q é uma “massa de banho térmico” fictícia que determina a intensidade do acoplamento do termostato, portanto, Q grande significa fraco acoplamento, por exemplo. É importante ressaltarmos que a dinâmica de todos os graus de liberdade na teoria de NH também é reversível no tempo.

1.6.3 Barostato de Parrinello-Rahman

O barostato de Parrinello-Rahman (PR) [114–116] é um método para o controle da pressão em cálculos de MD. Sua relevância reside no fato que permite mudanças tanto na forma quanto no tamanho da célula unitária da simulação, o que é particularmente útil no estudo de sólidos, embora não o seja para simulações de estado líquido. De fato, a forma e tamanho arbitrários da célula unitária podem ser descritos por três vetores $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ e $\mathbf{c}$ que representam seus lados os quais podem ter diferentes comprimentos. O volume de tal célula é dado por,

$$V = \det \mathbf{H} = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}), \quad (1.170)$$

onde $\mathbf{H} = \{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$ é uma matriz 3×3 .

Esta teoria de PR assume que as posições dos átomos são escritas na forma,

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{H} \mathbf{s}_i, \quad (1.171)$$

onde $\mathbf{s}_i$ é um vetor coluna. Assim, as equações de movimento ficam,

$$\ddot{\mathbf{s}}_i = \frac{\mathbf{H}^{-1} \mathbf{F}_i}{M_i} - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{s}}, \quad (1.172)$$

$$\ddot{\mathbf{H}} = \frac{(\mathbf{P} - \mathbf{1}P)V(\mathbf{H}^{-1})^t}{Q}, \quad (1.173)$$

onde t indica a transposta, Q é uma “massa” fictícia da célula unitária, P é uma pressão externa constante exercida sobre ela definida pelo usuário, $\mathbf{G}$ e $\mathbf{P}$ (variável de pressão) são tensores de segunda ordem, definidos como,

$$\mathbf{G} = \mathbf{H}^t \mathbf{H} \quad \text{e} \quad \mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix}, \quad (1.174)$$

onde P_{ij} ($i, j = x, y, z$) é a força na direção j agindo sobre o elemento de superfície com seu vetor normal na direção i .

Metodologia Computacional

2.1 SIESTA

SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) consiste num método, bem como sua implementação num programa de computador, com a finalidade de fazer cálculos de estrutura eletrônica de primeiros princípios e simulações de dinâmica molecular *ab initio* de moléculas e sólidos. Soler et al. [117] descrevem em detalhes o método. A principal motivação que deu origem ao SIESTA certamente foi o impulso para métodos de escalonamento linear em meados de 1990. Nestes métodos, o tempo e memória do computador escalam linearmente com o tamanho (número N de átomos) do sistema simulado. Uma revisão rigorosa sobre tais métodos pode ser encontrada nos textos de Galli [120] e Goedecker [121]. O código SIESTA na verdade foi a primeira implementação auto-consistente de escalonamento linear e uma vez que é de propósito geral, assim como outros códigos de DFT convencionais, ele fornece energias totais e parciais, forças atômicas, simulações de dinâmica molecular, estrutura de bandas e densidades de estados, além de ter várias outras funcionalidades que inclusive estão em crescente expansão. Uma lista completa do que o SIESTA é capaz de fazer pode ser encontrada no seu próprio manual [122]. Todavia, consideráveis limitações no tratamento de sistemas fortemente correlacionados são observados, o que é um problema atual básico da DFT e está presente em outros códigos também. Por outro lado, várias outras melhorias e aplicabilidades foram recentemente reportadas por Garcia et al. [123].

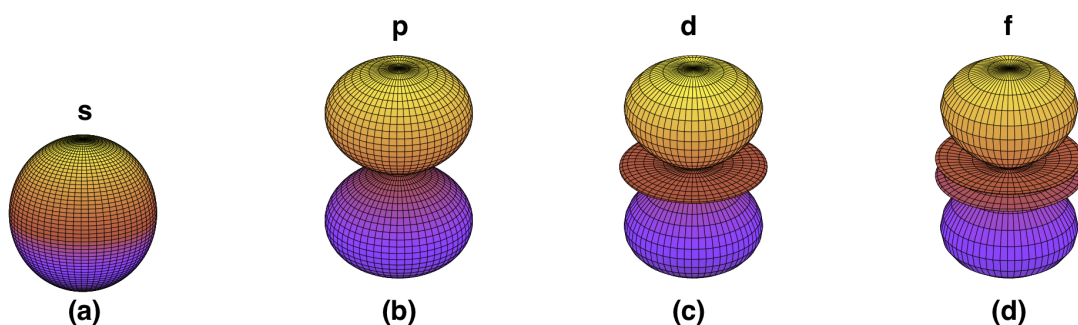
2.1.1 A base NAO

O SIESTA usa orbitais atômicos numéricos (*Numerical Atomic Orbitals* – NAOs) como base cuja forma é aquela da equação (1.77). A parte radial, $\mathcal{R}_\nu^{n\ell}(|\mathbf{r}_\nu|)$, é numérica mas finita, ou seja, é zero além de um raio de corte (*cutoff*), r_c , definido pelo usuário. Além do mais, sua forma é completamente livre até tal raio de corte e isto permite ao

usuário ter um maior controle de modo a gerar bases suficientemente boas. Por outro lado, a parte angular, $\mathcal{Y}_\ell^m(\hat{\mathbf{r}}_\nu)$, é bem definida, o que produz superfícies de $|\mathcal{Y}_\ell^m(\hat{\mathbf{r}}_\nu)|^2$ com formatos variáveis a depender dos valores de ℓ e m (veja a Figura 2.1).

O tamanho da base, ou seja, o número de orbitais por átomo incluídos no cálculo é facilmente ajustado pelo usuário e depende do número de funções radiais por canal de momento angular magnético (rotulado por m). Isto, por sua vez, representa uma multiplicidade da base. O caso mais simples é a base mínima ou single- ζ (SZ) que contém apenas uma única função radial por canal de momento angular. Por exemplo, para o nitrogênio (N) que tem configuração de valência do estado fundamental dada por $2s^22p^3$, cada átomo será descrito por 4 orbitais atômicos, 1 para o orbital s e 3 para os orbitais p (correspondentes a $m = -1$, $m = 0$ e $m = +1$). O mesmo ocorre para boro (B), carbono (C) e flúor (F). Se uma segunda função radial por canal m é adicionada, então estamos tratando de uma base double- ζ (DZ). Neste caso, cada átomo das espécies químicas acima mencionadas serão descritos por 8 orbitais atômicos. Existe ainda a possibilidade de adicionar orbitais de polarização (P), ou seja, orbitais com número quântico azimutal (ℓ) mais alto. Por exemplo, polarizar a base DZ do B, C, N e F significa adicionar orbitais com $\ell = 2$, isto é, 5 orbitais d (equivalentes a $m = -2$, $m = -1$, $m = 0$, $m = +1$ e $m = +2$). Portanto, se a base DZP for usada, cada um daqueles átomos será descrito por $8+5=13$ orbitais. Outras opções disponíveis são as bases triple- ζ (TZ), single- ζ polarizada (SZP), triple- ζ polarizada (TZP) e triple- ζ duplamente polarizada (TZDP). Embora estas bases sejam um pouco mais complexas, sua interpretação segue raciocínio análogo ao discutido acima.

Figura 2.1 Superfícies de $|\mathcal{Y}_\ell^m(\hat{\mathbf{r}}_\nu)|^2$ como uma função dos ângulos θ, ϕ para $m = 0$ e (a) $\ell = 0$, (b) $\ell = 1$, (c) $\ell = 2$ e (d) $\ell = 3$. Os rótulos das superfícies são indicados no topo de cada coluna.



Fonte: autoria própria.

A flexibilização tanto radial quanto angular da base é essencial para a melhoria de sua qualidade, o que pode refletir até na redução do desvio dos resultados calculados em comparação com os experimentais.

2.1.2 Pseudopotenciais

Em cálculos de estrutura eletrônica de primeiros princípios ou ainda em simulações de dinâmica molecular *ab initio*, é necessário levar em conta a interação elétron-núcleo, e isto pode ser feito usando-se pseudopotenciais. Estes por sua vez são gerados sob a aproximação física de que os efeitos das ligações dependem mais dos elétrons de valência. O SIESTA usa um tipo de pseudopotencial denominado “conservador de norma”, que é um potencial suave para elétrons de valência apenas, o qual foi introduzido em cálculos de primeiros princípios por Hamann, Schlüter e Chiang em 1979 [124]. A parametrização comumente usada é a de Troullier-Martins [125], que foi originalmente criada para cálculos envolvendo base de ondas planas, todavia, o SIESTA a usa para simular a contribuição dos elétrons de caroço, ou seja, aqueles que estão mais próximos dos núcleos atômicos [117].

O SIESTA lê os pseudopotenciais numa forma semilocal²³ (um potencial $\mathcal{V}_\ell$ para cada número quântico ℓ) e depois os transforma numa forma completamente não-local separável, de acordo com a prescrição de Kleinman-Bylander (KB) [126], de modo que [117],

$$\hat{\mathcal{V}}^{\text{Pseudo}} = \mathcal{V}_{\text{local}}(r) + \hat{\mathcal{V}}^{\text{KB}}, \quad (2.1)$$

$$\hat{\mathcal{V}}^{\text{KB}} = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\text{máx}}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \sum_{n=1}^{N_{\ell}^{\text{KB}}} |\chi_{\ell mn}^{\text{KB}}\rangle v_{\ell n}^{\text{KB}} \langle \chi_{\ell mn}^{\text{KB}}|, \quad (2.2)$$

$$v_{\ell n}^{\text{KB}} = \langle \varphi_{\ell n} | \delta \mathcal{V}_{\ell}(r) | \varphi_{\ell n} \rangle, \quad (2.3)$$

onde $r = |\mathbf{r}|$, $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$ e $\delta \mathcal{V}_{\ell}(r) = \mathcal{V}_{\ell}(r) - \mathcal{V}_{\text{local}}(r)$. Aqui, $\chi_{\ell mn}^{\text{KB}}(\mathbf{r}) = \chi_{\ell n}^{\text{KB}}(r) \mathcal{Y}_{\ell}^m(\hat{\mathbf{r}})$ ($\mathcal{Y}_{\ell}^m(\hat{\mathbf{r}})$ é um harmônico esférico) são as conhecidas funções de projeção de KB, tais que a parte radial é escrita como,

$$\chi_{\ell n}^{\text{KB}}(r) = \delta \mathcal{V}_{\ell}(r) \varphi_{\ell n}(r). \quad (2.4)$$

As funções $\varphi_{\ell n}(r)$, por outro lado, são obtidas a partir das soluções das equações de KS, $\psi_{\ell n}(r)$ na energia $\varepsilon_{\ell n}$ para o pseudopotencial semilocal $\mathcal{V}_{\ell}(r)$, usando a ortogonalização de Blöchl [127],

$$\varphi_{\ell n}(r) = \psi_{\ell n}(r) - \sum_{\lambda=1}^{n-1} \varphi_{\ell \lambda}(r) \frac{\langle \varphi_{\ell \lambda} | \delta \mathcal{V}_{\ell}(r) | \psi_{\ell n} \rangle}{\langle \varphi_{\ell \lambda} | \delta \mathcal{V}_{\ell}(r) | \varphi_{\ell \lambda} \rangle}, \quad (2.5)$$

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \mathcal{V}_{\ell}(r) + v_{\text{H}}(r) + v_{xc}(r) \right] \psi_{\ell n}(r) = \varepsilon_{\ell n} \psi_{\ell n}(r), \quad (2.6)$$

onde $v_{\text{H}}(r)$ e $v_{xc}(r)$ são os potenciais de Hartree e de troca-correlação (equação (1.59)) para a densidade de carga de pseudovalência, respectivamente.

Neste formalismo, $\mathcal{V}_{\text{local}}$, por questões de suavidade, é o mesmo que o potencial

²³Ou seja, não local nas coordenadas angulares mas local na coordenada radial.

criado por uma distribuição de cargas positiva da forma[117,128],

$$n_{\text{local}}(r) \propto \exp\{-[\sinh(abr)/\sinh(b)]^2\}, \quad (2.7)$$

onde a e b são escolhidos de modo a garantir convergência ótima do espaços real e recíproco. Além disso, obedecem a condição que $\mathcal{V}_{\text{local}}(r) = \mathcal{V}_{\ell}(r)$ na região externa a um certo raio de corte r_c . Por outro lado, $\mathcal{V}^{\text{KB}}$, são calculados a partir de integrais de dois centros.

A informação do pseudopotential, para cada espécie química, a ser lida pelo SIESTA é armazenada num arquivo de dados no formato ‘Froyen’ (.psf). Estes podem ser gerados e testados pelo usuário com o auxílio de programas apropriados tal como ATOM [129]. Mais recentemente foi divulgado por García et al. [123] a possibilidade do uso de pseudopotenciais no formato PSML (*PSeudopotential Markup Language*), os quais podem ser gerados tanto pelo ATOM quanto pelo programa ONCVSP [130], e podem também ser baixados no banco de dados Pseudo-Dojo [131,132]. Os arquivos disponíveis no Pseudo-Dojo prometem ser confiáveis e precisos, o que pode facilitar a tarefa de controle de qualidade pelo usuário.

2.2 Detalhes dos Cálculos

Todos os cálculos de DFT da tese foram realizados usando o SIESTA. Uma base double- ζ polarizada (DZP) de orbitais atômicos numéricos foi empregada para todos os átomos. As interações entre os elétrons e o núcleo foram descritas por pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins [125], na forma fatorizada de Kleinman-Bylander [126]. O termo de troca e correlação foi descrito dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA) usando a parametrização de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [79]. Todas as geometrias foram otimizadas com forças residuais sobre os átomos menores que 0,1 eV/Å, um meshcutoff de 150 Ry e um kgridcutoff de 25 Å. Além disso, um critério de convergência de $1,0 \times 10^{-4}$ eV/átomo para a energia foi adotado. Os resultados das propriedades eletrônicas, óticas, relação de dispersão de fônons e dinâmica molecular (MD), apresentados e discutidos no capítulo 3, foram obtidos considerando as configurações acima. O leitor pode consultar tutoriais de como o cálculo dessas propriedades podem ser feitos usando o SIESTA na referência [133].

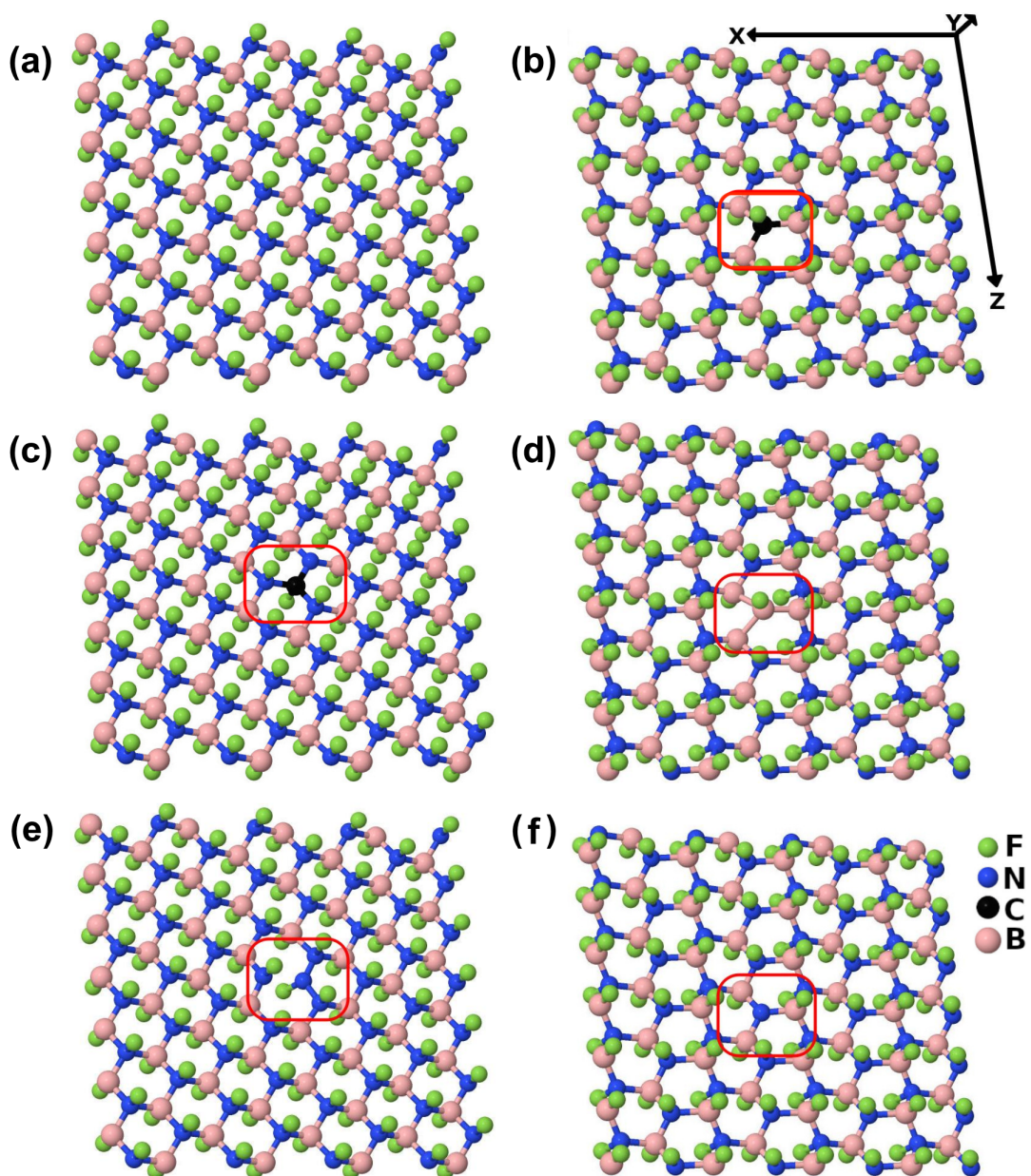
Os sistemas investigados são monocamadas de nitreto de boro hexagonal (BN) fluoradas. Inicialmente, foram modeladas monocamadas completamente fluoradas (rotuladas como BNF₂ e denominadas difluor-BN²⁴). Estas estruturas foram geometricamente construídas a partir de uma folha de BN com 112 átomos, onde os átomos de F foram

²⁴Esta nomenclatura foi escolhida apenas para ilustrar o fato que, neste caso, cada par B-N conterá dois átomos de flúor, em contraste ao que ocorre com folhas de BN semifluoradas.

colocados em sítios convenientes de modo a formar configurações do tipo *chair* e *boat*. Na configuração do tipo *chair*, os átomos de F estão dispostos em posições alternadas, acima e abaixo do plano, em sítios vizinhos, enquanto na configuração do tipo *boat* eles alternam em pares. Além disso, para ambas configurações, defeitos pontuais típicos, nomeadamente, antissítios, átomo de C substitucional e vacância de F, foram introduzidos nas folhas de difluor-BN a fim de investigar a influência sobre suas propriedades. Tais defeitos são rotulados e descritos como segue: (i) N_B : um antissítio onde um átomo de N substitui um átomo de B; (ii) B_N : um antissítio onde um átomo de B substitui um átomo de N; (iii) C_B : um átomo de C substitucional ocupando um sítio de B; (iv) C_N : um átomo de C substitucional ocupando um sítio de N; (v) N_F : vacância de F sobre um sítio de N; (vi) B_F : vacância de F sobre um sítio de B. Portanto, um total de 14 estruturas foram consideradas.

A Figura 2.2 mostra um conjunto selecionado de representações em escala de bolas e varetas das estruturas relaxadas. Uma monocamada do tipo *chair* é mostrada na Figura 2.2a. As Figuras 2.2b e 2.2c mostram super-células que incorporam impurezas de C, estruturas C_N e C_B , com configurações do tipo *boat* e *chair*, respectivamente. A Figura 2.2d ilustra uma folha do tipo *boat* incluindo um antissítio B_N , enquanto a Figura 2.2e mostra uma monocamada do tipo *chair* com um antissítio N_B . A Figura 2.2f ilustra uma monocamada do tipo *boat* com vacância de F sobre um átomo de N. Cada super-célula contém 224 átomos, dos quais 112 são F, com exceção daquelas que incorporam os defeitos B_F e N_F , às quais apresentam apenas 111 F. Além do mais, a super-célula tem dimensões de $17,46 \times 18,80 \text{ \AA}$, sendo repetida nas direções X e Z usando condições de contorno periódicas, portanto, formando uma monocamada fluorada infinita. Tal tamanho da super-célula garante que os defeitos pontuais estejam suficientemente isolados uns dos outros, então, minimizando a interação entre eles. Por outro lado, as monocamadas estão separadas umas das outras por $20 \text{ \AA}$ na direção Y, ou seja, perpendicular ao plano da estrutura. Essa distância evita interações entre folhas subsequentes, prevenindo distorções dos resultados associados a estas interações.

Figura 2.2 Conjunto selecionado de folhas de BN fluoradas relaxadas como segue: (a) Folha de BN fluorada tipo chair, BNF_2 , (b) monocamada de BN fluorada tipo boat incorporando uma impureza C_N , (c) monocamada de BN fluorada tipo chair incorporando uma impureza C_B , (d) folha de BN fluorada tipo boat com um antissítio B_N , (e) folha de BN fluorada tipo chair com um antissítio N_B e (f) folha de BN tipo boat com vacância de F sobre um sítio de N (defeito N_F). Os retângulos arredondados vermelhos indicam a localização da impureza de C, antissítio ou a ausência de um átomo de F. Este conjunto selecionado de representações de bolas e varetas é ilustrado para exemplificar a aparência típica das estruturas. A orientação e os símbolos dos elementos também são indicados.



Fonte: autoria própria.

Resultados e Discussão

3.1 Propriedades Estruturais

A análise comparativa da estabilidade estrutural foi feita tomando-se uma monocamada BNF_2 sem defeito como referência. Tal análise é feita seguindo uma abordagem baseada na determinação prévia de potenciais químicos convenientes, à temperatura zero, como descrito na referência [140]. Nesta abordagem, as monocamadas de BN fluoradas têm sua energia de formação, E_{form} , dada por:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{tot}} - n_{\text{B}}\mu_{\text{B}} - n_{\text{N}}\mu_{\text{N}} - n_{\text{C}}\mu_{\text{C}} - n_{\text{FB}}\mu_{\text{FB}} - n_{\text{FN}}\mu_{\text{FN}} - n_{\text{FC}}\mu_{\text{FC}}, \quad (3.1)$$

onde E_{tot} é a energia total calculada (fornecida pelo SIESTA), n_{B} , n_{N} e n_{C} são os números de átomos de boro, nitrogênio e carbono, respectivamente. Além disso, n_{FB} , n_{FN} e n_{FC} são os números correspondentes de ligações F–B, F–N e F–C. Devemos mencionar também que cálculos adicionais de DFT foram executados a fim de determinarmos todos os potenciais químicos, onde foram usados procedimentos similares àqueles adotados na referência [140]. Uma vez que a análise da estabilidade estrutural é baseada nos valores calculados para a energia de formação, deve-se observar que os menores valores de E_{form} correspondem às estruturas mais estáveis, às quais apresentam a maior probabilidade de serem formadas num processo de síntese [141]. Na verdade, a energia de formação, conforme definida pela equação (3.1), representa o grande potencial à zero kelvin, que é o potencial apropriado para a comparação da estabilidade relativa das estruturas com um número diferente de átomos [140]. Ademais, para uma mesma quiralidade, o incremento na energia de formação, ΔE , relativa à folha BNF_2 sem defeito tomada como referência, pode ser calculado por,

$$\Delta E = E_{\text{form}} - E_{\text{ref}}, \quad (3.2)$$

onde E_{ref} é a energia de formação da monocamada BNF_2 ausente de defeito. Portanto, os menores valores deste incremento energético correspondem às menores quantidades de

energia que devem ser adicionadas para formar as estruturas com defeito.

A expansão dos orbitais de Kohn-Sham em uma base finita tal como orbitais pseudo-atômicos (*Pseudo-atomic Orbitals* – PAOs) localizados, como usado nos cálculos do SIESTA, representa uma abordagem efetiva para obter resultados satisfatórios com um custo computacional reduzido. No entanto, tal método está suscetível ao conhecido erro de superposição de base (*Basis Set Superposition Error* – BSSE), que é mais pronunciado em sistemas fracamente interagentes e pode induzir uma superestimação das energias de ligação [142]. Para reduzir os efeitos do BSSE, a correção CP (*Counterpoise*), proposta por Boys e Bernardi [143], pode ser aplicada. Entretanto, no presente contexto, devemos ressaltar que os cálculos de E_{form} foram feitos tomando-se uma folha de BN infinita como referência. Então, a energia de formação de tal folha é, por hipótese, a energia de ponto zero. Por outro lado, o incremento energético obtido, ΔE , toma a monocamada BNF_2 sem defeito como uma referência de energia adicional, para cada quiralidade, fornecendo assim uma base para uma análise alternativa. De fato, o BSSE pode ainda estar presente nos cálculos aqui considerados, no entanto, este é minimizado uma vez que estamos adotando a mesma energia de ponto zero para todas as estruturas. Além do mais, a magnitude do BSSE com respeito à estrutura de referência é independente da quiralidade. Desse modo, apesar dos desvios nos valores da energia total, a ocorrência do BSSE não modifica os resultados obtidos da análise da estabilidade relativa.

A fim de calcularmos os potenciais químicos, inicialmente consideramos uma monocamada finita, onde átomos de F saturam as ligações pendentes nas bordas. Para esta estrutura têm-se que $n_{\text{C}}=n_{\text{FC}}=0$, $n_{\text{B}}=n_{\text{N}}$ e $n_{\text{FB}}=n_{\text{FN}}=n_{\text{F}}/2$. Então, a energia total, E_{finita} , pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} E_{\text{finita}} &= n_{\text{BN}}\mu_{\text{BN}} + n_{\text{FB}}\mu_{\text{FB}} + n_{\text{FN}}\mu_{\text{FN}} \\ &= n_{\text{BN}}\mu_{\text{BN}} + n_{\text{F}}\mu_{\text{F}}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde n_{BN} é o número de pares boro-nitrogênio, n_{F} é o número de átomos de flúor, $\mu_{\text{F}} = (\mu_{\text{FB}} + \mu_{\text{FN}})/2$ e $\mu_{\text{BN}} = \mu_{\text{B}} + \mu_{\text{N}}$. Usando-se o valor de E_{finita} , obtido via cálculos de DFT adicionais para tal folha finita, a equação (3.3) nos fornece $\mu_{\text{F}} = -655,08$ eV. Por outro lado, a partir de cálculos similares para uma folha de BN infinita obteve-se que $\mu_{\text{BN}} = -349,41$ eV.

O cálculo da energia de formação das monocamadas com defeito exige um cuidado adicional, tendo em conta que tais estruturas podem ter números diferentes de átomos de B e N ($n_{\text{B}} \neq n_{\text{N}}$). Devido a isto, deve-se considerar ou um ambiente rico em boro ou rico em nitrogênio, dependendo do reservatório atômico empregado durante o processo de síntese. Aqui, assumiu-se ainda o mesmo valor de μ_{B} usado na referência [144], obtido de uma fase α -boro metálica usada como reservatório para o meio rico em B. Para o ambiente rico em N, μ_{N} foi obtido da molécula N_2 na fase gasosa. A relação termodinâmica $\mu_{\text{BN}} = \mu_{\text{B}} + \mu_{\text{N}}$

permitiu determinar para o ambiente rico em B, $\mu_B = -77,23$ eV e $\mu_N = -272,18$ eV, enquanto para o meio rico em N, $\mu_B = -79,81$ eV e $\mu_N = -269,61$ eV. Além disso, seguindo um procedimento similar ao descrito na referência [140] e usando a expressão para μ_F mencionada acima, pode-se calcular μ_{FB} (para um μ_{FN} conhecido) ou μ_{FN} (para um μ_{FB} conhecido). Todavia, o cálculo de um desses parâmetros está sujeito à escolha de um reservatório de flúor conveniente. Usando a molécula NF_3 como reservatório, obteve-se para o ambiente rico em B, $\mu_{FB} = -656,72$ eV e $\mu_{FN} = -653,44$ eV, enquanto para o meio rico em N, $\mu_{FB} = -655,87$ eV e $\mu_{FN} = -654,30$ eV. Adicionalmente, o cálculo de DFT para uma folha de carbono infinita fornece $\mu_C = -154,49$ eV e, analogamente, para uma folha de carbono finita com átomos de F saturando as ligações pendentes nas bordas, obtém-se $\mu_{FC} = -655,29$ eV.

Os valores calculados das energias de formação por átomo, E_{form}/N_t , e os correspondentes incrementos energéticos por átomo, $\Delta E/N_t$, para todas as monocamadas fluoradas, estão listados na Tabela 3.1 para ambos tipos de ambientes, onde $N_t = n_B + n_N + n_F + n_C$ é o número total de átomos. Lembrando que as estruturas mais estáveis são aquelas com

Tabela 3.1 Energia de formação por átomo calculada, E_{form}/N_t , e o correspondente incremento energético por átomo, $\Delta E/N_t$, para as monocamadas fluoradas para os ambientes ricos em B e N, para as configurações *chair* e *boat*, como segue: (i) BNF_2 correspondem às folhas de diflúor-BN, (ii) B_N e N_B correspondem às monocamadas fluoradas com um átomo de B ocupando um sítio de N ou vice-versa, (iii) C_B e C_N denotam monocamadas incluindo um átomo de C substitucional ocupando um sítio de B ou N, (iv) B_F e N_F representam folhas de BN fluoradas com ausência de um átomo de F sobre um sítio de B ou N, respectivamente.

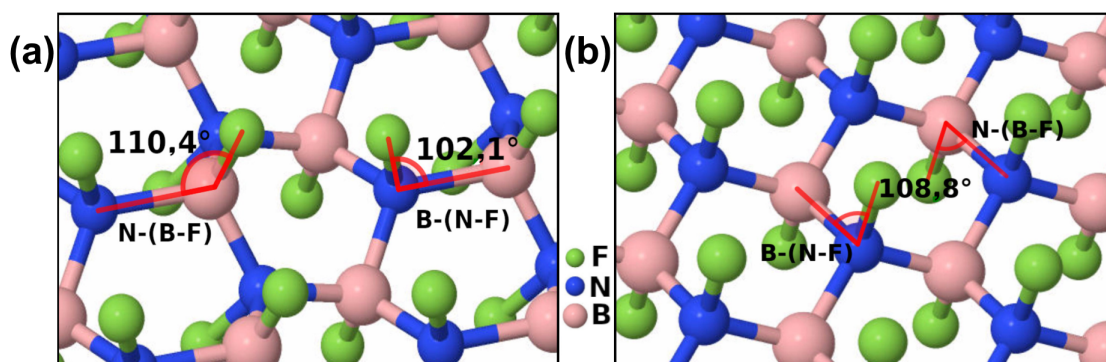
Quiralidade da monocamada	Estrutura da monocamada	E_{form}/N_t (eV/átomo)		$\Delta E/N_t$ (eV/átomo)	
		Rico em B	Rico em N	Rico em B	Rico em N
Chair	BNF_2	-0,04850	-0,04850	+0,00000	+0,00000
Chair	B_N	-0,04098	-0,02202	+0,00752	+0,02648
Chair	N_B	-0,01808	-0,02992	+0,03042	+0,01858
Chair	C_B	-0,03585	-0,04000	+0,01265	+0,00850
Chair	C_N	-0,04478	-0,03353	+0,00372	+0,01497
Chair	B_F	-0,03757	-0,03757	+0,01093	+0,01093
Chair	N_F	-0,04108	-0,04108	+0,00742	+0,00742
Boat	BNF_2	-0,00275	-0,00275	+0,00000	+0,00000
Boat	B_N	+0,00384	+0,02278	+0,00659	+0,02553
Boat	N_B	+0,02469	+0,01286	+0,02744	+0,01561
Boat	C_B	+0,00866	+0,00448	+0,01141	+0,00723
Boat	C_N	+0,00004	+0,01129	+0,00279	+0,01404
Boat	B_F	-0,00487	-0,00487	-0,00212	-0,00212
Boat	N_F	+0,00341	+0,00341	+0,00616	+0,00616

Fonte: autoria própria.

menor valor da energia de formação, às quais têm maior probabilidade de formação durante um processo de síntese, é possível inferir que as folhas BNF_2 tipo *chair* são mais estáveis que suas contrapartidas tipo *boat*. Como ilustrado na Figura 3.1a, para uma

estrutura tipo *boat*, os ângulos das ligações B-(N-F) e N-(B-F) são, em média, $102,1^\circ$ e $110,4^\circ$, respectivamente. Por outro lado, para uma monocamada tipo *chair*, estes ângulos têm basicamente o mesmo valor, que é aproximadamente $108,8^\circ$, como indicado na Figura 3.1b. Estes resultados sugerem que o *stress* de deformação nas folhas do tipo *boat* é maior que naquelas do tipo *chair*. Tal *stress* aumenta a energia total e, conseqüentemente, reduz a estabilidade estrutural.

Figura 3.1 Ângulos das ligações B-(N-F) e N-(B-F) para as estruturas BNF₂ calculadas para configuração: (a) tipo *boat* e (b) tipo *chair*.



Fonte: autoria própria.

Vamos analisar agora quais as estruturas com um defeito substitucional são mais estáveis, para uma mesma quiralidade e sendo formados em um determinado ambiente, rico em B ou N. Comparando os resultados obtidos para monocamadas tipo *chair* que incluem um defeito do tipo antissítio, pode-se ver que a estrutura mais estável, sintetizada em um ambiente rico em nitrogênio, é aquela onde um átomo de N ocupa um sítio de B (N_B). Em contraste, para um meio rico em boro, a estrutura *chair* mais estável é aquela onde um átomo de N é substituído por um B (B_N). Portanto, num processo de síntese ocorrendo num ambiente rico em N, a formação dos antissítios N_B é mais provável, enquanto para um meio rico em B os antissítios B_N são mais prováveis de serem formados. Considerando as monocamadas tipo *chair* incorporando uma impureza de C substitucional, é possível ver que a estrutura mais estável é aquela onde um átomo de B é substituído por um C (C_B) num ambiente rico em N. Entretanto, num meio rico em B, os defeitos C_N têm a menor energia de formação. Assim, pode-se inferir que a probabilidade de formação para defeitos C_B é mais alta num processo de síntese que ocorre num meio rico em N, e defeitos C_N são os mais prováveis de serem formados num ambiente rico em B. Em geral, estes resultados nos mostram que algumas estruturas com defeito são mais estáveis que outras quando formadas num determinado meio. Tal comportamento pode ser atribuído à saturação do ambiente com um elemento atômico específico, favorecendo a dissolução das demais espécies químicas. Logo, as concentrações de diferentes tipos de defeitos estão intimamente relacionadas com a composição do meio onde o processo de síntese ocorre [141].

É importante salientar que a introdução de um defeito N_B leva à formação de uma ligação pendente, como ilustrado na Figura 2.2e, onde o átomo de nitrogênio substitucional está ligado a um par de átomos de N localizados na vizinhança. No caso do defeito B_N , o átomo de boro substitucional forma duas ligações simétricas, com um comprimento de 1,91 Å, enquanto o comprimento da ligação B–B restante é aproximadamente 1,71 Å. Ademais, como mostrado na Tabela 3.1, N_B e B_N nas monocamadas tipo *chair*, num meio rico em N, estão entre os defeitos mais caros energeticamente. Na realidade, a introdução de um antissítio leva à distorções estruturais locais, com custos energéticos específicos que aumentam E_{form} . Comparando as energias de formação das estruturas que incorporam antissítios, a mais estável é a B_N formada num ambiente rico em B.

Para as folhas que incluem uma impureza de C, a mais estável é a C_N formada, também, num meio rico em B. Este resultado pode ser entendido com base na análise dos ângulos da ligação B–(C–F), para o defeito C_N , e dos ângulos da ligação N–(C–F), para o defeito C_B , que são aproximadamente 113,1° e 105,6°, respectivamente. Pode ser visto que o valor obtido para o defeito C_N é ligeiramente mais próximo do valor típico de 109,5°, observado para ligações sp^3 . Assim, a deformação correspondente induz menor *strain* estrutural, o que reduz a energia de formação. Além do mais, os subsequentes ângulos da ligação B–C–B (para o defeito C_N) assume valores de 95,1°, 110,5° e 110,2°, enquanto os resultados obtidos para as ligações N–C–N (para o defeito C_B) são 110,8°, 111,5° e 116,4°, corroborando o argumento acima.

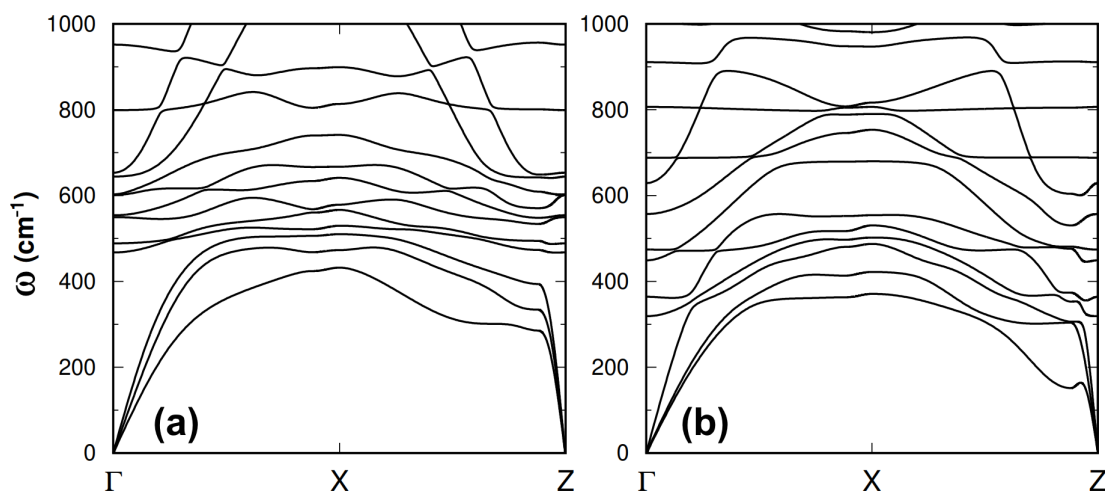
A partir da Tabela 3.1 pode-se observar ainda que, para estruturas tipo *chair*, o custo energético associado à formação dos defeitos N_F ou B_F não muda se o ambiente é rico em B ou N. Apesar desse resultado, as folhas que incorporam um defeito N_F apresentam probabilidade mais alta de serem formadas. Este comportamento pode ser entendido analisando-se a vizinhança do defeito. No caso do defeito N_F , os comprimentos das ligações entre o átomo de nitrogênio e os átomos de boro adjacentes são 1,51 Å, 1,51 Å e 1,55 Å. Em contrapartida, para o defeito B_F , os comprimentos das ligações entre o átomo de boro e os átomos de nitrogênio vizinhos são 1,46 Å, 1,46 Å e 1,52 Å. Logo, pode-se inferir que o defeito B_F induz uma deformação estrutural mais significativa e, por consequência, tem um custo energético mais alto.

Analisando agora a estabilidade energética para as monocamadas tipo *boat*, é importante notar que o valor negativo obtido para $\Delta E/N_t$ (veja a Tabela 3.1) indica que a criação de tais defeitos consiste num processo exotérmico. Comparando os resultados para defeitos de antissítio, N_B são os mais estáveis para ambiente rico em N. Por outro lado, os antissítios B_N apresentam a menor energia de formação para meio rico em B. No caso de impurezas de C substitucional, C_B é o defeito mais estável para ambiente rico em N, enquanto C_N é o mais provável para meio rico em B. Entre os antissítios acima mencionados, B_N para ambiente rico em B é o mais estável. Similarmente, entre as impurezas de C substitucional, os defeitos C_N para meio rico em B apresentam uma probabilidade

de formação mais alta. Este último resultado pode estar associado às similaridades dos ângulos de ligação com o ângulo sp^3 do carbono, como mencionado anteriormente. Os resultados também indicam que a formação das folhas incluindo defeitos B_F são energeticamente mais favoráveis que aquelas incorporando defeitos N_F .

A estabilidade mecânica de todas as monocamadas pode ser confirmada pela análise da relação de dispersão de fônons calculados pelo SIESTA usando o método *frozen* [145]. É bem conhecido, da literatura, que a ausência de frequências imaginárias na relação de dispersão de fônons de um sistema é uma indicação de que este deve ser dinamicamente estável [146]. Então, considerando a discussão acima, as Figuras 3.2a–b mostram os espectros de frequências de fônons das monocamadas de difluór-BN nas configurações do tipo *chair* e *boat*, respectivamente. É possível observar que ambas quiralidades apresentam frequências reais e positivas, que significa que tais estruturas são dinamicamente estáveis, ou seja, mecanicamente estáveis. Ademais, é importante enfatizar que todas as folhas com defeito investigadas apresentam notável estabilidade.

Figura 3.2 Relação de dispersão de fônons das folhas de difluór-BN (a) tipo *chair* e (b) tipo *boat*.

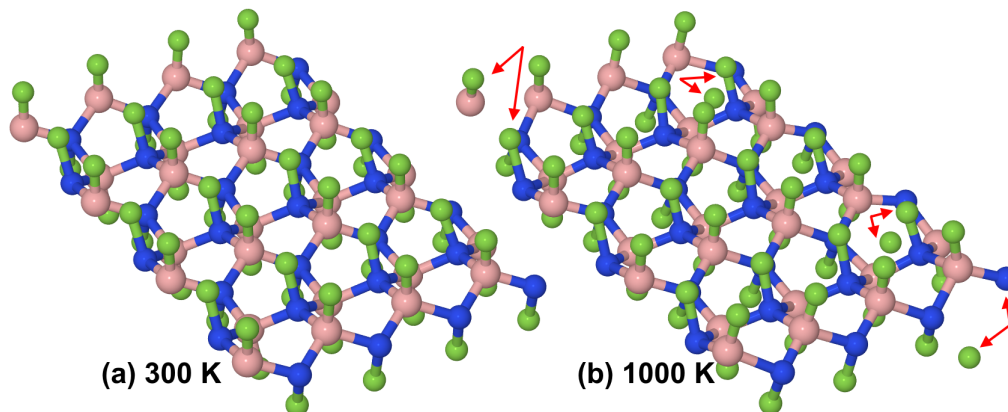


Fonte: autoria própria.

A partir de simulações de dinâmica molecular *ab initio* (*Ab Initio Molecular Dynamics* – AIMD) feitas usando o código SIESTA, investigou-se a estabilidade térmica estrutural no intervalo de 300 K a 1000 K. Este método já foi aplicado com sucesso para estudar a estabilidade térmica de muitos materiais [147, 148]. As simulações foram feitas usando um passo de 1 fs no *ensemble* NPT, ou seja, número constante de partículas (N), pressão (P) e temperatura (T), com um termostato de Nose–Hoover controlando a temperatura e um barostato de Parrinello–Rahman controlando as componentes de pressão do plano. Em tais simulações, as estruturas fluoradas foram evoluídas por 2 ps. Os cálculos para $T = 300$ K demonstraram que nenhuma ligação foi quebrada durante a simulação da dinâmica, como mostrado na Figura 3.3a, sugerindo que as folhas BNF_2 são estáveis à temperatura ambiente. Todavia, para $T = 1000$ K, conforme ilustrado na Figura 3.3b,

pode-se ver que várias ligações foram quebradas, em geral ligações N–F e apenas algumas ligações de outros tipos. Este resultado demonstra que a 1000 K pode ocorrer a dessorção do flúor e a deterioração da folha fluorada.

Figura 3.3 Estruturas BNF₂ resultantes obtidas usando simulações de dinâmica molecular *ab initio* para (a) T = 300 K e (b) T = 1000 K. As setas vermelhas indicam as ligações quebradas.



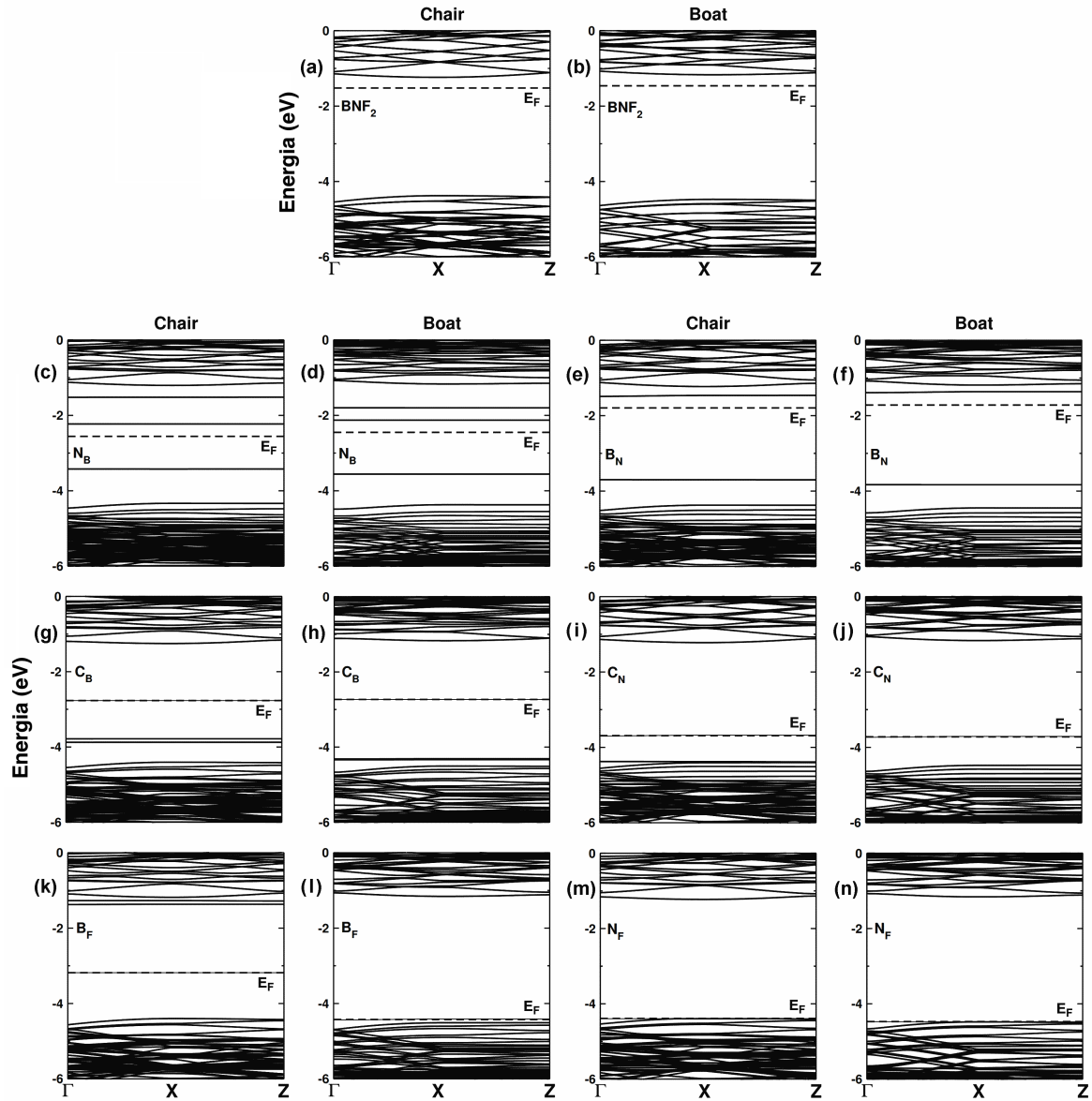
Fonte: autoria própria.

3.2 Propriedades Eletrônicas

As estruturas de bandas calculadas para todas as monocamadas de BN fluoradas são mostradas na Figura 3.4. Pode-se observar que as folhas BNF₂ tipo *chair* e tipo *boat* exibem um comportamento de semicondutor de gap largo com um gap de banda direto de aproximadamente 3,14 eV e 3,31 eV, respectivamente. Apesar disso, estes valores são muito menores que o obtido para uma monocamada de BN pura, que é da ordem de 4,26 eV. Tal comportamento das estruturas BNF₂ está associado com a redistribuição dos elétrons p_z dos átomos de N, que são espacialmente rearranjados para formar ligações químicas com os átomos de F. Em outras palavras, este rearranjo induz a formação de estados deslocalizados que, por sua vez, levam à redução do gap de banda. No entanto, a introdução de um antissítio ou uma impureza de carbono induz modificações significantes na estrutura de bandas, aproximando-a do comportamento eletrônico típico de um semicondutor dopado. Além disso, tais estruturas, juntamente com as folhas B_F, apresentam redução significativa da função trabalho.

Para o antissítio N_B, o sistema apresenta um excesso de dois elétrons e três novos níveis de energia, conhecidos também como níveis ou estados de defeito, emergem na região do gap de banda. Tais estados eletrônicos podem estar associados a orbitais p do átomo de N substitucional, seus primeiros vizinhos e aos átomos de F ligados a eles. Estas contribuições são indicadas pela densidade local de estados (*Local Density Of States* – LDOS), ilustrada nas Figuras 3.5a–b, que correspondem aos estados eletrônicos na região do gap localizados acima e abaixo do nível de Fermi, respectivamente. Devemos destacar

Figura 3.4 Estruturas de bandas calculadas para monocamadas de BN fluoradas, como segue: (a–b) Monocamadas BNF_2 ; (c–d) Estruturas incorporando defeitos N_B e (e–f) B_N ; (g–h) Estruturas incluindo impurezas substitucionais C_B e (i–j) C_N ; (k–l) Folhas que apresentam uma vacância de F formando defeitos B_F e (m–n) N_F . As configurações tipo *chair* e tipo *boat* são indicadas no topo de cada coluna. As linhas pontilhadas, rotuladas como E_F , designam a correspondente energia do nível de Fermi. Note que em várias situações pode-se encontrar um estado de energia localizado muito próximo a E_F ou que o cruza.



Fonte: autoria própria.

também que, de acordo com as Figuras 3.5e–f, os átomos de F ligados às impurezas de carbono ou seus primeiros vizinhos contribuem da mesma maneira, isto é, por meio de seus orbitais p. Um comportamento similar pode ser observado para as estruturas que apresentam vacância de um átomo de F sobre um sítio de B ou N. Por estas razões, de agora em diante, a descrição da LDOS se referirá às outras contribuições na vizinhança do carbono substitucional, antissítio ou dos defeitos B_F e N_F . Para o antissítio B_N , o sistema exibe uma deficiência de dois elétrons e apenas dois níveis de energia são introduzidos no

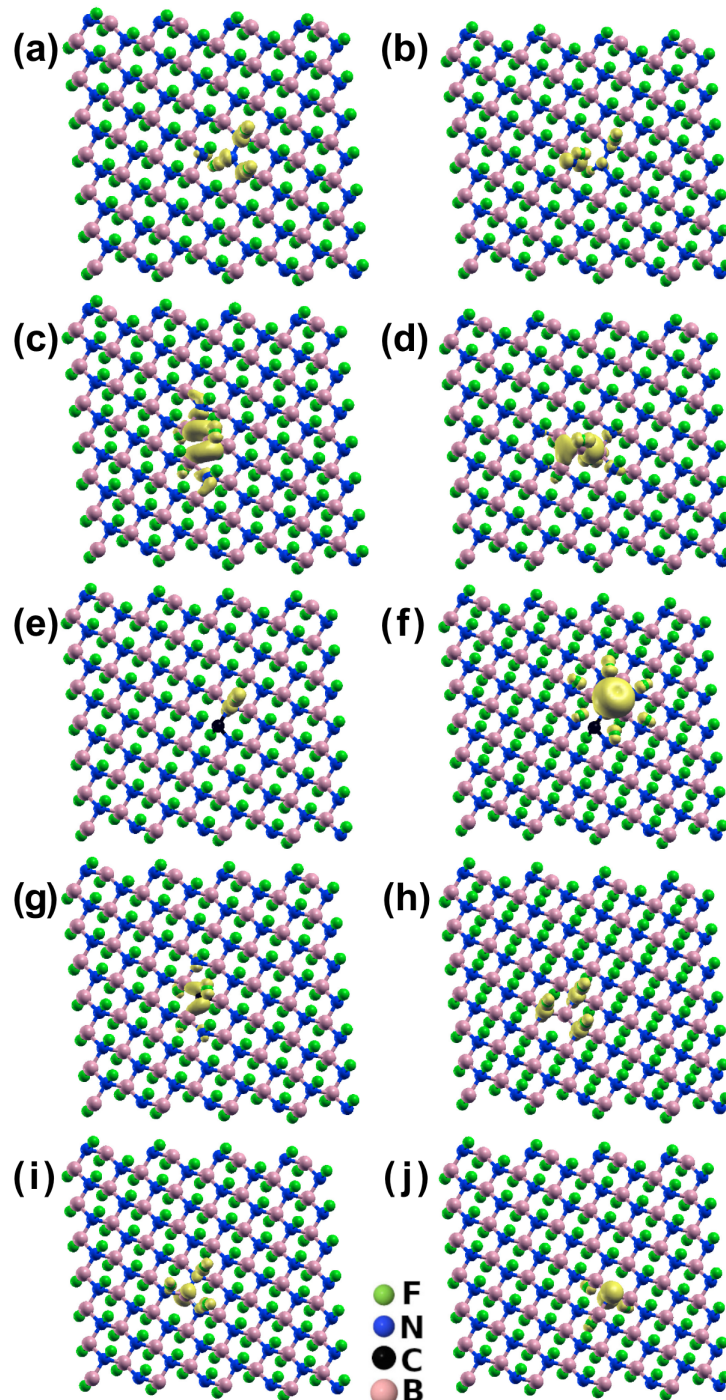
gap de banda. A LDOS associada ao nível de defeito próximo do mínimo da banda de condução (*Conduction-Band Minimum* – CBM) é mostrada na Figura 3.5c, enquanto que àquela correspondente ao estado eletrônico abaixo do nível de Fermi é ilustrada na Figura 3.5d. Neste caso, a interpretação é um pouco mais complexa. Apesar do fato que tais estados eletrônicos estão basicamente associados às ligações B–B, contribuição adicional pode originar-se da vizinhança do defeito substitucional de B, atribuídas às ligações B–N e aos orbitais p do nitrogênio.

A incorporação de um átomo de carbono substituindo um boro, formando um defeito C_B , introduz um elétron adicional e, assim como o antissítio N_B , três estados de energia são criados no gap de banda. A Figura 3.5e ilustra a LDOS que corresponde ao estado de defeito coincidente com o nível de Fermi (veja as Figuras 3.4g–h). Este estado eletrônico é essencialmente atribuído ao orbital p de um único átomo de N primeiro vizinho. A Figura 3.5f mostra a LDOS correspondente aos dois níveis de impureza que estão localizados próximo do máximo da banda de valência (*Valence-Band Maximum* – VBM). A densidade eletrônica mais alta corresponde ao átomo de F que está ligado a um único nitrogênio na vizinhança. Por outro lado, o átomo de C substitucional ocupando um sítio de N, formando um defeito C_N , leva à deficiência de um elétron e introduz um estado eletrônico que cruza o nível de Fermi, conforme ilustrado nas Figuras 3.4i–j. Além disso, a LDOS mostrada na Figura 3.5g indica que este estado de energia está basicamente relacionado às ligações C–B na vizinhança do defeito. Uma vacância de flúor, que forma os defeitos B_F e N_F , deixa o sistema com ausência de sete elétrons e, também, novos níveis de energia são introduzidos entre CBM e VBM. Conforme indicado pela LDOS da Figura 3.5h, para defeitos B_F , os níveis próximos ao CBM (veja a Figura 3.4k) podem estar relacionados aos orbitais p dos átomos de N localizados na vizinhança do defeito. Um comportamento ligeiramente diferente, que indica uma contribuição significativa do sítio B_F , pode ser observada na Figura 3.5i, que representa a LDOS associada ao estado eletrônico que cruza o nível de Fermi. A presença de um defeito N_F induz o surgimento de apenas um nível no gap de energia, localizado muito próximo ao VBM. A análise da LDOS correspondente, mostrada na Figura 3.5j, indica que tal estado localizado pode estar principalmente relacionado à formação de um par isolado, associado à ausência da decoração de F num sítio de N, o qual compartilha três elétrons com os átomos de B vizinhos.

As propriedades magnéticas das estruturas também foram analisadas, por meio da determinação do momento magnético total, para todas as monocamadas. Encontrou-se que as folhas de diflúor-BN sem defeito não mostram magnetização espontânea, que é um resultado similar àquele obtido para folhas de BN hidrogenadas sem defeito. Este resultado se mantém para as estruturas que incorporam um antissítio. Todavia, magnetização espontânea é obtida quando um defeito substitucional de C é introduzido, ou até mesmo quando um átomo de F é removido. Tais monocamadas apresentam um desbalanço de

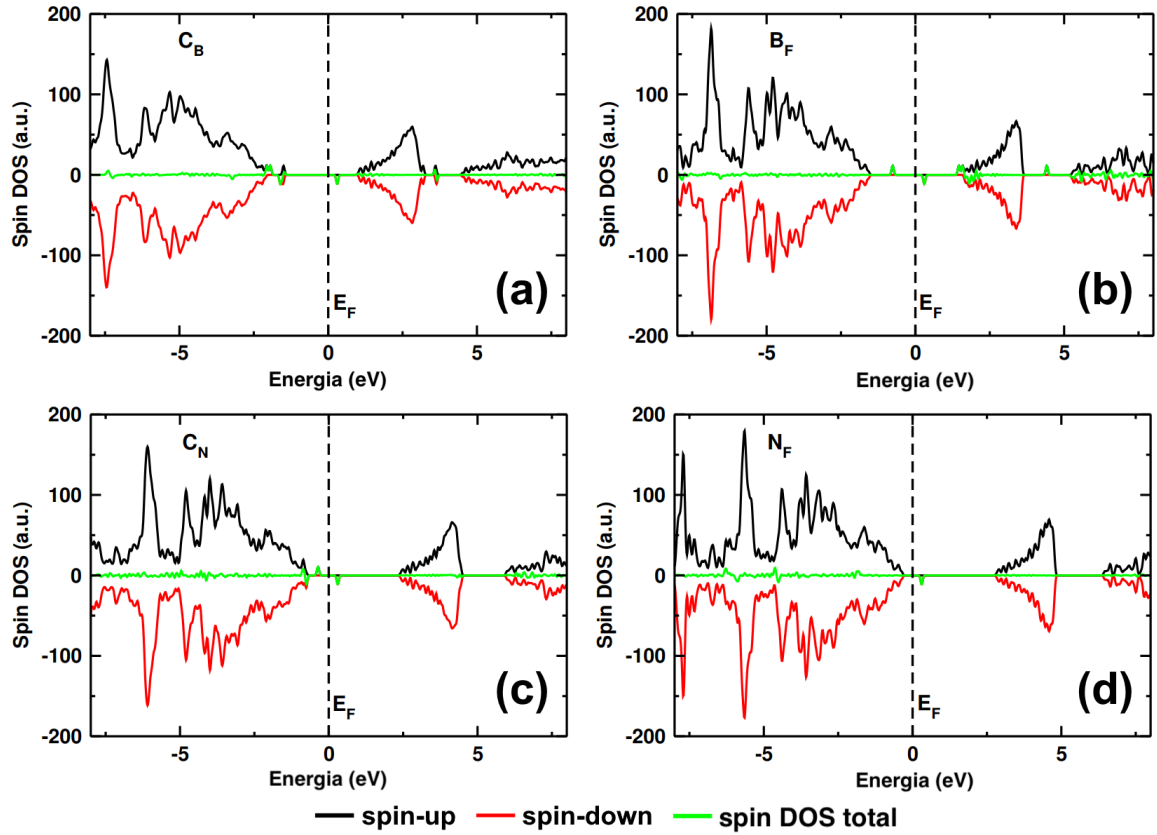
spin devido a uma distribuição de spin assimétrica, entre estados *up* e *down*, como indicado pela densidade de estados de polarização de spin calculada (spin-DOS) ilustrada na Figura 3.6. Portanto, estes sistemas exibem uma polarização de spin líquida com um momento magnético de $1 \mu_B$. Adicionalmente, o cálculo da densidade eletrônica líquida, obtida pela diferença entre as densidades eletrônicas de spin *up* e spin *down*, fornece resultados similares àqueles mostrados nas Figuras 3.5e, 3.5g, 3.5i e 3.5j, indicando que a polarização de spin pode estar associada aos estados eletrônicos que cruzam o nível de Fermi.

Figura 3.5 Densidade local de estados (LDOS) obtida para folhas de BN fluoradas tipo *chair*, como segue: (a) LDOS associada à estrutura N_B correspondente ao estado eletrônico na região do gap localizado acima do nível de Fermi; (b) LDOS associada à folha N_B correspondente ao estado eletrônico na região do gap localizado abaixo do nível de Fermi; (c) LDOS associada ao nível de defeito localizado próximo do mínimo da banda de condução (CBM) para a estrutura B_N ; (d) LDOS associada ao nível de defeito localizado abaixo do nível de Fermi para a estrutura B_N ; (e) LDOS associada à folha C_B correspondente ao estado de defeito coincidente com o nível de Fermi; (f) LDOS associada à folha C_B correspondente aos dois níveis de impureza que estão localizados próximos do máximo da banda de valência (VBM); (g) LDOS associada ao estado eletrônico que cruza o nível de Fermi para a estrutura C_N ; (h) LDOS associada à folha B_F correspondente aos níveis de energia próximos do CBM; (i) LDOS para a folha B_F correspondente ao estado de energia que cruza o nível de Fermi; (j) LDOS associada à folha N_F correspondente ao estado de energia próximo do VBM.



Fonte: autoria própria.

Figura 3.6 Densidade de estados calculada para estruturas de BN fluoradas tipo *chair* incluindo os seguintes defeitos pontuais: (a) C_B , (b) B_F , (c) C_N e (d) N_F .



Fonte: autoria própria.

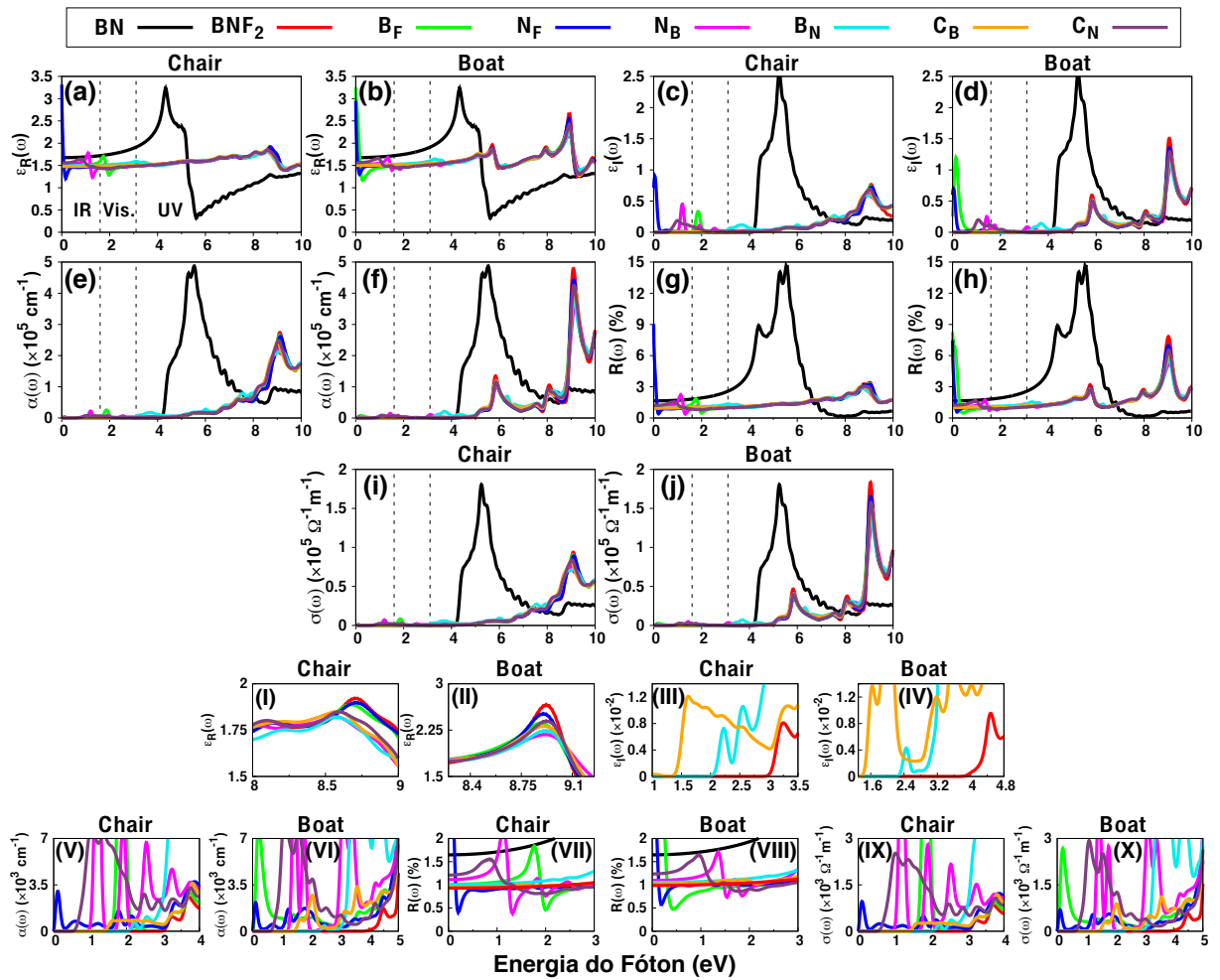
3.3 Propriedades Óticas

O cálculo das propriedades óticas de todas as monocamadas de BN fluoradas foi feito com base no formalismo discutido na seção 1.3. As quantidades investigadas foram: partes real e imaginária da função dielétrica complexa, $\varepsilon(\omega)$; o coeficiente de absorção, $\alpha(\omega)$; a reflectividade, $R(\omega)$; e a parte real da condutividade ótica complexa, $\sigma(\omega)$, dadas pelas equações (1.150)-(1.151), (1.95), (1.96) e (1.126), respectivamente. É importante ressaltar que discutiremos apenas os resultados para o caso do vetor de polarização $\mathbf{e}$ perpendicular ao plano das nanoestruturas, ou seja, a incidência da luz é na direção Y. Além disso, apenas para fins comparativos, analisaremos os resultados para uma monocamada de BN pura.

A Figura 3.7 mostra os espectros no intervalo 0–10 eV das propriedades óticas mencionadas acima, para a folha de BN pura bem como para as monocamadas de BN fluoradas tipo *chair* e tipo *boat*. O comportamento em intervalos específicos das regiões de baixa e alta energia também é indicado, conforme ilustrado pelos painéis I–X. Em geral, as propriedades da folha de BN pura mudam significativamente quando a mesma é completamente fluorada, enquanto que as principais modificações nas propriedades das

monocamadas BNF_2 , quando um defeito é introduzido, estão nas regiões do infravermelho (*Infrared* – IR) e visível (Vis.) do espectro eletromagnético. De fato, como pode ser observado na Figura 3.7, para ambas configurações, tais estruturas apresentam espectros óticos bastante similares na região do ultravioleta (UV).

Figura 3.7 Propriedades óticas calculadas para monocamadas de BN pura e fluoradas, como segue: (a–b) parte real e (c–d) parte imaginária da função dielétrica complexa; (e–f) coeficiente de absorção; (g–h) reflectividade e (i–j) parte real da condutividade ótica. Painéis: (I–II) mostra as ligeiras modificações na intensidade e posição do pico máximo de $\varepsilon_R(\omega)$, na região UV, para as folhas de BN fluoradas; (III–IV) indica o espectro de $\varepsilon_I(\omega)$, na região de baixa energia, para as folhas BNF_2 , C_B e C_N ; (V–VI), (VII–VIII) e (IX–X) ilustram os espectros de $\alpha(\omega)$, $R(\omega)$ e $\sigma(\omega)$, na região de baixa energia, respectivamente. As configurações tipo *chair* e tipo *boat* são indicadas no topo de cada coluna. As regiões do infravermelho (IR), ultravioleta (UV) e visível (Vis.), delimitadas pelas linhas pontilhadas verticais, também são ilustradas.



Fonte: autoria própria.

Na Figura 3.7a é mostrada a parte real da função dielétrica complexa, $\varepsilon_R(\omega)$, para a configuração tipo *chair*. Como pode ser visto, o pico máximo, para a folha de BN pura, ocorre em aproximadamente 4,35 eV, na região do UV. No entanto, um deslocamento significativo para uma energia maior juntamente com uma redução na intensidade de tal pico é observada quando a folha de BN é completamente fluorada. De fato, o pico máximo para a monocamada BNF_2 está localizada em torno de 8,72 eV (veja o painel I). Por outro lado, a introdução de defeitos pontuais na nanofolha BNF_2 modifica ligeiramente a intensidade

e localização de seu pico máximo, como ilustrado no painel I. No que diz respeito ao valor mínimo de $\varepsilon_R(\omega)$, para estas estruturas, um deslocamento similar àquele para a região do UV é também observado. Além disso, existe uma queda aparente na amplitude da parte real do espectro em 0,16, 1,97 e 1,29 eV, que correspondem às monocamadas fluoradas incluindo um defeito N_F , B_F ou N_B , respectivamente, enquanto um pequeno pico em 0,84 eV emerge quando um defeito C_N está presente. A Figura 3.7b mostra o plot da parte real de $\varepsilon(\omega)$ para as folhas tipo *boat*. É possível verificar que estas estruturas apresentam um comportamento similar àquele correspondente à configuração do tipo *chair*. Todavia, seus picos máximos são mais nítidos e têm magnitudes maiores (veja o painel II).

As constantes dielétricas estáticas calculadas, $\varepsilon_r \equiv \varepsilon_R(0)$, para monocamadas de BN pura e fluoradas, para as configurações *chair* e *boat*, estão listadas na Tabela 3.2. É bem conhecido, da literatura, que ε_r está relacionado à polarizabilidade elétrica por meio da lei de Clausius-Mossotti [149]. Em geral a polarizabilidade aumenta com ε_r . De acordo com a Tabela 3.2, a completa fluoreção diminui a polarizabilidade das folhas de BN. Em contraste, a introdução de um antissítio, impureza de carbono substitucional ou vacância de um átomo de F nas monocamadas BNF_2 aumenta sua polarizabilidade. Os resultados mostram também que os maiores valores de ε_r correspondem às monocamadas incluindo um defeito N_F ou B_F , com quiralidades do tipo *chair* e *boat*, respectivamente.

Tabela 3.2 Constantes dielétricas estáticas calculadas, $\varepsilon_r \equiv \varepsilon_R(0)$, para as monocamadas de BN pura e fluoradas, para as configurações tipo *chair* e tipo *boat*.

Quiralidade da monocamada	Estrutura da monocamada	ε_r
—	BN	1,68
Chair	BNF_2	1,47
Chair	B_F	1,50
Chair	N_F	3,32
Chair	N_B	1,53
Chair	B_N	1,50
Chair	C_B	1,48
Chair	C_N	1,55
Boat	BNF_2	1,49
Boat	B_F	3,25
Boat	N_F	2,95
Boat	N_B	1,52
Boat	B_N	1,51
Boat	C_B	1,50
Boat	C_N	1,56

Fonte: autoria própria.

Na Figura 3.7c é apresentada a parte imaginária da função dielétrica complexa, $\varepsilon_I(\omega)$, para a quiralidade tipo *chair*. Devemos lembrar, sobretudo, que esta quantidade descreve as transições eletrônicas as quais ocorrem de estados da banda de valência para a banda de condução, induzidas pela excitação ótica. Quando comparado à folha de BN,

onde o primeiro pico ocorre em 4,5 eV, pode-se verificar que após a fluoração completa, resultando na monocamada BNF_2 , um deslocamento para o vermelho em tal pico é observado. Um efeito similar é obtido quando um antissítio N_B ou B_N é introduzido na folha BNF_2 . O primeiro pico nestas estruturas é ilustrado no painel III. O deslocamento em tal pico já era esperado e está relacionado ao decrescimento nos gaps de banda eletrônico e ótico correspondentes, conforme mostra a Tabela 3.3. A razão é que a fluoração faz o VBM e CBM aproximarem-se um do outro, enquanto os antissítios introduzem estados na região do gap próximos do nível de Fermi, conforme discutido na seção 3.2, onde tal comportamento pode ser também observado nos plots da densidade de estados projetada (*Projected Density of States* – PDOS) das Figuras 3.8a, 3.8b, 3.8d e 3.8f, respectivamente. É importante ressaltarmos que os resultados para o gap de banda ótico foram obtidos a partir do coeficiente de absorção calculado, usando o método gráfico de Tauc [150], tal como ilustrado para a folha de BN e para a monocamada BNF_2 tipo *chair* nas Figuras 3.9a e 3.9b, respectivamente. A partir da Figura 3.7c e do painel III, pode-se observar que

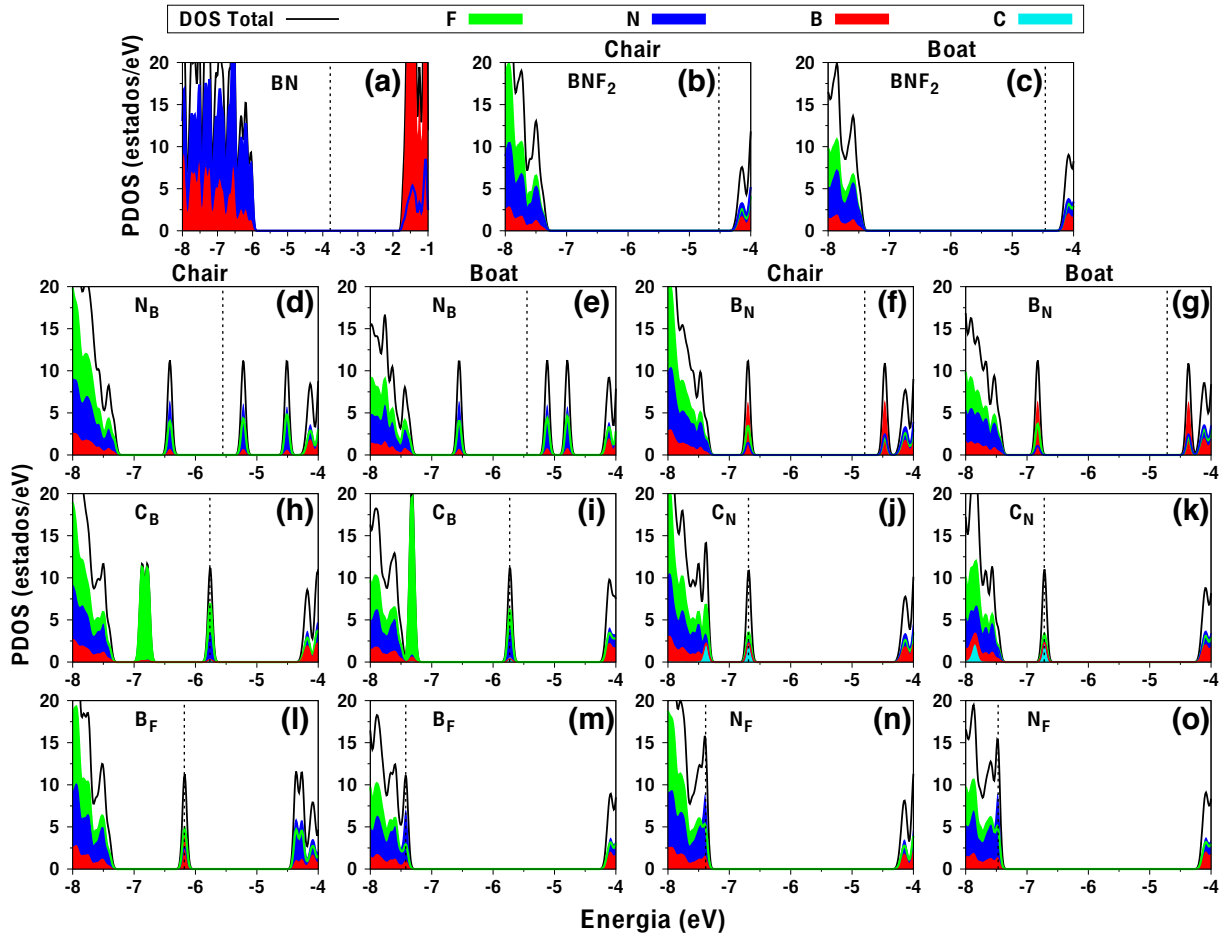
Tabela 3.3 Gap de banda eletrônico (E_gap) e ótico (E_opt) para as nanofolhas de BN, BNF_2 e para as monocamadas de BN fluoradas incluindo um antissítio B_N ou N_B , para as configurações tipo *chair* e tipo *boat*.

Quiralidade da monocamada	Estrutura da monocamada	E_gap (eV)	E_opt (eV)
—	BN	4,26	4,31
Chair	BNF_2	3,14	3,10
Chair	N_B	1,19	1,11
Chair	B_N	2,21	2,13
Boat	BNF_2	3,31	4,33
Boat	N_B	1,43	1,34
Boat	B_N	2,44	2,36

Fonte: autoria própria.

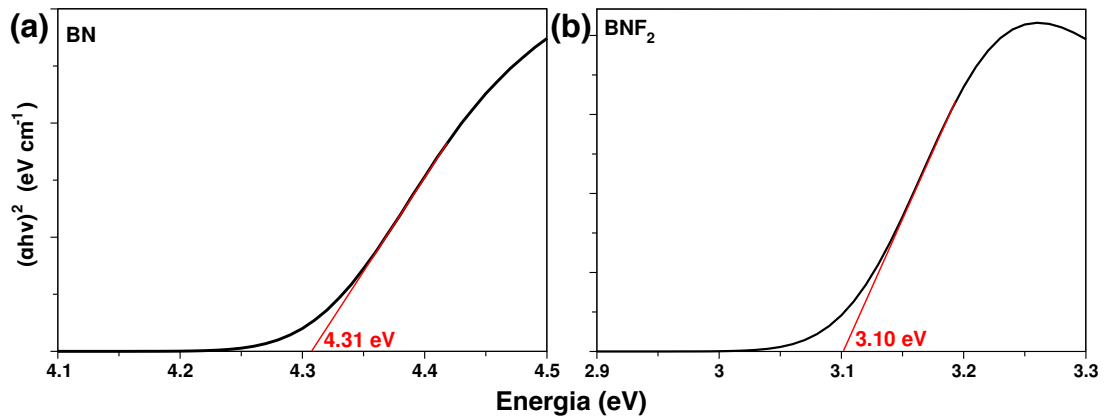
o primeiro pico para a monocamada BNF_2 está localizado próximo de 3,2 eV, enquanto que para a nanofolha incluindo um defeito B_N ou N_B , este ocorre em 2,2 e 1,2 eV, respectivamente. Uma vez que o primeiro pico corresponde à transição eletrônica mais baixa (*Lowest Electronic Transition* – LET), acessível via absorção de um único fóton [151], para entender a origem de tal transição é necessário analisar a PDOS na Figura 3.8. Então, de acordo com a Figura 3.8a, a LET na folha de BN ocorre, essencialmente, de orbitais 2p do N para 2p do B. Por outro lado, a partir da Figura 3.8b, na monocamada BNF_2 , esta transição ocorre de orbitais 2p do F para 2p do N. No caso das nanofolhas incluindo um antissítio N_B , a LET acontece entre estados 2p do N (Figura 3.8d), enquanto para aquelas com um antissítio B_N , a transição correspondente é entre estados 2p do B (Figura 3.8f).

Figura 3.8 Densidade de estados projetada (PDOS), com contribuição atômica, para monocamadas de BN pura e fluoradas, como segue: (a) Folha de BN; (b–c) Monocamadas BNF_2 ; (d–e) Estruturas incorporando antissítios N_B e (f–g) B_N ; (h–i) Estruturas incluindo impurezas substitucionais C_B e (j–k) C_N ; (l–m) Monocamadas que apresentam uma vacância de flúor sobre um átomo de B (defeito B_F) e (n–o) sobre um átomo de N (defeito N_F). As configurações tipo *chair* e tipo *boat* são indicadas no topo de cada coluna. As linhas pontilhadas indicam a correspondente energia do nível de Fermi.



Fonte: autoria própria.

Figura 3.9 Gráfico de Tauc para (a) folha de BN pura e (b) monocamada BNF_2 na configuração tipo *chair*. O valor de energia onde a tangente à região linear da curva intercepta o eixo das energias corresponde ao gap de banda ótico.



Fonte: autoria própria.

A inclusão de uma impureza de C bem como a remoção de um átomo de F também causam um deslocamento para o vermelho no primeiro pico, relativo àquele correspondente à monocamada BNF_2 . De fato, a Figura 3.7c mostra que quando os defeitos C_B , C_N , B_F e N_F estão presentes, o primeiro pico na nanofolha correspondente está localizado em aproximadamente 1,60 (veja o painel III), 1,00, 1,85 e 0,05 eV, respectivamente. Ademais, um comportamento metálico é observado o qual emerge devido aos níveis de defeito que cruzam a energia de Fermi induzidos pelos defeitos C_B (Figura 3.8h), C_N (Figura 3.8j) e B_F (Figura 3.8l), bem como, devido ao deslocamento do nível de Fermi para dentro da banda de valência quando um defeito N_F está presente (veja a Figura 3.8n). Este fato, no entanto, causa algumas dificuldades de interpretação para estas monocamadas. Portanto, para lidar com isto, é necessário investigar os resultados obtidos por cálculos de spin polarizado. Neste caso, os níveis de defeito introduzidos por C_B , C_N e B_F dividem-se em estados de spin *up* e spin *down*, como ilustrado pela PDOS de spin polarizado nas Figuras 3.10a, 3.10c e 3.10e, respectivamente. Por outro lado, um estado de spin *down* separa-se da banda de condução e move-se para a região de energia mais baixa, para a estrutura com um defeito N_F (veja a Figura 3.10g). Ambos canais de spin apresentam um gap de banda e os valores calculados estão listados na Tabela 3.4.

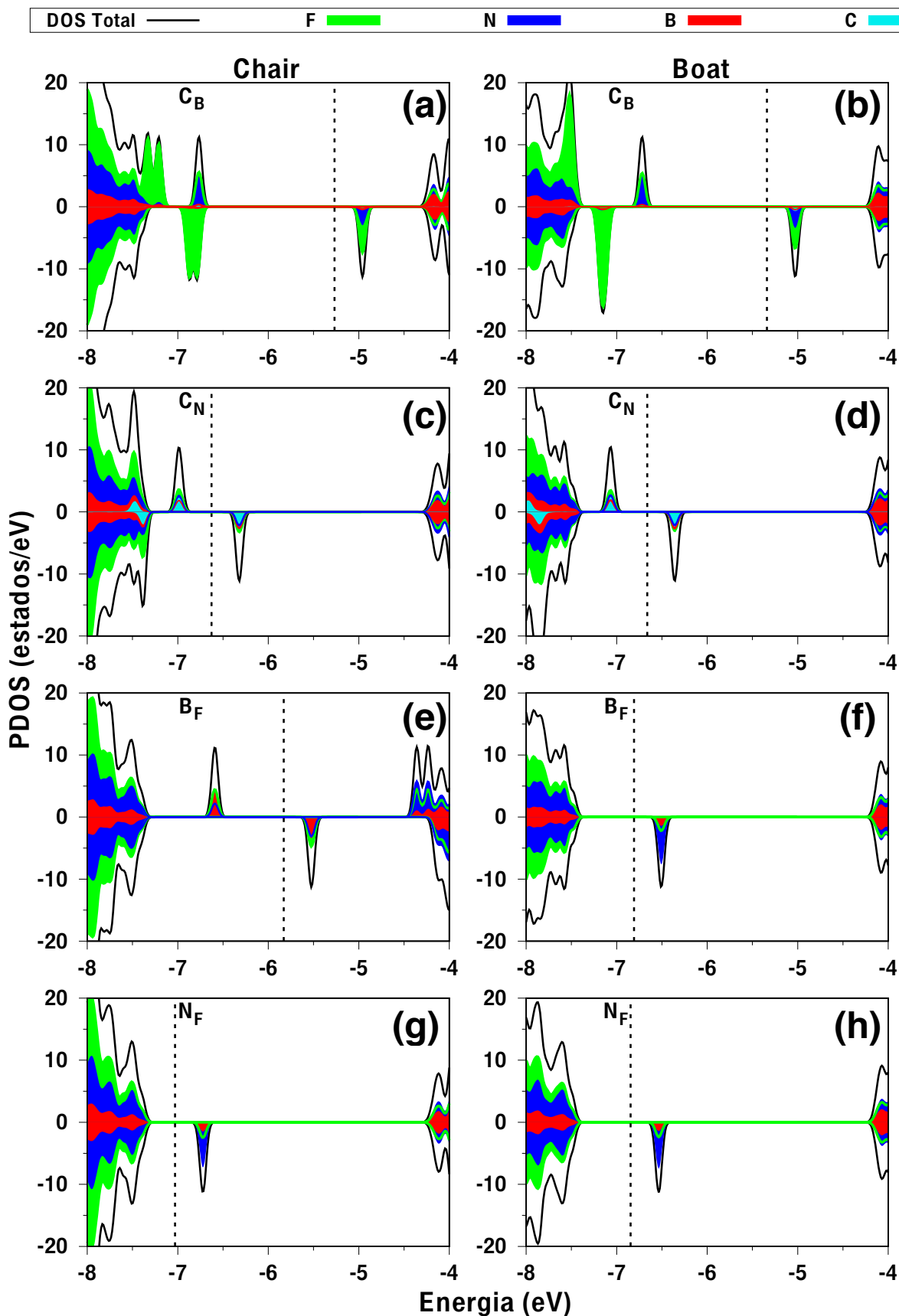
Tabela 3.4 Gap de banda eletrônico (E_gap) e ótico (E_opt) para os estados de spin *up* e spin *down* das monocamadas de BN incluindo um defeito C_B , C_N , B_F ou N_F , para configurações tipo *chair* e tipo *boat*.

Quiralidade da monocamada	Estrutura da monocamada	E_gap (eV)		E_opt (eV)	
		Spin-up	Spin-down	Spin-up	Spin-down
Chair	C_B	2,52	1,82	2,49	1,73
Chair	C_N	2,75	1,05	2,71	1,19
Chair	B_F	2,22	1,86	2,14	1,81
Chair	N_F	3,18	0,66	3,14	0,93
Boat	C_B	2,55	2,09	2,52	2,01
Boat	C_N	2,88	1,10	2,84	1,28
Boat	B_F	3,32	0,97	3,60	1,07
Boat	N_F	3,34	0,94	3,58	0,92

Fonte: autoria própria.

Os resultados da Tabela 3.4 mostram que os menores valores do gap de banda correspondem aos estados de spin *down*, portanto, isto sugere que a LET, para as monocamadas fluoradas incluindo os defeitos pontuais típicos mencionados acima, é devido ao canal de spin *down*. Isto significa que a transição que origina o primeiro pico no espectro de $\epsilon_1(\omega)$ (Figura 3.7c) deve ocorrer entre orbitais 2p do F nas nanofolhas incluindo o defeito C_B , C_N ou B_F , como pode ser visto nas Figuras 3.10a, 3.10c e 3.10e, respectivamente, enquanto na monocamada com um defeito N_F , tal transição deve ocorrer de orbitais 2p do F para 2p do N (Figura 3.10g).

Figura 3.10 Densidade de estados projetada (PDOS), com contribuição atômica, obtida por cálculos de spin polarizado para as monocamadas de BN fluoradas incluindo um átomo de C substitucional ou uma vacância de F, como segue: (a–b) Monocamadas incorporando impurezas C_B e (c–d) C_N ; (e–f) Estruturas que apresentam uma vacância de F sobre um átomo de B (defeito B_F) e (g–h) sobre um átomo de N (defeito N_F). As configurações tipo *chair* e tipo *boat* estão indicadas no topo de cada coluna. As linhas pontilhadas indicam a correspondente energia do nível de Fermi.



Fonte: autoria própria.

Na Figura 3.7d é apresentada a parte imaginária da função dielétrica complexa para a quiralidade tipo *boat*. Pode-se observar (veja também o painel IV) que o primeiro pico para as monocamadas BNF_2 , N_B , B_N , C_B , C_N , B_F e N_F está localizado em torno de 4,48, 1,43, 2,45, 1,63, 1,08, 0,14 e 0,04 eV, respectivamente. Tendências similares àquelas correspondentes à configuração tipo *chair* são obtidas no que diz respeito ao decrescimento do gap de banda (veja a Tabela 3.3) e a natureza da LET para as nanofolhas BNF_2 (Figura 3.8c), N_B (Figura 3.8e) e B_N (Figura 3.8g). Além disso, comportamento metálico análogo é observado para as folhas C_B (Figura 3.8i), C_N (Figura 3.8k), B_F (Figura 3.8m) e N_F (Figura 3.8o), cuja natureza é similar aquela da quiralidade tipo *chair*, exceto a monocamada B_F , cujo caráter metálico, agora, vem do nível de Fermi cruzando um estado eletrônico na banda de valência. Portanto, deve-se analisar os resultados para os cálculos de spin polarizado. Novamente, a LET, que corresponde ao primeiro pico em $\varepsilon_1(\omega)$, é devido ao canal de spin *down* (veja a Tabela 3.4) e, além disso, esta deve ocorrer entre orbitais 2p do F para as monocamadas C_B (Figura 3.10b) e C_N (Figura 3.10d), bem como de estados 2p do F para 2p do N no caso das nanofolhas B_F (Figura 3.10f) e N_F (Figura 3.10h).

A Figura 3.7e ilustra o coeficiente de absorção, $\alpha(\omega)$, para a configuração tipo *chair*. Este parâmetro descreve a atenuação, por unidade de distância, na intensidade da luz enquanto esta propaga-se através de um material, conforme expresso na equação (1.80). Assim, esta é uma quantidade importante para estimar a absorção ótica de um nanomaterial. Como pode ser visto, a folha de BN pura absorve apenas na região do UV, que significa que nas regiões do IR e visível, nomeadamente, a luz pode passar facilmente através deste material. Este resultado já era esperado e está de acordo com estudos teóricos e experimentais anteriores [152, 153]. Tal comportamento permanece mesmo sob fluoração completa. De fato, a monocamada BNF_2 absorve apenas energias de fótons acima de 3,1 eV (veja o painel V). Por outro lado, como mostra o painel V, a introdução de defeitos pontuais induz vários picos de absorção, em baixas energias, os quais estão associados às transições eletrônicas entre os níveis de energia dentro do gap de banda da monocamada BNF_2 com defeito. Como pode-se ver pelo painel V, entre as monocamadas com uma vacância de F, aquela correspondente a um defeito N_F absorve em todas as regiões do IR e visível, enquanto que a nanofolha incluindo um defeito B_F só começa a absorver na região do visível. No que diz respeito às monocamadas incorporado um antissítio ou uma impureza de carbono substitucional, os defeitos N_B e C_N causam absorção ótica em toda a faixa de luz visível e também numa pequena região do IR. Em contraste, os defeitos B_N e C_B induzem absorção somente para energias acima de 2,1 e 1,5 eV, respectivamente. Ainda da Figura 3.7e, pode-se observar que, em energias mais altas, a dispersão ótica torna-se mais forte acima de 4,5 eV na folha de BN pura, enquanto nas monocamadas de BN fluoradas, isto é observado acima de 5,0 eV. Além disso, na primeira, a absorção ótica alcança seu valor máximo em torno de 5,54 eV, enquanto nas

últimas, tal absorção máxima ocorre na faixa de energia 8–10 eV. A forte dispersão acima mencionada é uma consequência das várias transições óticas entre os mesmos estados que contribuem para as LETs.

A Figura 3.7f ilustra o coeficiente de absorção para as monocamadas tipo *boat*. O comportamento é similar as suas contrapartidas do tipo *chair*, exceto para a nanofolha que apresenta um defeito B_F que, neste caso, em baixas energias, absorve luz incidente em todas as regiões do IR e visível, como indicado pelo painel VI. Ademais, para todas as estruturas fluoradas, o coeficiente de absorção mais alto reside no intervalo de energia 9–10 eV. Em geral, está claro a partir das Figuras 3.7e e 3.7f que nanofolhas tipo *chair* absorvem menos radiação UV que aquelas do tipo *boat* no intervalo de energia 5–10 eV.

A Figura 3.7g mostra as curvas de reflectividade, $R(\omega)$, para a quiralidade tipo *chair*. Pode-se observar que a reflectividade da folha de BN pura é menor que 3% (aproximadamente 1,65%) por toda a região espectral do IR. Entretanto, há um ligeiro aumento para 2,70% na região do visível, que significa que o material não irá refletir muito da luz visível incidente. Uma vez que nesta região praticamente não existe absorção ótica, pode-se inferir que a folha de BN tem uma alta transmissividade. Isto, por sua vez, está de acordo com o fato que este material é quase transparente [154]. A fluoração reduz ainda mais a reflectividade em ambas regiões do IR e visível. Realmente, a monocamada BNF_2 tem uma reflectividade de apenas 0,9% em tais regiões, conforme ilustrado pelo painel VII. Além disso, é também possível ver que o comportamento não muda muito quando um defeito B_N ou C_B é introduzido, cujas nanofolhas correspondentes refletem aproximadamente 1% da luz incidente naquelas regiões. Em contraste, a curva da reflectividade cai ligeiramente na região espectral do IR quando um defeito N_F , N_B ou C_N está presente, enquanto para a monocamada incluindo um defeito B_F , este comportamento é observado na região do visível, como mostra o painel VII. Tal queda na reflectividade pode estar associada com os picos de absorção induzidos pelos defeitos (veja o painel V). Na região do UV, para o intervalo de energia de aproximadamente 3,1–7 eV, a reflectividade de todas as monocamadas de BN fluoradas é muito menor que aquela de uma folha de BN pura. Além disso, uma vez que neste intervalo a absorção nas primeiras é também muito menor que na última, isto sugere que todas as nanofolhas fluoradas têm uma transmissividade maior que aquela da folha de BN. Esta tendência é invertida no intervalo de energia de 7–10 eV.

A Figura 3.7h mostra as curvas de reflectividade para a quiralidade tipo *boat*. Novamente, apenas a monocamada incluindo um defeito B_F apresenta um comportamento diferente comparado a sua contrapartida tipo *chair*. De fato, a queda na curva da reflectividade para tal nanofolha, agora, reside no intervalo IR, como ilustrado no painel VIII. Esta queda pode estar relacionada ao pico de absorção proeminente que emerge nesta região devido à vacância de F (veja o painel VI). Ademais, uma inspeção nas Figuras 3.7e, 3.7f, 3.7g e 3.7h mostra que monocamadas de BN fluoradas tipo *chair*, no intervalo

de aproximadamente 5–10 eV, absorvem e refletem menos que as estruturas tipo *boat*, o que nos permite inferir que a transmissividade nas primeiras é maior que nas últimas.

A Figura 3.7i apresenta a condutividade ótica, $\sigma(\omega)$, para a quiralidade tipo *chair*. É bem conhecido que esta quantidade descreve a condutividade elétrica devido à excitação ótica. Como pode ser visto, a condutividade da folha de BN pura começa com um gap em torno de 4,3 eV. No entanto, a fluoração reduz significativamente tal gap e isto também é observado quando um defeito pontual é introduzido na monocamada BNF_2 resultante. De fato, a nanofolha BNF_2 começa a conduzir em aproximadamente 3,1 eV, enquanto as monocamadas com defeito já o fazem nas regiões do IR e visível, conforme indicado no painel IX. Estes resultados, por sua vez, confirmam que a folha de BN é um isolante e, ainda, que as monocamadas BNF_2 , N_B e B_N são semicondutores, enquanto as nanofolhas B_F , N_F , C_B e C_N têm caráter metálico. Também é possível ver que, na região do UV, a condutividade da folha de BN torna-se mais forte para energias acima de 4,5 eV, enquanto nas monocamadas de BN fluoradas, isto é observado apenas para energias acima de 5 eV. Adicionalmente, no intervalo de 4–7 eV, a folha de BN pura conduz consideravelmente mais que as monocamadas de BN fluoradas. O oposto é observado no intervalo 7–10 eV.

A Figura 3.7j apresenta os resultados da condutividade ótica para a quiralidade tipo *boat*. Como esperado, a única monocamada com um comportamento bastante diferente em comparação com sua contrapartida tipo *chair*, na região de baixa energia, é aquela com um defeito B_F . Esta nanofolha já começa a conduzir para energias ligeiramente maiores que 0 eV, como ilustra o painel X. Por outro lado, na região espectral do UV, está evidente a partir das Figuras 3.7i e 3.7j que monocamadas tipo *boat* conduzem mais que aquelas do tipo *chair*. Todos estes resultados estão de acordo com aqueles para o coeficiente de absorção anteriormente discutidos, o que apenas corrobora o fato que $\sigma(\omega)$ e $\alpha(\omega)$ são, na realidade, diretamente proporcionais devido sua dependência com $\varepsilon_\text{I}(\omega)$.

Conclusões e Perspectivas

Nesta tese, as propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e óticas de monocamadas de BN fluoradas bem como o efeito de defeitos pontuais típicos, nomeadamente, antissítios, impurezas de C substitucional e vacância de um átomo de F, foram investigadas por meio de cálculos *ab initio* baseados na DFT. Considerou-se nanofolhas fluoradas nas configurações tipo *chair* e tipo *boat*.

No que diz respeito às propriedades estruturais, as folhas de difluor-BN (BNF_2) sem defeito, para ambas configurações, apresentam estabilidade energética, mecânica e térmica (à temperatura ambiente, ou seja, 300 K). Entre tais estruturas, nanofolhas tipo *chair* são mais estáveis, energeticamente, que as do tipo *boat*. Por outro lado, a formação das estruturas BNF_2 com defeitos de antissítios e impurezas de C substitucional depende do ambiente onde o processo de síntese ocorre, estando tal comportamento em pleno contraste com relação às monocamadas que apresentam vacância de um átomo de F. De fato, para nanofolhas incluindo um antissítio, num processo de síntese ocorrendo em um ambiente rico em N, os defeitos N_B são os que têm probabilidade de formação mais alta e, para ambiente rico em B, a formação dos defeitos B_N é mais provável. No caso das monocamadas incorporando uma impureza de C, os defeitos C_B são mais estáveis para ambiente rico em N, em contrapartida, num processo de síntese que ocorre num ambiente rico em B, os defeitos substitucionais C_N são os mais prováveis. Considerando-se as estruturas com vacância de um átomo de F, na configuração tipo *chair*, aquelas com um defeito N_F são as mais favoráveis energeticamente. Em contraste, na configuração tipo *boat*, as monocamadas incorporando um defeito B_F apresentam uma probabilidade mais alta de serem formadas.

Quanto às propriedades eletrônicas, nanofolhas BNF_2 sem defeito, em ambas quiralidades, apresentam comportamento do tipo semicondutor com um gap de banda direto menor que o do BN puro. Quando um antissítio é introduzido na monocamada BNF_2 , tal gap de banda reduz ainda mais devido aos níveis de defeito que emergem próximos do nível de Fermi, portanto, as estruturas correspondentes mantêm o caráter de semicondutor. Por outro lado, a introdução de uma impureza de C, assim como a vacância de um

átomo de F, induz comportamento metálico. Neste último caso, a razão está relacionada ou a um nível de defeito na região do gap de banda cruzando o nível de Fermi ou devido a imersão do nível de Fermi para dentro da banda de valência, dependendo do defeito em questão. Além disso, em relação às propriedades magnéticas, tanto impureza de C quanto vacância de um átomo de F causam momento magnético líquido nas monocamadas BNF_2 .

No que tange às propriedades óticas, nanoestruturas BNF_2 sem defeito, em ambas configurações, têm alta transmissividade, onde aquelas na configuração tipo *chair* podem ter melhor performance uma vez que sua transmissividade é maior que as da configuração tipo *boat*. Além disso, ambas nanoestruturas fluoradas, assim como a folha de BN pura, conduzem e absorvem apenas na região do UV. Todavia, a introdução de um defeito pontual típico, conforme descrito anteriormente, em tais monocamadas BNF_2 , modificam substancialmente suas propriedades óticas na região de baixa energia onde, dentre outros efeitos, absorção e condução podem ser induzidas em todas as regiões do IR e visível, a depender do defeito. Por outro lado, as nanofolhas defectivas tipo *chair* B_F , B_N e C_B não absorvem no IR. Tendências similares são esperadas no caso das monocamadas tipo *boat* que incluem um defeito C_B ou B_N .

Em síntese, a fluoração da folha de BN assim como a introdução dos defeitos pontuais típicos acima mencionados na monocamada BNF_2 podem ser usados como parâmetros de controle para ajustar as propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e óticas daquelas nanofolhas. Isto, por sua vez, pode ampliar o potencial de aplicação de tais nanoestruturas nos campos da nanoeletrônica²⁵ e optoeletrônica²⁶. Realmente, o caráter semiconductor apresentado pelas monocamadas BNF_2 , N_B e B_N sugere potencial significativo para aplicação em dispositivos nanoeletrônicos e tecnologia de nanosensores e, ainda, a alta transmissividade das nanofolhas BNF_2 é desejável para sua aplicação em eletrodos transparentes. Monocamadas BNF_2 também têm potencial para aplicação em fotocatalisadores ativos no UV tendo em conta sua forte absorção nessa região. Analogamente, as nanoestruturas N_B e B_N poderiam ser usadas como fotocatalisadores ativos no visível devido seu gap de banda reduzido e sua absorção em boa parte dessa região do espectro eletromagnético. Devido a não absorção de luz no infravermelho, as monocamadas B_F , B_N e C_B na quiralidade *chair* são candidatas importantes para potencial uso em células solares. O mesmo é esperado com relação às monocamadas C_B e B_N do tipo *boat*. Ademais, devido a alta capacidade absorptiva na região do ultravioleta, espera-se que todas as nanofolhas de BN fluoradas consideradas nesta tese possam ser usadas como camadas de proteção para outros dispositivos ou materiais bidimensionais sensíveis à radiação UV.

Inspirados nos resultados obtidos nesta tese, no que concerne à fluoração das folhas de BN, pretendemos estudar a influência do doping de átomos de F, estes em diferentes concentrações e dispostos em variadas configurações acima e/ou abaixo do plano, nas pro-

²⁵Preocupa-se com o uso da nanotecnologia em componentes eletrônicos.

²⁶Preocupa-se com o uso de dispositivos eletrônicos que fornecem, detectam e controlam a luz.

priedades estruturais, magnéticas e óticas de monocamadas de BN. Mais especificamente, queremos entender como tais propriedades mudam quando se adsorve 1, 2, 3 ou até 4 átomos de F e quais as possíveis configurações, ainda a serem definidas, teriam potencial para aplicação em dispositivos eletrônicos e/ou optoeletrônicos.

Referências Bibliográficas

- [1] MAS-BALLESTÉ, R. et al. *2D materials: to graphene and beyond*. *Nanoscale*, **3** (2011). <https://doi.org/10.1039/c0nr00323a>
- [2] NAGASHIMA, A. et al. *Electronic dispersion relation of monolayer hexagonal boron nitride formed on Ni(111) surface*. *Phys. Rev. B*, **51** 4606–4613 (1995). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.4606>
- [3] WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KANDA H. *Direct-bandgap and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal*. *Nat. Mater.*, **3** 404–409 (2004). <https://doi.org/10.1038/nmat1134>
- [4] TRAN, T. T. et al. *Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers*. *Nat. Nanotechnol.*, **11** 37–41 (2016). <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.242>
- [5] WANG, H. et al. *Synthesis of large-sized single-crystal hexagonal boron nitride domains on nickel foils by ion beam sputtering deposition*. *Adv. Mater.*, **27** 8109–8115 (2015). <https://doi.org/10.1002/adma.201504042>
- [6] SAJJAD, M.; WOJCIECH, M. J.; FENG, P. *Nanoscale structure study of boron nitride nanosheets and development of a deep-UV photo-detector*. *Nanoscale*, **6** 4577–4582 (2014). <https://doi.org/10.1039/C3NR05817D>
- [7] ALDALBAHI, A.; FENG, P. *Development of 2-D boron nitride nanosheets UV photoconductive detectors*. *IEEE Trans. Electron. Devices*, **62** 1885–1890 (2015). <https://doi.org/10.1109/TED.2015.2423253>
- [8] IZYUMSKAYA, N. et al. *Recent development of boron nitride towards electronic applications*. *Adv. Electron. Mater.*, 1600485 (2017). <https://doi.org/10.1002/aelm.201600485>
- [9] LIU, Z. et al. *Ultrathin high-temperature oxidation-resistance coatings of hexagonal boron nitride*. *Nat. Commun.*, **4** 2541 (2013). <https://doi.org/10.1038/ncomms3541>
- [10] KUMAR, R.; RAJASEKARAN, G.; PARASHAR, A. *Optimised cut-off function for Tersoff-like potentials for a BN nanosheet: a molecular dynamics study*. *Nanotechnology*, **27** 085706 (2016). <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/27/8/085706>

- [11] CAI, W. et al. *An operable platform towards functionalization of chemically inert boron nitride nanosheets for flame retardancy and toxic gas suppression of thermoplastic polyurethane*. *Compos. B. Eng.*, **178** 107462 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107462>
- [12] LI, L. H. et al. *Strong oxidation resistance of atomically thin boron nitride nanosheets*. *ACS nano*, **8** 1457–1462 (2014). <https://doi.org/10.1021/nn500059s>
- [13] CHILKOOR, G. et al. *Hexagonal boron nitride for sulfur corrosion inhibition*. *ACS Nano*, **14** 14809–14819 (2020). <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c03625>
- [14] ZHANG, K. et al. *Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications*. *J. Mater. Chem. C*, **5** 11992–12022 (2017). <https://doi.org/10.1039/c7tc04300g>
- [15] SHTANSKY, D; FIRESTEIN, K. L.; GOLBERG, D. V. *Fabrication and application of BN nanoparticles, nanosheets and their nanohybrids*. *Nanoscale*, **10** 17477–17493 (2018). <https://doi.org/10.1039/C8NR05027A>
- [16] LI, L. H.; CHEN, Y. *Atomically thin boron nitride: unique properties and applications*. *Adv. Funct. Mater.*, **26** 2594–2608 (2016). <https://doi.org/10.1002/adfm.201504606>
- [17] DEAN, C. R. et al. *Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics*. *Nat. Nanotechnol.*, **5** 722–726 (2010). <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.172>
- [18] LEE, G. -H. et al. *Highly stable, dual-gated MoS₂ transistors encapsulated by hexagonal boron nitride with gate-controllable contact, resistance, and threshold voltage*. *ACS Nano*, **9** 7019–7026 (2015). <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01341>
- [19] WANG, J. I. -J. et al. *Electronic transport of encapsulated graphene and WSe₂ devices fabricated by pick-up of prepatterned hBN*. *Nano Lett.*, **15** 1898–1903 (2015). <https://doi.org/10.1021/nl504750f>
- [20] LI, L. H. et al. *Boron nitride nanosheets for metal protection*. *Adv. Mater. Interfaces*, **1** 1300132 (2014). <https://doi.org/10.1002/admi.201300132>
- [21] LI, X. et al. *Large area hexagonal boron nitride monolayer as efficient atomically thick insulating coating against friction and oxidation*. *Nanotechnology*, **25** 105701 (2014). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/10/105701>
- [22] LIN, L. et al. *Synthesis of boron nitride nanosheets with a few atomic layers and their gas-sensing performance*. *Ceram. Int.*, **42** 971–975 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.109>
- [23] FU, P. et al. *Theoretical study on hydrogen storage capacity of expanded h-BN systems*. *Comput. Mater. Sci.*, **139** 335–340 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.08.015>
- [24] TIZROESPELI, F. et al. *The first principle study of magnetic, electronic, and optical properties of Co- and Mn-doped boron nitride nanosheets*. *Indian J. Phys.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s12648-020-01989-9>

- [25] TIZROESPELI, F. et al. *Electronic, magnetic and optical properties of Fe-doped nano-BN sheet: DFT study*. Indian J. Phys. (2020). <https://doi.org/10.1007/s12648-020-01732-4>
- [26] OLIVEIRA, L. M. et al. *Electronic and optical properties of Ge doped graphene and BN monolayers*. Appl. Phys. A, **125** 790 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3086-7>
- [27] ZHANG, J. et al. *Regulating the electronic and optic properties of hexagonal boron nitride nanosheets via phosphorus doping*. EPL, **129** 37001 (2020). <https://doi.org/10.1209/0295-5075/129/37001>
- [28] AZEVEDO, S.; MORAES, F.; de Lima BERNARDO, B. *Optical properties of $B_xN_yC_z$ monolayers*. Appl. Phys. A, **117** 2095–2100 (2014). <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8624-8>
- [29] BHATTACHARYA, A.; BHATTACHARYA, S.; DAS, G. P. *Band gap engineering by functionalization of BN sheet*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., **85** 035415 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.035415>
- [30] LI, X.; ZHAO, J.; YANG, J. *Semihydrogenated BN sheet: A promising visible-light driven photocatalyst for water splitting*. Sci. Rep., **3** 1858 (2013). <https://doi.org/10.1038/srep01858>
- [31] ZHOU, J. et al. *Electronic and magnetic properties of a BN sheet decorated with hydrogen and fluorine*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., **81** 085442 (2010). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.085442>
- [32] RADHAKRISHNAN, S. et al. *Fluorinated h-BN as a magnetic semiconductor*. Sci. Adv., **3** e1700842 (2017). <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700842>
- [33] SURENDRAN, V. S.; BINDHU, B.; INDULAL, C. R. *Enhancement of the optical properties of fluorinated boron nitride nanosheets*. AIP Conf. Proc., 2220 020016 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0001655>
- [34] KOHN, W. *Nobel Lecture: Electronic structure of matter – wave functions and density functionals*. Rev. Mod. Phys., **71** (5) 1253–1266 (1999). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1253>
- [35] MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. United Kingdom: Cambridge University Press (2004). <https://doi.org/10.1017/CB09780511805769>
- [36] PARR, R. G.; YANG W. *Density-functional theory of atoms and molecules*. New York: Oxford University Press (1989).
- [37] FOCK, V. *Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems*. Z. Phys., **61** 126–148 (1930). <https://doi.org/10.1007/bf01340294>
- [38] HARTREE, D. R. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field*. Proc. Camb. Philos. Soc., **24** 89–110 (1928). <https://doi.org/10.1017/s0305004100011919>

- [39] BARTLETT, R. J.; STANTON, J. F. *Applications of post-Hartree-Fock methods: a tutorial*. In: LIPKOWITZ, K. B.; BOYD D. B. *Reviews in computational chemistry*, Vol. 5. New York: VCH Publishers (1994). <https://doi.org/10.1002/9780470125823.ch2>
- [40] WILSON, S. *Diagrammatic many-body perturbation theory of atomic and molecular electronic structure*. *Comput. Phys. Rep.*, **2** (8) 389–480 (1985). [https://doi.org/10.1016/0167-7977\(85\)90004-8](https://doi.org/10.1016/0167-7977(85)90004-8)
- [41] BARTLETT, R. J.; SILVER D. M. *Some aspects of diagrammatic perturbation theory*. *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **9** 183–198 (1975). <https://doi.org/10.1002/qua.560090825>
- [42] MØLLER, C.; PLESSET, M. S. *Note on an approximation treatment for many-electron systems*. *Phys. Rev.*, **46** (7) 618–622 (1934). <https://doi.org/10.1103/physrev.46.618>
- [43] THOMAS, L. H. *The calculation of atomic fields*. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23** 542–548 (1927). <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>
- [44] FERMI, E. *Un metodo statistice per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo*. *Rend. Accad., Lincei*, **6** 602–607 (1927).
- [45] FERMI, E. *Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente*. *Z. Phys.*, **48** 73–79 (1928a). <https://doi.org/10.1007/BF01351576>
- [46] FERMI, E. *Sulla deduzione statistica di alcune proprietà dell'atomo. Applicazione alla teoria del sistema periodico degli elementi*. *Rend. Accad. Lincei*, **7** 342–346 (1928b).
- [47] HOHENBERG, P.; KOHN, W. *Inhomogeneous electron gas*. *Phys. Rev. B*, **136** 864–871 (1964). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [48] KOHN, W.; SHAM, L. J. *Self-consistent equations including exchange and correlations effects*. *Phys. Rev.*, **140** A1133–1138 (1965). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [49] SLATER, J. C. *The theory of complex spectra*. *Phys. Rev.*, **34** (10) 1293–1322 (1929). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.1293>
- [50] LEVINE, I. N. *Quantum chemistry*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall (1991).
- [51] PAULI, W. *Über den zusammenhang des abschlusses der elektronengruppen im atom mit der komplexstruktur der spektren*. *Zeits. f. Phys.*, **31** 765–783 (1925). <https://doi.org/10.1007/bf02980631>
- [52] PARR, R. G. *The quantum theory of molecular electronic structure*. New York: Benjamin (1963).
- [53] JR., C. W. B.; TAYLOR, P. R. *Benchmark full configuration interaction calculations on H₂O, F, and F⁻*. *J. Chem. Phys.*, **85** 2779 (1986). <https://doi.org/10.1063/1.451034>

- [54] JR., C. W. B. et al. *Benchmark full configuration-interaction calculations on HF and NH₂*. J. Chem. Phys., **85** 1469 (1986). <https://doi.org/10.1063/1.451238>
- [55] HARRISON, R. J.; HANDY N. C. *Full CI calculations on BH, H₂O, NH₃, and HF*. Chem. Phys. Lett., **95** 386–391 (1983). [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(83\)80579-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)80579-X)
- [56] LANGHOFF, S. R.; DAVIDSON E. R. *Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule*. J. Quantum Chem., **8** 61 (1974). <https://doi.org/10.1002/qua.560080106>
- [57] ČÍŽEK, J. *On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculations of wavefunction components in ursor type expansion using quantum field theoretical methods*. J. Chem. Phys., **45** 4256–4266 (1966). <https://doi.org/10.1063/1.1727484>
- [58] ČÍŽEK, J.; PALDUS, J. *Correlation problems in atomic and molecular systems III. Rederivation of the coupled-pair many-electron theory using the traditional quantum chemical methodst*. Int. J. Quant. Chem., **5** 359–379 (1971). <https://doi.org/10.1002/qua.560050402>
- [59] HELGAKER, T.; JØRGENSEN, P.; OLSEN, J. *Molecular electronic-structure theory*. Chichester: Wiley (2000).
- [60] BARTLETT, R. J.; MUSIAL, M. *Coupled-cluster theory in quantum chemistry*. Rev. Mod. Phys., **79** 291–352 (2007). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.79.291>
- [61] CRAMER, C. J. *Essentials of computational chemistry: theories and models*, 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, Inc. (2004).
- [62] DREIZLER, R. M.; GROSS E. K. U. *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem*. Berlin: Springer (1996).
- [63] KOHN, W. *Overview of density functional theory*. In: Gross, E. K. U.; Dreizler, R. M., (eds) Density functional theory. NATO ASI Series (Series B: Physics), Vol. 337. Boston: Springer, MA. (1995). https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9975-0_1
- [64] WOLFRAM, K.; HOLTHAUSEN, M. C. *A chemist's guide to density functional theory*, 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH (2001). <https://doi.org/10.1002/3527600043>
- [65] SHOLL, D. S; STECKEL, J. *Density functional theory: a practical introduction*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. (2009). <https://doi.org/10.1002/9780470447710>
- [66] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. *Ground state of the electron gas by a stochastic method*. Phys. Rev. Lett., **45** 566–569 (1980). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
- [67] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Phys. Rev. B, **23** 5048–5079 (1981). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>

- [68] VOSKO, S.; WILK, L.; NUSAIR M. *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*. Can. J. Phys., **58** 1200–1211 (1983). <https://doi.org/10.1139/p80-159>
- [69] PERDEW, J. P.; WANG, Y. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Phys. Rev. B, **45** 13244–13249 (1992). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>. Erratum: Phys. Rev. B, **98** 079904 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.079904>
- [70] STAROVEROV, V. N. et al. *Tests of a ladder of density functionals for bulk solids and surfaces*. Phys. Rev. B, **69** 075102 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.075102>. Erratum: Phys. Rev. B, **78** 239907 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.239907>
- [71] CSONKA, G. I. et al. *Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids*. Phys. Rev. B, **79** 155107 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.155107>
- [72] HARL, J.; SCHIMKA, L.; KRESSE G. *Assessing the quality of the random phase approximation for lattice constants and atomization energies of solids*. Phys. Rev. B, **81** 115126 (2010). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.115126>
- [73] LEE, C. et al. *Ab initio studies on the structural and dynamical properties of ice*. Phys. Rev. B, **47** 4863–4872 (1993). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.4863>
- [74] HAMANN, D. *H₂O hydrogen bonding in density-functional theory*. Phys. Rev. B, **55** R10157–R10160 (1997). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.R10157>
- [75] FEIBELMAN, P. J. *Lattice match in density functional calculations: ice lh vs. β -Agl*. Phys. Chem. Chem. Phys., **10** 4688–4691 (2008). <https://doi.org/10.1039/B808482N>
- [76] HERMAN, F.; VAN DYKE, J. P; ORTENBURGER I. P. *Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems*. Phys. Rev. Lett., **22** 807– 811 (1969). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.22.807>
- [77] BECKE, A. D. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Phys. Rev. A, **38** 3098–3100 (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- [78] BURKE, K.; PERDEW, J. P.; WANG, Y. *Derivation of a generalized gradient approximation: the PW91 density functional*. In: Dobson, J. F.; Vignale, G.; Das, M. P. (eds) *Electronic density functional theory: recent progress and new directions*. New York: Springer US (1998). [10.1007/978-1-4899-0316-7](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0316-7)
- [79] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. *Generalized gradient approximation made simple*. Phys. Rev. Lett., **77** 3865–3868 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>. Erratum: Phys. Rev. Lett., **78** 1396 (1997). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>

- [80] PERDEW, J. P.; WANG, Y. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Phys. Rev. B, **45** 13244–13249 (1992). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
- [81] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Phys. Rev. B, **37** 785–789 (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [82] PERDEW, J. P. *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. B, **33** 8822–8824 (1986). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>
- [83] GALLI, G.; PARRINELLO, M. *Large scale electronic structure calculations*. Phys. Rev. Lett., **69** 3547–3550 (1992). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.3547>
- [84] BOYS, S. F. *Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system*. Proc. R. Soc. Lond. A, **200** 542–554 (1950). <https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0036>
- [85] HERNANDÉZ, E.; GILLAN, M. J.; GORINGE, C. M. *Basis functions for linear-scaling first-principles calculations*. Phys. Rev. B, **55** 13485–13493 (1997). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.13485>
- [86] LIPPERT, R. A.; ARIAS, T. A.; EDELMAN, A. *Multiscale computation with interpolating wavelets*. J. Comp. Phys., **140** 278–310 (1998). <https://doi.org/10.1006/jcph.1998.5885>
- [87] GOEDECKER, S.; IVANOV, O. V. *Frequency localization properties of the density matrix and its resulting hypersparsity in a wavelet representation*. Phys. Rev. B, **59** 7270–7273 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.7270>
- [88] CHELIKOWSKY, J. R.; TROULLIER, N.; SAAD, Y. *Finite-difference-pseudopotential method: electronic structure calculations without a basis*. Phys. Rev. Lett., **72** 1240–1243 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.1240>
- [89] SANKEY, O. F.; NIKLEWSKI, J. *Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems*. Phys. Rev. B, **40** 3979–3995 (1989). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3979>
- [90] SHAO, Y. et al. *Advances in molecular quantum chemistry contained in the Q-Chem 4 program package*. Mol. Phys., **113** 184–215 (2015). <https://doi.org/10.1080/00268976.2014.952696>
- [91] FRISCH, M. J. et al. *Gaussian 16, revision C.01*. Wallingford CT: Gaussian, Inc. (2016).
- [92] DOVESI, R. et al. *Quantum-mechanical condensed matter-simulations with CRYSTAL-WIRES comput*. Mol. Sci., **8** ee1360 (2018). <https://doi.org/10.1002/wcms.1360>

- [93] KÜHNE, T. et al. *CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package – quickstep: efficient and accurate electronic structure calculations*. J. Chem. Phys., **152** 194103 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0007045>
- [94] VELDE, G. te et al. *Chemistry with ADF*. J. Comput. Chem., **22** 931–967 (2001). <https://doi.org/10.1002/jcc.1056>
- [95] CALLISTER, W. D., Jr.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*, 10th ed. Hoboken: Wiley (2018).
- [96] JIANG, M. et al. *First-principles study of point defects in GaAs/AlAs superlattice: the phase stability and the effects on the band structure and carrier mobility*. Nanoscale Res. Lett., **13** 301 (2018). <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2719-7>
- [97] MORRIS, Jr., J. W. Defects in crystals. In: Materials science. Disponível em: <https://pdf4pro.com/view/chapter-4-defects-in-crystals-materials-science-1af7e5.html>. Acesso em: 24 abr. 2021.
- [98] HOFMANN, P. *Solid state physics: an introduction*, Weinheim: Wiley–VCH (2008).
- [99] GARCIA, N.; DAMASK, A.; SCHWARZ S. *Physics for computer science students: with emphasis on an atomic and semiconductor physics*. 2. ed., New York: Springer (1998). <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-1616-2>
- [100] INTRODUCTION to solid state chemistry. Fall 2009. Massachusetts Institute of Technology: MIT OpenCourseWare. Licence: Creative Commons BY-NC-SA. Disponível em: https://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-091sc-introduction-to-solid-state-chemistry-fall-2010/syllabus/MIT3_091SCF09_aln03.pdf. Acesso em: 25 abr. 2021.
- [101] JUNQUERA, J.; GHOSZ, P.; POSTNIKOV A. *Lattice Dynamics*, 37 slides. Disponível em: https://departments.icmab.es/leem/SIESTA_MATERIAL/Docs/Tutorials/zcam14/Talks/LatticeDynamics.pdf. Acesso em: 29 maio 2021.
- [102] KRESSE, G.; FURTHMÜLLER J.; HAFNER, J. *Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphene*. EPL, **32** 729 (1995). <https://doi.org/10.1209/0295-5075/32/9/005>
- [103] PARLINSKI, K.; LI, Z. Q.; KAWAZOE, Y. *First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO₂*. Phys. Rev. Lett., **78** 4063 (1997). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4063>
- [104] YU. Y. et al. *First-principles calculations of the dynamical and thermodynamic properties of CuInSe₂*. Chalcogenide Lett., **13** 15–25 (2016).
- [105] TILDESLEY, D. J. *The molecular dynamics method*. In: ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J., (eds) Computer simulation in chemical physics. NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences), Vol. 397. Dordrecht: Springer. (1993). <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1679-4>
- [106] DEMIREL, M. C. *ESC-483 Simulation and design of nanostructures*. 13 slides. Disponível em: <http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/FIELD/Cairo/images/lecture8.pdf>. Acesso em: 1 jun. 2021.

- [107] SIMULATION of biomolecules: molecular dynamics. 48 slides. Disponível em: http://www.strodel.info/index_files/lecture/MDthermostats_handout.pdf. Acesso em: 1 jun. 2021.
- [108] HÜNENBERGER, P. H. *Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations*. Adv. Polym. Sci., **173** 105–149 (2005). <https://doi.org/10.1007/b99427>
- [109] NOSÉ, S. *A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble*. Mol. Phys., **52** 255–268 (1984). <https://doi.org/10.1080/00268978400101201>
- [110] NOSÉ, S. *A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods*. J. Chem. Phys., **81** 511–519 (1984). <https://doi.org/10.1063/1.447334>
- [111] HOOVER, W. G. *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*. Phys. Rev. A, **31** 1695–1697 (1985). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695>
- [112] ANDERSEN, H. C. *Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature*. J. Chem. Phys., **72** 2384–2393 (1980). <https://doi.org/10.1063/1.439486>
- [113] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*, 2nd ed. New York: Oxford University Press (2017). [10.1093/oso/9780198803195.001.0001](https://doi.org/10.1093/oso/9780198803195.001.0001)
- [114] PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. *Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study*. Phys. Rev. Lett., **45** 1196–1199 (1980). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.1196>
- [115] PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. *Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method*. J. Appl. Phys., **52** 7182–7190 (1981). <https://doi.org/10.1063/1.328693>
- [116] PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. *Strain fluctuations and elastic constants*. J. Chem. Phys., **76** 2662–2666 (1982). <https://doi.org/10.1063/1.443248>
- [117] SOLER, M. J. et al. *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*. J. Phys.: Condens. Matter, **14** 2745–2779 (2002). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>
- [118] KENNY, S. D.; HORSFIELD, A. P. *Plato: A localised orbital based density functional theory code*. Comput. Phys. Commun., **180** 2616–2621 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.08.006>
- [119] Veja <http://www.openmx-square.org/> para informações sobre o código OpenMX.
- [120] GALLI, G. *Linear scaling methods for electronic structure calculations and quantum molecular dynamics simulations*. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., **1** 864–874 (1996). [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(96\)80114-8](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80114-8)
- [121] GOEDECKER, S. *Linear scaling electronic structure methods*. Rev. Mod. Phys., **71** 1085–1123 (1999). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1085>
- [122] O manual do SIESTA (versão 4.1-b4) pode ser acessado em https://departments.icmab.es/leem/SIESTA_MATERIAL/Docs/Manuals/siesta-4.1-b4.pdf. Acesso em: 1 Jan. 2021.

- [123] GARCÍA, A. et al. *SIESTA: Recent developments and applications*. J. Chem. Phys., **152** 204108 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0005077>
- [124] HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. *Norm-conserving pseudopotentials*. Phys. Rev. Lett., **43** 1494–1497 (1979). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>
- [125] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*. Phys. Rev. B, **43** 1993–2006 (1991). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993>
- [126] KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. *Efficacious form for model pseudopotentials*. Phys. Rev. Lett., **48** 1425–1428 (1982). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.48.1425>
- [127] BLÖCHL, P. E. *Generalized separable potentials for electronic-structure calculations*. Phys. Rev. B, **41** 5414–5416 (1990). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.5414>
- [128] VANDERBILT, D. *Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials*. Phys. Rev. B, **32** 8412–8415 (1985). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.8412>
- [129] Código ATOM para geração de pseudopotenciais conservadores de norma. A versão mantida pelo projeto SIESTA pode ser acessada em <http://icmab.es/siesta/Pseudopotentials/index.html>. Uma versão alternativa está disponível também em <http://bohr.inesc-mn.pt/jlm/pseudo.html>. Acesso em: 02 fev. 2021.
- [130] HAMANN, D. R. *Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials*. Phys. Rev. B, **88** 085117 (2013). <https://doi.org/10.1103/physrevb.88.085117>
- [131] van SETTEN, M. J. et al. *The PSEUDODOJO: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table*. Comput. Phys. Commun., **226** 39–54 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.01.012>
- [132] Para informações sobre o projeto e base de dados Pseudo-Dojo veja <http://www.pseudo-dojo.org/>. Acesso em: fev. 2021.
- [133] Tutoriais de introdução ao SIESTA: https://personales.unican.es/junquera/JavierJunquera_files/Metodos/Hands-on-session.html; https://siesta.icmab.es/SIESTA_MATERIAL/Docs/Tutorials/Lyon-2007/Optical.pdf. Acesso em: 03 jun. 2021.
- [134] FOX, M. *Optical properties of solids*. United States: Oxford University Press Inc. (2001)
- [135] GRIFFITHS, D. J. *Mecânica quântica*, 2nd ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall (2011).
- [136] YU, P. Y.; CARDONA, M. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*, Graduate texts in physics, 4th ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1>

- [137] SAKURAI, J. J.; TUAN, S. F. (ed.) *Modern quantum mechanics*, Rev. ed. United States of America: Addison-Wesley (1994).
- [138] BASSANI, F.; PARRAVICINI, G. P.; BALLINGER, R. A. (ed.) *Electronic states and optical transitions in solids*, New York: Pergamon (1975).
- [139] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*, United States of America: Harcourt (1976).
- [140] AZEVEDO, S. et al. *Stability of antiphase line defects in nanometer-sized boron nitride cones*. Phys. Rev. B, **70** 205412 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.205412>
- [141] AZEVEDO, S.; KASCHNY, J. R. *Hydrogenated BN monolayers: A first principles study*. Eur. Phys. J. B, **86** 395 (2013). <https://doi.org/10.1140/epjb/e2013-40270-5>
- [142] ANIKINA, E. V.; BESKACHKO, V. P. *Basis set superposition error: effects of atomic basis set optimization on value of counterpoise correction*. Bull. South Ural State University: Math. Mech. and Phys., **12** 55–62 (2020). <https://doi.org/10.14529/mmph200107>
- [143] BOYS, S. F.; BERNARDI, F. *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies: Some procedures with reduced errors*. Mol. Phys., **19** 553–566 (1970). <http://dx.doi.org/10.1080/00268977000101561>
- [144] MAZZONI, M. S. C. et al. *Electronic structure and energetics of $B_xC_yN_z$ layered structures*. Phys. Rev. B, **73** 073108 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.073108>
- [145] POSTNIKOV, A. *Atomic vibrations with and around SIESTA*, 34 slides. Disponível em: <https://www.home.uni-osnabrueck.de/apostnik/Lectures/APostnikov-Phonons.pdf>. Acesso em: 3 jun. 2021.
- [146] TOGO, A.; TANAKA I. *First principles phonon calculations in materials science*. Scr. Mater., **108** 1–5 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>
- [147] ZHU, G. et al. *Porphyrin-based porous sheet: Optoelectronic properties and hydrogen storage*. Int. J. Hydrogen Energy, **40** 3689–3696 (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.069>
- [148] MONTES, E.; SCHWINGENSCHLÖGL. *Nanotubes based on monolayer blue phosphorus*. Phys. Rev. B, **94** 035412 (2016). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.035412>
- [149] RYSSELBERGHE, P. V. *Remarks concerning the Clausius-Mossotti law*. J. Phys. Chem., **36** 1152–1155 (1932). <https://doi.org/10.1021/j150334a007>
- [150] TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*. Phys. Status Solidi B, **15** 627–637 (1966). <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>

-
- [151] BREDAS, J. L. *Mind the gap!*. Mater. Horiz., **1** 17–19 (2014). <https://doi.org/10.1039/C3MH00098B>
- [152] BEIRANVAND, R.; VALEDBAGI S. *Electronic and optical properties of h-BN nanosheets: A first principles calculation*. Diam. Relat. Mater., **58** 190–195 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.07.008>
- [153] BRITO, E. et al. *Theoretical investigations of the electronic and optical properties of gallium-doped hexagonal boron nitride through Monte Carlo and ab initio calculations*. Physica E: Low dimensional systems and Nanostructures, **106** 277–282 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.09.021>
- [154] KUMBHAKAR, P. et al. *Nonlinear optical properties and temperature-dependent UV–Vis absorption and photoluminescence emission in 2D hexagonal boron nitride nanosheets*. Adv. Opt. Mater., **3** 828–835 (2015). <https://doi.org/10.1002/adom.201400445>

Artigo Publicado

Eur. Phys. J. B (2021) 94:2
<https://doi.org/10.1140/epjb/s10051-020-00012-8>

THE EUROPEAN
PHYSICAL JOURNAL B



Regular Article - Computational Methods

Structural and electronic properties of fluorinated boron nitride monolayers

D. Silva¹, S. Azevedo¹, and J. R. Kaschny^{2,a}

¹ Departamento de Física, Universidade Federal da Paraíba, Caixa Postal 5008, 58051-900 João Pessoa, PB, Brazil

² Instituto Federal da Bahia, Campus Vitória da Conquista, Av. Sergio Vieira de Mello 3150, 45078-900 Vitória da Conquista, BA, Brazil

Received 6 August 2020 / Accepted 9 November 2020 / Published online 11 January 2021
© EDP Sciences, SIF and Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2021

Abstract. In the present work, the relative stability and electronic structures of fluorinated BN monolayers were investigated using first-principles calculations. The studied structures are fluorinated h-BN monolayers in the chair-like and in a boat-like configuration. It is also investigated the effect of typical point defects, namely, anti-sites, the incorporation of a substitutional carbon atom and vacant fluorine decoration. The obtained results indicate that chair-like fully fluorinated BN monolayers are more stable than boat-like configurations. Furthermore, the introduction of a substitutional carbon impurity, as well as the removal of an F atom, induces the appearance of a net magnetic moment. In addition, it is observed that the presence of defects or the absence of an F atom produces significant changes in the band structure when compared with a non-defective fully fluorinated BN layer.