



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Física

Fabiano Pereira de Oliveira

Comportamento Ótico de Monocamadas $B_x C_y N_z$ Por
Primeiros Princípios

João Pessoa, PB
31 de janeiro de 2022

Fabiano Pereira de Oliveira

Comportamento Ótico de Monocamadas $B_xC_yN_z$ Por Primeiros Princípios

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFPB (área de concentração: Física da Matéria Condensada), como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Universidade Federal da Paraíba

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Física

Orientador: Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo

João Pessoa, PB

31 de janeiro de 2022

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

048c Oliveira, Fabiano Pereira de.
Comportamento ótico de monocamadas BxCyNz por
primeiros princípios / Fabiano Pereira de Oliveira. -
João Pessoa, 2022.
85 f. : il.

Orientação: Sérgio André Fontes Azevedo.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Física. 2. Nanomateriais bidimensionais. 3.
Grafeno. 4. Nitreto de Boro hexagonal (h-BN). 5. Teoria
do Funcional da Densidade (DFT). I. Azevedo, Sérgio
André Fontes. II. Título.

UFPB/BC

CDU 53(043)

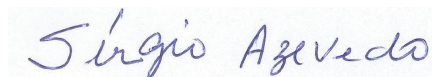
Ata da Sessão Pública da Defesa de Dissertação de
Mestrado do aluno **Fabiano Pereira de Oliveira**,
candidato ao Título de Mestre em Física na Área de
Concentração Física da Matéria Condensada.

Aos trinta dias do mês de julho do ano de dois mil e vinte e um, às 10:00, reuniram-se, remotamente, os membros da Banca Examinadora constituída para examinar o candidato ao grau de Mestre em Física na área de Física da Matéria Condensada, **Fabiano Pereira de Oliveira**. A comissão examinadora composta pelos professores doutores: Sérgio André Fontes Azevedo (DF/UFPB), orientador e presidente da banca examinadora, Jesus Pavon Lopez (DF/UFPB) e Osmar Francisco Pinto dos Santos (UFRPE). Dando início aos trabalhos, o Prof. Sérgio André Fontes Azevedo comunicou aos presentes a finalidade da reunião. A seguir, passou a palavra o candidato para que o mesmo fizesse, oralmente, a exposição do trabalho de dissertação intitulado “*Comportamento ótico de Monocamada Bx Cy Nz por primeiros princípios*”. 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 Mestre em Física na forma da lei. E para constar, eu, José Sérgio Trindade Silva, lavrei esta ata que vai assinada por mim e pelos membros da Banca Examinadora. João Pessoa, **30 de julho de 2021**.

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo
Orientador - UFPB

Prof. Dr. Jesus Pavon Lopez
UFPB

Prof. Dr. Osmar Francisco Pinto dos Santos
UFRPE



Link da reunião: [Join with Google Meet](https://meet.google.com/zon-fgfp-hny)
meet.google.com/zon-fgfp-hny

À minha madrinha Teresa (in memoriam).

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus por ter me dado saúde e equilíbrio para persistir no trabalho em momentos difíceis.

A Nossa Senhora pela sua divina providência.

Esta dissertação é fruto de muita dedicação e persistência no qual muitas pessoas contribuíram e incentivaram ao longo de todo o processo. A elas, os meus agradecimentos.

Aos meus pais, **Ariosvaldo Alves** e **Ana Maria**, por acreditar no meu potencial, sempre me lembrando e encorajando a seguir em frente. Ao meu irmão **Fábio Oliveira** por sua admiração ao meu trabalho.

Agradeço ao meu orientador, **Sérgio Azevedo**, por confiar no meu potencial e sempre encorajar com seus conselhos dados no decorrer da pesquisa, além de sua paciência nesse curto tempo que me dediquei a esse trabalho.

Aos meus amigos que estão comigo desde a graduação, em especial **Jabes Almeida** no qual juntos seguimos uma trajetória acadêmica com muito esforço e dedicação, sempre ajudando um ao outro, a **Elvis Almeida**, que colaborou com seu conhecimento acerca de tópicos que eu tinha dificuldade e **Willames Pinheiro** por suas conversas sobre nossos desempenhos acadêmicos. A **Igor Oliveira** por sua ajuda em momentos decisivos na minha carreira acadêmica e sua confiança no meu trabalho. Agradeço também à **Susane Eterna**, por desde início do meu mestrado ter compartilhado seus trabalhos como referência para meus estudos, a **Matheus Paganelly** que junto com **Jesriel Matias** foram meus colegas de sala no decorrer dos primeiros semestres do curso, agradeço a eles por nossas admiráveis discussões. Como também agradeço aos meus queridos amigos(as) **Mauro Parnaíba**, **Emanuel Wallison**, **Jefferson Luan**, **Willames Magalhães**, **Andréa Freire** e **Saulo Soares** aos quais compartilhamos momentos inesquecíveis.

Agradeço aos estudantes do **Programa de Educação Tutorial (PET)** da **UFPB** a qual fui bolsista por um período. Como também ao tutor do programa, o professor **Charlie Salvador**. Aos professores, **Rubens Alves**, **Umbelino de Freitas**, **Bertúlio Bernado**, **Alexandre Rosas**, **Albert Petrov** e **Joel Fonseca** (in memoriam).

Dedico também os meus agradecimentos à **Juliana Alves** e **Jessé Medeiros**, por ter me dado todo apoio e compartilhado seus conhecimentos para que eu prosseguisse ainda mais no meu trabalho. Além dos demais integrantes do **Grupo de Estrutura Eletrônica (GEE)**.

À CAPES pelo apoio financeiro para realização deste trabalho de pesquisa.

“The behavior of large and complex aggregates of elementary particles, it turns out, is not to be understood in terms of a simple extrapolation of a few particles. Instead, at each level of complexity entirely new properties appear, and the understanding of the new behaviors requires research which I think is as fundamental in its nature as any other.”

Philip Warren Anderson (1923-2020)

Resumo

Nos últimos anos a pesquisa em nanomateriais bidimensionais (2D) têm aumentado gradativamente. Dentre esses materiais, destacamos os que possuem propriedades estruturais semelhantes, mas com propriedades eletrônicas, óticas e magnéticas distintas, como o grafeno, um semicondutor de *gap* nulo (semimetal) e o nitreto de boro hexagonal (*h-BN*), um isolante com *gap* experimental em torno de 5,9 eV. Estes materiais têm sido o foco da nanotecnologia aos quais foram estudados em conjunto como base para novos nanomateriais com propriedades eletrônicas e óticas desejáveis. No entanto, para aplicações na eletrônica e optoeletrônica, como na fabricação de dispositivos semicondutores, e na produção de sensores, devem ter uma energia de *gap* no intervalo entre 1,0-3,3 eV no espectro visível. Sendo assim, é de extrema importância uma abertura de *gap* de energia no grafeno. Para esse propósito, diversos métodos teóricos e experimentais foram desenvolvidos, um destes é a dopagem do grafeno com *h-BN* que se mostrou eficaz e, como consequência, foram criadas nanoestruturas híbridas com propriedades intermediárias entre esses dois materiais. Nessa dissertação empregamos uma metodologia de primeiros princípios dentro da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para estudar as propriedades estruturais, eletrônicas e óticas, de vinte monocamadas $B_xC_yN_z$. Essas monocamadas foram derivadas de uma camada de grafite com inserção de átomos de boro, carbono e nitrogênio em cada local, formando assim estruturas bidimensionais contendo oito átomos dispostos numa rede retangular e permitindo diferentes estequiometrias. Das estruturas investigadas, uma estrutura com estequiometria $B_3C_2N_3$ apresentou ser a mais estável. Como também em nosso estudo foi observado que estruturas que têm o mesmo número de átomos de boro e nitrogênio apresentaram valores de *gap* eletrônico mais alto que as que não tem essa característica. Nas propriedades óticas, verificamos que estruturas do tipo BC_2N emitem luz visível, mesmo nas com *gap* indireto. Das estruturas analisadas todas as estruturas com estequiometria B_2CN se comportam como metálicas (condutoras). Em relação as propriedades eletrônicas, observamos que essas nanoestruturas apresentam modulação de *gap* de energia em um intervalo que vai de 0,0 eV (sistemas metálicos) a um valor máximo de 2,49 eV (semicondutores). Ademais, concluímos que nove das estruturas estudadas com estequiometrias BCN_2 , B_2CN_2 , BC_2N e $B_3C_2N_3$ apresentam comportamento ótico no espectro visível.

Palavras-chave: Nanomateriais bidimensionais. Grafeno. Nitreto de Boro hexagonal(*h-BN*). Primeiros princípios. Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Monocamadas $B_xC_yN_z$. Estequiometria. Comportamento óptico. Espectro visível.

Abstract

In recent years, research on two-dimensional (2D) nanomaterials has gradually increased. Among these materials, we highlight those that have similar structural properties, but with different electronic, optical and magnetic properties, such as graphene, a semiconductor of null gap (semimetal) and hexagonal boron nitride (h-BN), an insulator with experimental gap around 5.9 eV. These materials have been the focus of nanotechnology and were studied together as a basis for new nanomaterials with desirable electronic and optical properties. However, for applications in electronics and optoelectronics, such as in the manufacture of semiconductor devices, and in the production of sensors, they must have an gap energy in the range between 1.0-3.3 eV in the visible spectrum. Therefore, an opening energy gap in graphene is extremely important. For this purpose, several theoretical and experimental methods have been developed, one of these is the doping of graphene with h-BN which proved to be effective and, as consequence, hybrid nanostructures with intermediate properties between these two materials were created. In this dissertation we employ a methodology of first principles within the Density Functional Theory (DFT) to study the structural, electronic and optical, twenty $B_xC_yN_z$ monolayers. These monolayers were derived from a graphite layer with insertion of boron, carbon and nitrogen atoms in each location, thus forming two-dimensional structures containing eight atoms arranged in a rectangular lattice and allowing for different stoichiometries. Of the investigated structures, one structure with $B_3C_2N_3$ stoichiometry to be the most stable. As also in our study it was observed that structures that have the same number of boron atoms and nitrogen showed higher electronic gap values than those that do not have this feature. In the optical properties, we verified that structures of the BC_2N – *type* emit visible light, even in those with indirect gap. Of the analyzed structures, all structures with B_2CN stoichiometry behave as metallic (conductive). In relation to electronic properties, we observed that these nanostructures show modulation of energy gap in a range from 0.0 eV (metallic systems) to a maximum value of 2.49 eV (semiconductors). Furthermore, we concluded that nine of the structures studied with BCN_2 , B_2CN_2 , BC_2N and $B_3C_2N_3$ stoichiometry exhibit optical behavior in the visible spectrum.

Keywords: Two-dimensional nanomaterials. Graphene. Hexagonal Boron Nitride(h-BN). First principles. Density Functional Theory (DFT). $B_xC_yN_z$. Monolayers. Stoichiometry. Optical behavior. Visible spectrum.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Comparação das escalas de comprimento do nanômetro (nm) ao milímetro (mm) de vários objetos biológicos e tecnológicos. A nanotecnologia lida com estruturas de medidas entre 1 a 100 nanômetros. Fonte: Modificado de < https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/29/Biological_and_technological_scales_compared-en.svg/1280px-Biological_and_technological_scales_compared-en.svg.png >	1
Figura 2 – Representação do fulereno C ₆₀ figura 2(a), estrutura cristalina do grafite figura 2(b) e o nanotubo de carbono (CNTs) figura 2(c) respectivamente.	2
Figura 3 – Representação esquemática dos alótropos do carbono. No topo temos uma folha de grafeno (2D), abaixo temos o fulereno adimensional (0D), nanotubos (1D) e o grafite (3D) respectivamente.	5
Figura 4 – Estrutura cristalina do grafeno 4(a). Configuração eletrônica do estado fundamental e com hibridizações sp^2 e sp^3 para o grafeno 4(b). Os orbitais p_z e sp^2 do carbono 4(c)	6
Figura 5 – Estrutura hexagonal e a primeira zona de Brillouin de uma monocamada de h-BN. a)- Vetores da rede real $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ da célula primitiva. b)- Vetores da rede recíproca em (2D) na primeira zona de zona de Brillouin $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$	6
Figura 6 – Representação da estrutura de banda eletrônica do grafeno. A banda de condução e a banda de valência encontra-se no ponto de Dirac. A figura também mostra uma dispersão linear em forma de cone Figura obtida da referência [1]	7
Figura 7 – Representação das estruturas cristalinas de nitreto de boro (BN). No topo à esquerda a representação do nitreto de boro grafitico hexagonal (h-BN) e à direita o romboédrico (r-BN). Na parte inferior a esquerda temos a estrutura cristalina cúbica (c-BN) e à direita a wurtzita (w-BN).	8
Figura 8 – Representação do nitreto de boro hexagonal (h-BN), as esferas azuis e rosas correspondem aos átomos de nitrogênio e boro respectivamente.	9
Figura 9 – Nanoestruturas de nitreto de boro (BN) com diferentes dimensões: nanofolhas (2D), Nanofitas e nanotubos (1D) e fulereno (0D).	10
Figura 10 – Estrutura hexagonal e a primeira zona de Brillouin de uma monocamada de h-BN. a)- Vetores da rede real $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ da célula primitiva. b)- Vetores da rede recíproca em (2D) na primeira zona de Brillouin $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$	11
Figura 11 – Sistema de coordenadas da posição dos elétrons e dos núcleos.	15
Figura 12 – Fluxograma do algoritmo utilizado para a solução auto-consistente das equações de Kohn-Sham	30

Figura 13 – Representação esquemática da construção do pseudopotencial e pseudo-função de onda. Na figura à esquerda está representado o potencial Coulombiano e a função de onda de valência real. À direita, a curva tracejada representa o comportamento real e r_c é o raio de corte onde o potencial e a função de onda não é alterado. Figura retirada da referência.	34
Figura 14 – Esquema de energias e escalas de comprimento envolvidos na interação entre o campo eletromagnético e a matéria condensada.	37
Figura 15 – Esquema da incidência de luz em um material e os processos óticos decorrentes da propagação do feixe no meio.	38
Figura 16 – Esquema de energias e escalas de comprimento envolvidos na interação entre o campo eletromagnético e a matéria condensada.	40
Figura 17 – Esquema da incidência de luz em um material e os processos óticos decorrentes da propagação do feixe no meio.	41
Figura 18 – Ilustração das monocamadas $B_xC_yN_z$ consideradas neste trabalho. Os átomos de boro, carbono e nitrogênio são representados pelas esferas, rosa, cinza e azul respectivamente.	51
Figura 19 – Estrutura de bandas correspondentes as composições representadas na figura 18. O nível de Fermi foi transladado para o zero em todos os gráficos.	56
Figura 20 – Representações gráficas do cálculo do gap óptico obtido pela técnica de Tauc-Plot. A letras de (a) a (i) correspondem as estruturas representadas na figura 22	58
Figura 21 – Densidade de estados (DOS) das estruturas representadas na figura 18. Nas legendas referenciamos as suas respectivas estequiometrias. O nível de Fermi foi transladado para o zero em todos os gráficos.	60
Figura 22 – Estruturas semicondutoras investigadas que apresentaram comportamento óptico em nosso estudo	61
Figura 23 – Representação do coeficiente de absorção eixo vertical versus a energia do fóton incidente eixo horizontal. Os gráficos correspondem as estruturas mostradas na figura 22.	62
Figura 24 – Condutividade óptica para a estruturas representadas na figura 22 . . .	63
Figura 25 – Representação da função dielétrica $\epsilon(\omega)$ para as nove primeiras configurações representadas na figura 18. A parte real ϵ_1 é denotada pela curva preta e a parte imaginária ϵ_2 curva vermelha.	64
Figura 26 – Índice de refração para as estruturas semicondutoras investigadas com bandgap eletrônico maior que 1,0 eV.	65
Figura 27 – Reflectância das estruturas investigadas de (a) a (i) representadas na figura 22	66

Lista de tabelas

Tabela 1 – Energia de formação por átomo das estruturas mostradas na figura 18 calculadas usando o funcional GGA-PBE. Na segunda e terceira coluna temos a energia de formação nos ambientes rico em boro (B) e nitrogênio (N) respectivamente. Nas ultimas três colunas temos as ligações homopolares B-B, N-N e C-C por célula unitária.	54
Tabela 2 – Energia de formação em eV/átomo em um ambiente rico em Nitrogênio e no ambiente rico em boro para as estruturas $B_xC_yN_z$ mostradas na figura 18. O band-gap de energia em (eV) no nível GGA é dado na terceira coluna.	59
Tabela 3 – Energia de gap eletrônico no nível GGA e gap óptico das estruturas representadas na figura 18	66
Tabela 4 – Energia de gap eletrônico no nível GGA e gap óptico das estruturas representadas na figura 18	67

Lista de abreviaturas e siglas

Å	Angstrom
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
CNTs	Carbon Nanotubes
CVD	Chemical vapor deposition
DFT	Density Functional Theory
eV	eletron-volt
DZP	Função de base Polarizada Double Zeta
Ry	Rydberg
SIESTA	Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms
SPM	Microscopio de varredura por sonda
STM	Scanning Tunneling Microscope
SNOM	Microscópio de Campo Próximo
AFM	Microscópio de Força Atômica

Lista de símbolos

Γ	Letra grega Gama
Λ	Lambda
ϕ_i	Função de onda do orbital molecular
Φ_0	Função de onda do estado fundamental
$\mathcal{A}$	Operador de antissimetrização
$\mathcal{O}$	Operador totalmente simétrico
$\mathcal{P}_t$	Operador de permutação
$v(\vec{r})$	Potencial externo
ρ_0	Densidade eletrônica do estado fundamental
$\hat{\mathcal{O}}$	Observável físico qualquer
v_{eff}	Potencial efetivo
ϵ_i	Autovalores de energia
v_{xc}	Pseudo-potencial de troca e correlação
$\mathcal{H}_s$	Hamiltoniano da uma única partícula
$\mathcal{P}$	Operador de projeção
$\epsilon(\omega)$	Função dielétrica
Γ	Letra grega Gama
Λ	Lambda

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	NANOMATERIAIS BIDIMENSIONAIS (2D)	4
2.1	O Grafeno	4
2.2	Nitreto de boro e nitreto de boro hexagonal (<i>h</i> -BN)	7
I	METODOLOGIA EMPREGADA	13
3	METODOLOGIA	14
3.1	Sistema de muitos elétrons	14
3.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	16
3.1.2	Princípio de Exclusão de Pauli	17
3.2	Método de Hartree e Hartree-Fock	17
3.2.1	Método de Hartree e o Determinante de Slater	17
3.2.2	As equações de Hartree-Fock	19
3.3	A Teoria do Funcional da Densidade	24
3.3.1	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	25
3.4	As Equações de Kohn-Sham	27
3.5	Funcional de troca-correlação	31
3.6	Pseudopotenciais	33
3.7	Simulação Computacional e Softwares utilizados	35
3.7.1	SIESTA	35
4	PROPRIEDADES ÓTICAS EM MATERIAIS	37
4.0.1	Índice de Refração Complexo e a Função Dielétrica	43
II	RESULTADOS E CONCLUSÕES	50
5	MONOCAMADAS $B_x C_y N_z$	51
5.1	Motivação	51
5.2	Estabilidade Eletrônica	52
5.3	Estrutura Eletrônica	55
5.4	Propriedades Ópticas	61
6	CONCLUSÕES	68

REFERÊNCIAS 69

1 Introdução

A busca por novos materiais no decorrer dos últimos 25 anos e as profundas transformações na Física decorrentes das novas técnicas de manipulação da matéria em níveis atômicos e moleculares, possibilitou o desenvolvimento da *Nanociência* e sua aplicação com a *Nanotecnologia* [2]. A Nanociência tem como objetivo o estudo de estruturas e moléculas na escala nanométrica. O prefixo “nano” é de origem grega e significa “anão” e equivale a bilionésima parte do metro (10^{-9} m) [3]. Na figura 1 podemos ter uma noção da dimensão que corresponde à ordem do diâmetro de um nanotubo de carbono comparado com um fio de cabelo da ordem de $100\mu\text{m}$. Com essa “nova ciência” e com a criação do Microscópio de Corrente de Tunelamento (STM)¹ em 1981, estruturas cristalinas com baixa dimensionalidade, poços quânticos, pontos quânticos, filmes finos foram investigados no âmbito da física da matéria condensada [2].

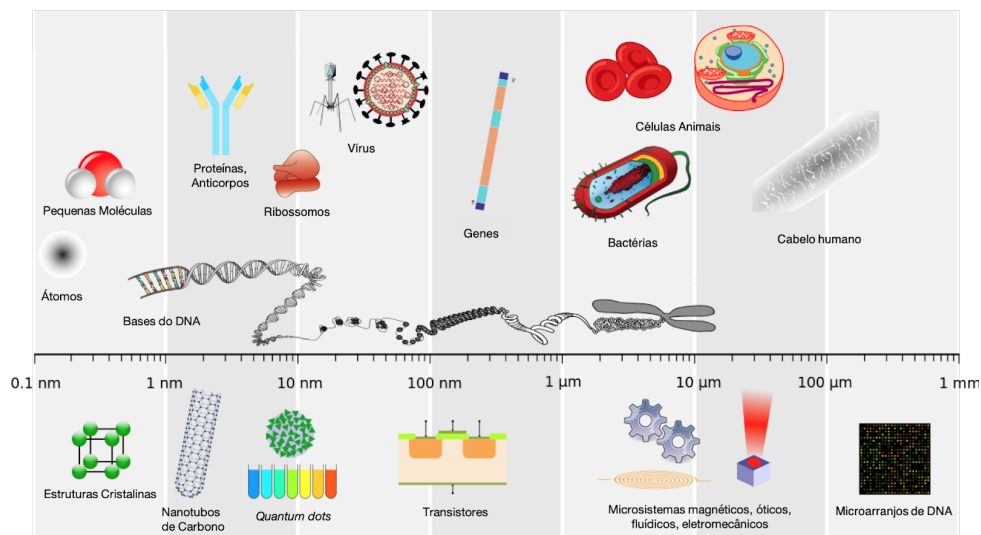


Figura 1 – Comparação das escalas de comprimento do nanômetro (nm) ao milímetro (mm) de vários objetos biológicos e tecnológicos. A nanotecnologia lida com estruturas de medidas entre 1 a 100 nanômetros. Fonte: Modificado de <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/29/Biological_and_technological_scales_compared-en.svg/1280px-Biological_and_technological_scales_compared-en.svg.png>

A *Nanotecnologia* possibilita a criação, o desenvolvimento, a síntese e manipulação com precisão atômica de novos materiais que possuem propriedades inteiramente novas e com diferentes estruturas, sem que as leis da natureza sejam violadas. Em uma palestra proferida por **Richard Feynman** em 1954 na reunião anual da Sociedade Americana de Física intitulada “*Existe muito espaço lá em baixo*”, mostrou que não há razões físicas que impeçam a fabricação de dispositivos por meio de técnicas de manipulação dos átomos individuais. Só por volta de 1980 que foi possível a criação de instrumentos que permitem

¹ do inglês *Scanning Tunneling Microscope*.

a manipulação da matéria em nível atômico. Os mais importantes instrumentos são os microscópios de varredura por sonda (SPM), de varredura por tunelamento (STM) (1981), de campo próximo (SNOM) e de força atômica (AFM) (1986) [2].

Um dos setores da *Nanotecnologia* que tem despertado muito interesse é a nanoeletrônica, que visa a fabricação de dispositivos eletrônicos e computadores em baixa escala, o qual permite um aumento de sua frequência de processamento e uma diminuição nos custos energéticos devido a redução destes dispositivos. A redução da ordem de milímetros não afeta as propriedades do sistema. No entanto partes da ordem de nanômetros terá propriedades totalmente diferentes sendo muito instáveis e explodindo com facilidade.

Atualmente a fabricação de dispositivos semicondutores a base de silício encontram limitações devido a redução de componentes eletrônicos constituídos desse material, pois quando se manipula na escala atômica e molecular pode-se fazer surgir fenômenos inteiramente novos e isso acarreta profundos problemas termodinâmicos devido ao superaquecimento e quânticos devido ao tunelamento de elétrons em trilhas muito próximas.

Contudo é de extrema necessidade a busca por novos materiais que possam substituir o silício na eletrônica e na optoeletrônica. Um dos materiais muito estudados recentemente são os constituídos de carbono (C) conhecidos como alótropos do carbono conforme a figura 2, pois dependendo de sua configuração atômica e geometria, podem apresentar propriedades totalmente distintas.

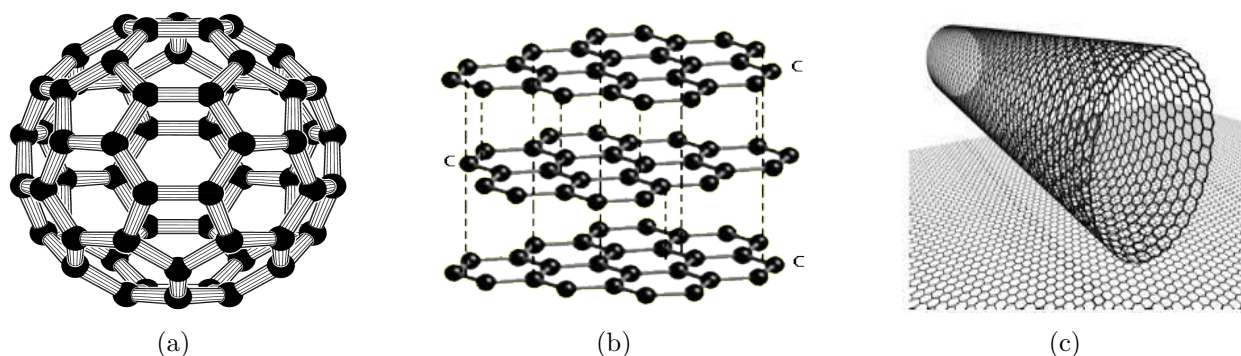


Figura 2 – Representação do fulereno C₆₀ figura 2(a), estrutura cristalina do grafite figura 2(b) e o nanotubo de carbono (CNTs) figura 2(c) respectivamente.

Em 1985, **Harold Walter Kroto** e **Richard Errett Smalley** descobriram uma série de estruturas químicas, alótropos do carbono, com 44 a 90 átomos. Como consequência dessa descoberta Kroto e Smalley foram agraciados com o **Prêmio Nobel de Química** em 1996. A estrutura mais estável da família dos fulerenos é o C₆₀ representado na figura 2(a), uma molécula composta por 60 átomos de carbono dispostos na forma de um icosaedro truncado, de alta simetria. O fulereno C₆₀ possui um diâmetro de poucos nanômetros e é composto de 20 hexágonos e 12 pentágonos com um carbono em cada vértice. Outro alótropo do carbono que despertou interesse foi o grafite figura 2(b), um nanomaterial composto por

folhas feitas a partir do carbono hibridizado sp^2 unidas por forças de **Van der Walls** e considerado um semimetal. Além desses compostos de carbono, em 1991, usando a técnica de microscópica de transmissão eletrônica, **Sumo Iijima** [4] observou em experimentos de descarga elétrica entre eletrodos de grafite, estruturas tubulares, hoje denominadas de Nanotubos de Carbono (CNTs) conforme a figura 2(c). Essas estruturas cilíndricas unidimensionais com espessura de alguns nanômetros podem ter caráter semicondutor ou metálico, dependendo de sua configuração atômica e geometria. Além dos alotrópos do carbono representados na figura 2, temos o grafeno representado na figura 4 e o diamante que corresponde a um dos materiais mais duros conhecidos na natureza.

Esta dissertação visa determinar as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de vinte monocamadas $B_xC_yN_z$, de modo que está organizada da seguinte forma: Revisamos no próximo capítulo os Nanomateriais bidimensionais fundamentais para a formação dessas nanoestruturas híbridas. Na parte I, descrevemos toda a metodologia empregada para a realização deste trabalho, que compõem dois capítulos referente as técnicas de primeiros princípios, que engloba a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) na abordagem de *Kohn-Sham* implementada no programa computacional SIESTA, abordado na seção 3.7 do capítulo 3, ao qual é utilizado como plataforma de cálculos e o estudo das propriedades óticas de materiais utilizado o método de aproximação do momento de dipolo elétrico no capítulo ?? onde estudamos quais da estruturas apresentam comportamento ótico no espectro visível.

Na parte II dessa dissertação descrevemos os resultados e as conclusões desse trabalho, de forma que no capítulo 5 abordamos os aspectos estruturais, eletrônicos e óticos para os modelos representados na figura 18. E finalmente encerramos com o capítulo 6 apresentando as principais conclusões.

2 Nanomateriais Bidimensionais (2D)

Materiais em camadas com ligações covalentes sp^2 apresentam uma diversidade de propriedades estruturais e eletrônicas [5]. Nesse capítulo faremos uma breve revisão sobre as nanoestruturas bidimensionais (2D) que muito se têm investigado e constituem a base para formação de estruturas como as estudadas neste trabalho.

2.1 O Grafeno

Materiais nanoestruturados (10^{-9}m) a base de carbono tem sido bastante estudado pela comunidade científica nos últimos anos. Um destes materiais alotrópico do carbono é o grafeno, conforme ilustrado na figura 4(a), formado por uma monocamada de átomos de carbono arranjados numa rede hexagonal, também conhecida como “*honeycomb*” (favo de mel). A primeira obtenção experimental do grafeno foi obtida em 2004 pelo grupo liderado pelos Físicos Andre Geim e Konstantin Novoselov [6], no qual foi isolada uma camada de grafite pelo método de esfoliação mecânica. Ambos foram agraciados com o **Prêmio Nobel de Física** de 2010 devido aos experimentos inovadores realizados com esse material.

Uma das previsões teóricas mais surpreendentes a respeito do grafeno, e confirmada experimentalmente, é a de que os elétrons têm o comportamento de férmions de **Dirac** nos conhecidos pontos de **Dirac**, isto é, agem como “partículas relativísticas” sem massa em um espaço-tempo de (1+2) dimensões, com uma dimensão temporal e duas espaciais respectivamente [7]. Devido a esse comportamento exótico é possível emular a física de altas energias em matéria condensada, permitindo assim uma revolução na eletrônica de alta velocidade [7].

Por ser estável em duas dimensões e possuir propriedades como por exemplo, alto coeficiente de rigidez¹, alta flexibilidade decorrente da sua anisotropia estrutural, alta mobilidade eletrônica e condutividade térmica o grafeno têm sido extensivamente estudado e suas excelentes propriedades fizeram do grafeno um forte candidato para substituir o silício em aplicações na eletrônica e na optoeletrônica. No entanto o grafeno possui baixa densidade, baixa absorção de luz, e possui *gap* nulo (chamado de semimetal) o que dificulta sua aplicação na nanotecnologia. O grafeno pode ser considerado como o bloco de construção de todos os outros materiais grafíticos. Ele pode ser embrulhando para formar fulerenos 0D, enrolado em nanotubos 1D ou empilhados, resultando em grafite 3D conforme podemos ver na figura 3.

¹ conhecido por *Módulo de Young*.

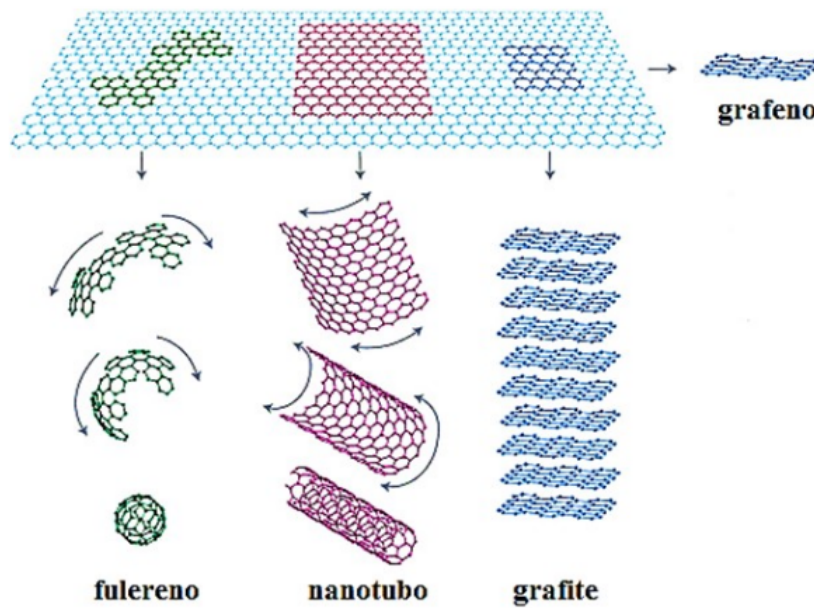


Figura 3 – Representação esquemática dos alótropos do carbono. No topo temos uma folha de grafeno (2D), abaixo temos o fulereno adimensional (0D), nanotubos (1D) e o grafite (3D) respectivamente.

Fonte: Retirada da referência [8]

O fato dos átomos de carbono estarem dispostos numa rede "honeycomb" implicam que estes estão ligados a três vizinhos conforme pode ser visto na figura 5(a) no ponto A e formam a hibridização sp^2 que possibilita a existência de sua rede cristalina. O átomo de carbono tem uma estrutura eletrônica no estado fundamental dada por $1s^2 2s^2 2p^2$ e a camada de valência corresponde ao número quântico principal $n = 2$ com quatro funções de onda orbitais de valência sp, p_x, p_y e p_z . O orbital s é ocupado por dois elétrons fortemente ligados ao núcleo, sendo irrelevantes para as ligações químicas e são denominados elétrons do caroço. Os outros quatro elétrons, chamados elétrons de valência, estão mais fracamente ligados ao núcleo. Como a diferença de energia entre os orbitais $2s$ e $2p$ é pequena, as funções de onda desses orbitais combinam-se formando novos estados, chamados estados hibridizados 4(b).

A figura 4(b), mostra o átomo de C no estado fundamental e com hibridizações sp^2 e sp_3 , sendo esta última correspondente a estrutura cristalina do diamante. Na figura 4(c) notamos que os orbitais sp_2 formam ângulos de 120° entre si no plano x, y e são todos ortogonais no espaço ao orbital p_z , que é perpendicular ao plano x, y e comporta dois elétrons com spins contrários [7].

A rede cristalina do grafeno que possui geometria hexagonal, não é uma rede de **Bravais**. No entanto podemos representá-la como duas redes triangulares de pontos não equivalentes sobrepostas, A e B, ou como uma rede triangular com base de dois átomos por

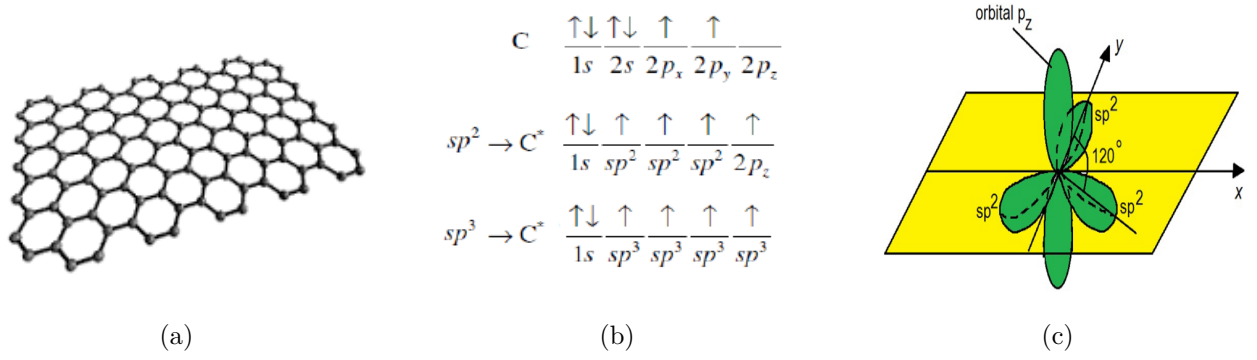


Figura 4 – Estrutura cristalina do grafeno 4(a). Configuração eletrônica do estado fundamental e com hibridizações sp^2 e sp^3 para o grafeno 4(b). Os orbitais p_z e sp^2 do carbono 4(c)

célula unitária. Os vetores da rede direta, são mostrados na figura 5(a) cujo comprimento da ligação C-C vale $a = 1,42\text{\AA}$. Para formar toda a rede (2D) do grafeno são necessários dois vetores primitivos $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, dados por

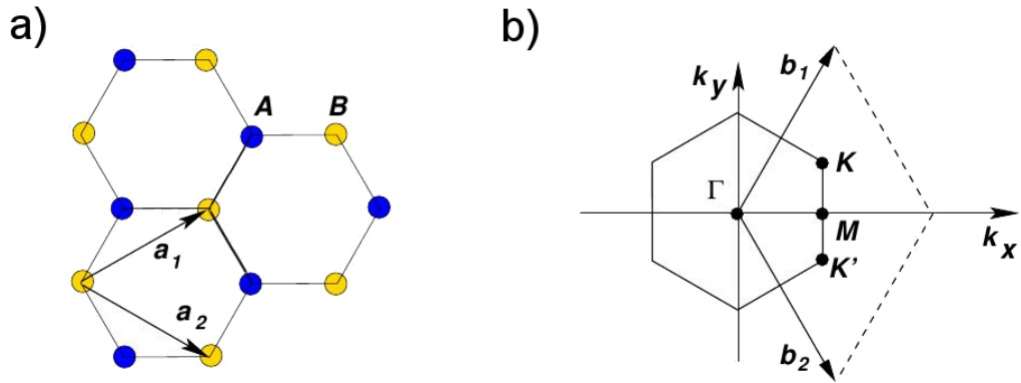


Figura 5 – Estrutura hexagonal e a primeira zona de Brillouin de uma monocamada de h-BN. a)- Vetores da rede real $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ da célula primitiva. b)- Vetores da rede recíproca em (2D) na primeira zona de zona de Brillouin $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$.

Retirada da referência [1]

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (3\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \quad e \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (3\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y}), \quad (2.1)$$

onde $\hat{x}$ e $\hat{y}$ são os vetores unitários indicando as direções no plano x,y. Temos ainda que $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a = 1.42\text{\AA}$ são os parâmetros de rede. Sua zona de Brillouin é definida pelos vetores

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} (\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \quad e \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} (\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y}), \quad (2.2)$$

A estrutura do grafeno pode também ser expressa na geometria da rede recíproca com os dois pontos de alta simetria **K** e **K'** dentro da **zona de Brillouin**, e são conhecidos

como pontos de **Dirac** [1]. Seus vetores no espaço $\mathbf{k}$ podem ser expressos da seguinte forma:

$$K = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}) \quad e \quad K' = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}) \quad (2.3)$$

A estrutura atômica do grafeno resulta em um *gap* eletrônico de valor zero, onde a banda de condução e a banda de valência encontram-se no ponto de Dirac na forma de um cone.

Os portadores de carga próximos aos pontos de Dirac não têm massa e são conhecidos como Fermions de Dirac e têm velocidade em torno de $\sim 1.10^6 m/s$. A estrutura de banda de energia do grafeno com os respectivos vizinhos mais próximos é representada na figura 6

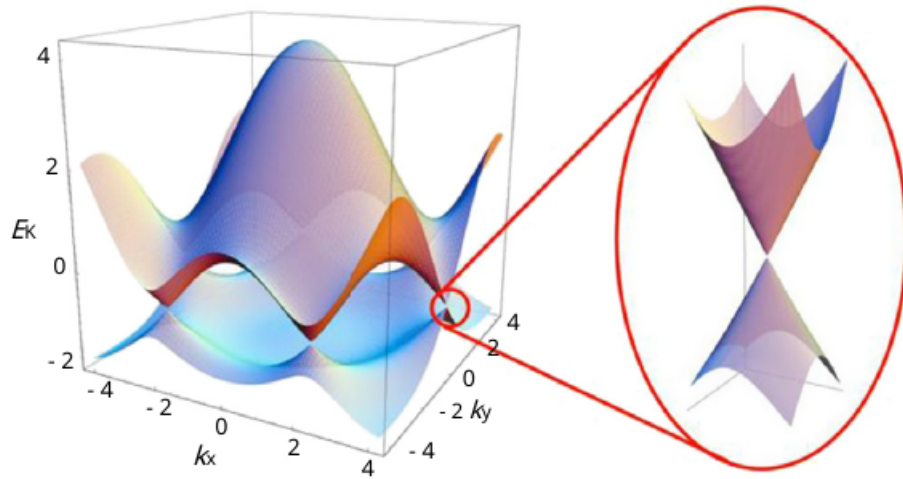


Figura 6 – Representação da estrutura de banda eletrônica do grafeno. A banda de condução e a banda de valência encontra-se no ponto de Dirac. A figura também mostra uma dispersão linear em forma de cone. Figura obtida da referência [1]

2.2 Nitreto de boro e nitreto de boro hexagonal (*h*-BN)

O nitreto de boro é um cristal bidimensional constituído de átomos de boro (B) e nitrogênio (N). O elemento boro possui número atômico $Z = 5$ e distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^1$, esse elemento existe em várias formas alotrópicas. Enquanto o nitrogênio (N) que também compõem o BN possui número atômico $Z = 7$, pertence a família VA e tem distribuição $1s^2 2s^2 2p^3$. Esses átomos estão em igual quantidade ocupando vértices de hexágonos e apresentando fórmula molecular BN [9].

O BN não é encontrado na natureza, mas pode ser sintetizado em laboratório, à partir do ácido bórico (H_3BO_3) ou do trióxido de Boro (B_2O_3) [10]. A primeira síntese do BN foi realizada por **Balmann** em 1842, através da reação entre (B_2O_3) e cianeto de

potássio (KCN) [11, 12]. Por se tratar de um material isomorfo ao grafeno, podem ser encontrados no formatos de nanofolhas, nanotubos, nanocones, nanofitas, etc.

Os compostos de BN, possuem algumas de suas estruturas cristalinas bem semelhantes as formas alotrópicas do carbono. Conforme podemos visualizar na figura 7. Estes compostos são conhecidos como: nitreto de boro grafítico hexagonal (h-BN), também chamado de grafite branco, o nitreto de boro romboédrico (r-BN), o cúbico (c-BN) e o wurtzita (w-BN).

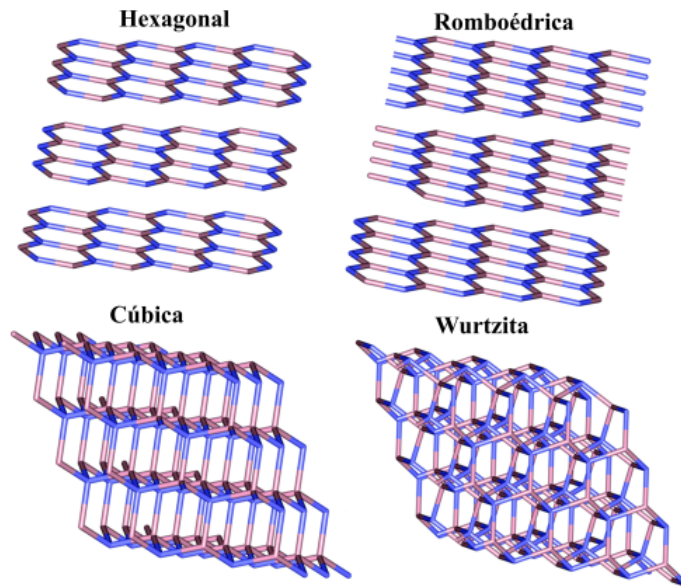


Figura 7 – Representação das estruturas cristalinas de nitreto de boro (BN). No topo à esquerda a representação do nitreto de boro grafítico hexagonal (h-BN) e à direita o romboédrico (r-BN). Na parte inferior a esquerda temos a estrutura cristalina cúbica (c-BN) e à direita a wurtzita (w-BN).

Figura adaptada da referência [10].

Com ligações B-N de $1.44\text{\AA}$. No entanto este material precisa ser sintetizado em laboratório, não encontrado na natureza. Os átomos de boro (B) e nitrogênio (N) apresentam diferentes hibridização como o carbono (C) visto na figura 4(b). No Nitreto de boro, o boro tem configuração $1s^2 2s^2 2p^1$, onde o orbital p_z permanece vazio para os dois casos apresentados.

O nitrogênio no estado fundamental tem configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^3$. Caso dois elétrons para o nitrogênio na figura 4(b) sejam desacoplados do orbital $2s$ um elétron é promovido para o orbital p_z ficando totalmente preenchido e obtemos a hibridização sp^2 . Com ligações covalentes σ e hibridizam-se na forma sp^3 .

O nitreto de boro (BN) é um isolante elétrico que apresenta excelente resistência mecânica, estabilidade térmica. Possui a mesma hibridização sp^2 do grafeno. O nitreto de boro hexagonal (h-BN) também conhecido como grafeno branco é um material com

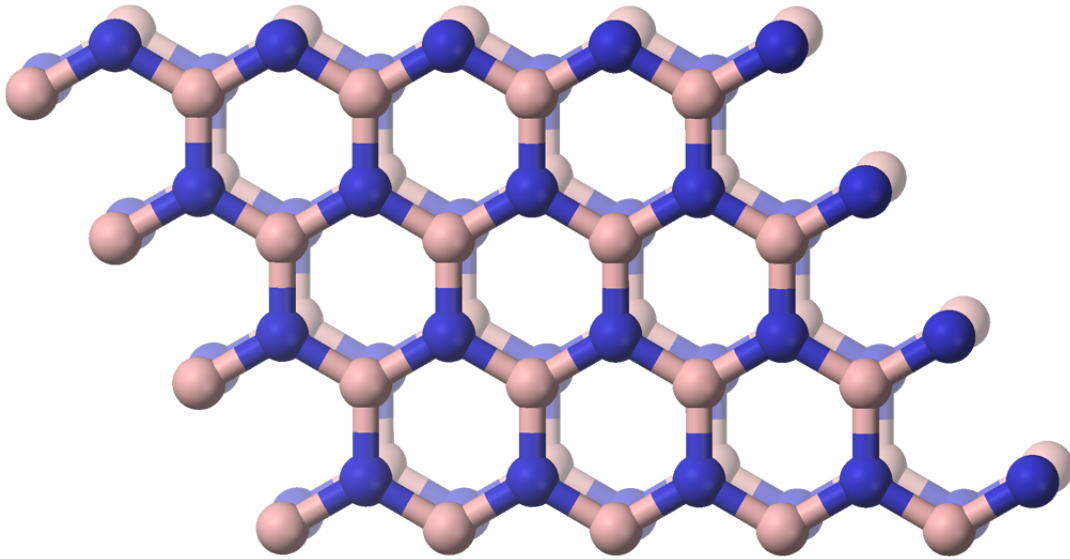


Figura 8 – Representação do nitreto de boro hexagonal (h-BN), as esferas azuis e rosas correspondem aos átomos de nitrogênio e boro respectivamente.

estrutura similar ao grafeno, possui a mesma hibridização sp^2 do grafeno e se classifica como um isolante com energia de gap experimental em torno de 5,9 eV. O nitreto de boro hexagonal *h-BN* também conhecido como grafeno branco, é um material que se cristaliza no formato honeycomb (favo de mel) o mesmo do grafeno. É um material isomorfo ao grafeno. Por possuir a mesma hibridização sp^2 do grafeno existem propriedades comuns entre estes dois nanomateriais.

Recentemente materiais (2D) tem chamado a atenção da comunidade científica, dentre esses materiais podemos mencionar o grafeno [6]. Tal material possui propriedades únicas e faz dele um promissor para aplicações tecnológicas e científicas. Porém, com a sintetização do grafeno, possibilitou o estudo com outros materiais 2D como: talco, carbeto silício (SiC), nitreto de boro (BN). Entre esses materiais, o BN apresenta uma similaridade com o grafeno em suas propriedades estruturais.

O Nitreto de Boro (BN) é um composto químico com a mesma quantidade de átomos de boro (B) e nitrogênio (N). Até a década de 60 não era possível estabilizar esse material na forma de pó. Porém, o avanço da tecnologia, possibilitou a obtenção do BN de forma economicamente acessível. Contudo o ajuste de algumas de suas propriedades é indispensável para que possa ser usado como componente ativo na nanoeletrônica e spintrônica. O h-BN apresenta excelente resistência mecânica, estabilidade térmica e representa uma estrutura altamente estável.

O Nitreto de Boro é similar ao carbono (C) e existem algumas formas cristalinas. Dentre essas formas, existem duas mais comuns, o BN hexagonal (h-BN) e o BN cúbico

(c-BN), similares ao grafite e diamante, respectivamente. Além dessas, podemos encontrar o BN na forma romboédrica e wurtzite, uma forma mais rara e semelhante a lonsdaleíta. A figura 9 mostra esse polimorfismo do BN.

Existem várias pesquisas teóricas e experimentais de nanoestruturas com rede do tipo *honeycomb*. Em 1995, foram sintetizados os primeiros nanotubos de BN [13] e posteriormente outros materiais como: nanofitas, fulerenos, nanofolhas, como mostra a figura 9.

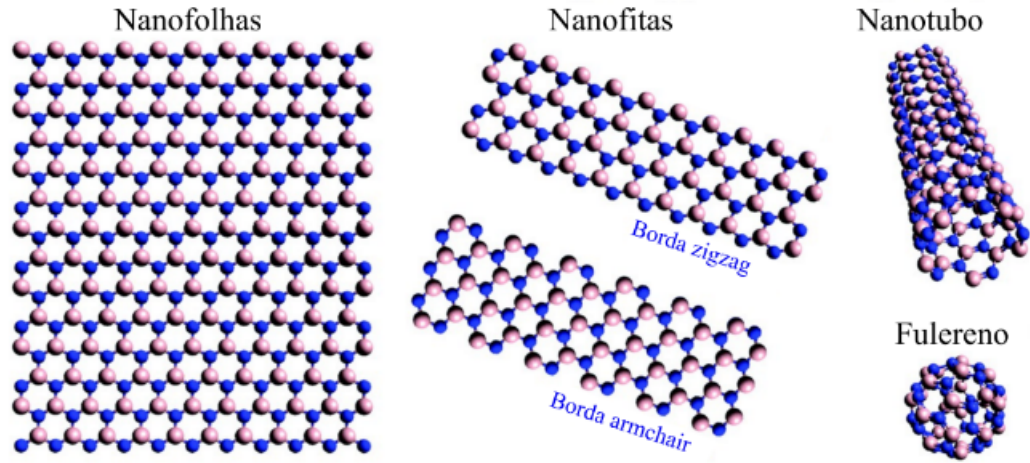


Figura 9 – Nanoestruturas de nitreto de boro (BN) com diferentes dimensões: nanofolhas (2D), Nanofitas e nanotubos (1D) e fulereno (0D).

Fonte: Retirada da referência [10].

O BN hexagonal (h-BN) é formado por camadas bidimensionais, onde os átomos de boro e nitrogênio compõem os vértices do hexágono e exibem a mesma estrutura cristalina do grafeno. Os átomos que compõem as camadas de h-BN são conectados por meio de ligações covalentes, enquanto as ligações interplanares são fracas e as forças de van der Waals são dominantes.

A rede cristalina de h-BN é triangular (ou hexagonal), onde a base é formada por um átomo de boro e o outro de nitrogênio, por célula unitária. Cada átomo de nitrogênio se liga a três átomos de boro e vice-versa, como podemos observar na figura 10.

De acordo com a figura 10, podemos expressar os vetores da rede primitiva, $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, como:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}) \quad e \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (-\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}), \quad (2.4)$$

onde o valor do parâmetro de rede é dado por $a = 2.51 \text{ Å}$ [15]. A partir dos vetores

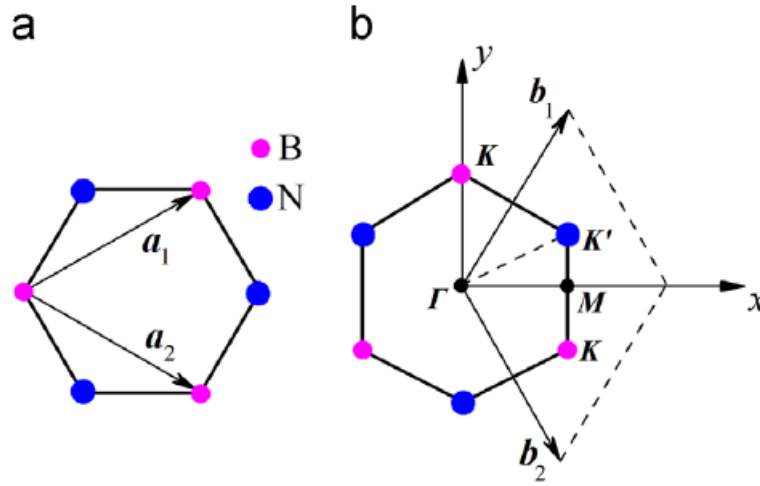


Figura 10 – Estrutura hexagonal e a primeira zona de Brillouin de uma monocamada de h-BN. a)- Vetores da rede real $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ da célula primitiva. b)- Vetores da rede recíproca em (2D) na primeira zona de Brillouin $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$.
Retirada da referência [14]

primitivos da rede real podemos obter os vetores primitivos das rede recíproca $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3} \hat{k}_x + \hat{k}_y \right) \quad e \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(-\frac{\sqrt{3}}{3} \hat{k}_x + \hat{k}_y \right). \quad (2.5)$$

A configuração eletrônica do h-BN é análoga a do grafeno. Os elétrons da camada 1s são ligados fortemente ao núcleo e não participam das ligações químicas. Assim, restam 4 elétrons de valência nos orbitais: 2s, 2p_x, 2p_y e 2p_z. Com isso, existe a hibridização entre os orbitais s, p_x e p_y, gerando a hibridização sp². A superposição entre os orbitais sp² resulta em 3 ligações planares σ e o orbital p_z forma a ligação fora do plano, ligação π .

Substituindo totalmente o carbono em camadas de grafite por átomo de boro e nitrogênio alternados levam a formação do Nitreto de boro hexagonal (h-BN).

Nitreto de boro hexagonal h-BN, também conhecido como grafeno branco, é um material que se cristaliza no formato honeycomb (favo de mel) o mesmo do grafeno. Por ser um material isomorfo ao grafeno pode ser encontrado os mesmos compostos do grafeno como, nanofolhas, nanofitas, nanocones, etc, com suas formas apresentando diversas aplicações.

O Nitreto de Boro possui a mesma hibridização sp² do grafeno, que podemos inferir que existem propriedades comuns entre os dois materiais como também existem propriedades totalmente diferentes. Folhas de nitreto de boro são materiais isolantes com energia de gap experimental de aproximadamente 5.8 eV.

Contudo, por possuírem propriedades estruturais semelhantes têm sido explorados

em conjunto como base para novos materiais com propriedades eletrônicas e ópticas desejáveis. O nitreto de boro hexagonal h -BN para se tornar um bom candidato para ser utilizado em dispositivos eletrônicos e ópticos que operem no espectro visível deve reduzir sua energia de gap para intervalos entre $[1,0;3,3]$ eV no espectro visível.

Parte I

Metodologia Empregada

3 Metodologia

No âmbito da Física da Matéria Condensada, o estudo de sistemas de muitos corpos é de extrema relevância para o entendimento das propriedades físicas de materiais, a nível atômico e molecular. Sabemos resolver exatamente o hamiltoniano, seja independente ou dependente do tempo, de um sistema de uma partícula, e também resolver com duas partículas como no átomo de hidrogênio, em que possui apenas um próton e um elétron. No entanto o problema se torna complicado de se resolver analiticamente quando tratamos de sistemas de mais de dois corpos. E somos inevitavelmente forçados a recorrer a algum tipo de aproximação [16].

Por se tratar de um sistema de muitos corpos, o processo de solução da equação de **Schrödinger** requer um alto custo computacional. Com avanços de novos processadores e conseqüentemente a fabricação de computadores cada vez mais velozes, é possível obter numericamente com grau de acurácia desejada resultados bem próximos do experimental, possibilitando assim a modelagem computacional de materiais [16].

Neste capítulo veremos o método utilizado para descrever o comportamento de núcleos e elétrons em um material sólido, no qual é fundamentado nas aproximações de *Born-Oppenheimer*, na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) ¹ e na aproximação do Pseudo-Potencial. Esta metodologia conhecida como método *ab-initio* (ou método de primeiros princípios) visa obter soluções aproximadas da equação de Schrödinger de muitos corpos a partir das posições dos átomos e interações fundamentais entre eles [17]. Com essa metodologia e sua implementação no código SIESTA, podemos estudar as diversas propriedades de um dado material, como por exemplo, parâmetro de rede, módulo de compressibilidade, distâncias interatômicas, energia de formação, etc. A versatilidade do método possibilita ser aplicado com graus de liberdade variados e para distintos tipos de materiais (isolantes, metais, semicondutores, moléculas) e em diversas situações como bulk, superfícies, interfaces, defeitos, etc [18].

3.1 Sistema de muitos elétrons

Para um sistema físico constituído de um conjunto de átomos, o comportamento eletrônico é descrito pela teoria quântica de muitos elétrons. Com isso, primeiramente devemos descrever esse sistema com uma equação diferencial chamada equação de **Schrödinger** independente do tempo dada por:

$$\hat{\mathcal{H}}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \Phi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E \Phi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (3.1)$$

¹ do inglês *Density Functional Theory*

Onde $\hat{\mathcal{H}}$ é o operador hamiltoniano, $\Phi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ é a função de onda de todas as coordenadas eletrônicas $\vec{r}_i$ e nucleares $\vec{R}_\alpha$ e E é a energia total do sistema. Começamos escrevendo o hamiltoniano $\hat{H}$ para um sistema molecular de M núcleos e N elétrons esquematizado na figura 11.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}, \\ & = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N. \end{aligned} \quad (3.2)$$

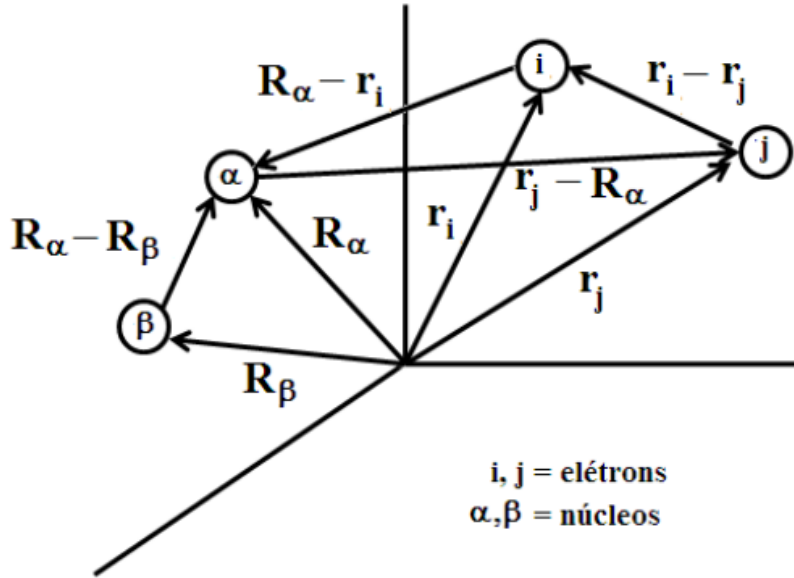


Figura 11 – Sistema de coordenadas da posição dos elétrons e dos núcleos.

Onde cada termo representa:

- o operador energia cinética dos elétrons, $\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{\nabla_i^2}{m_e}$,
- operador energia cinética do núcleo, $\hat{T}_N = -\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2$,
- interação coulombiana elétron-núcleo $\hat{V}_{Ne} = -\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}$,
- a interação entre os elétrons, $\hat{V}_e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$,
- e por último a interação repulsiva entre os núcleos $\hat{V}_N = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$.

Onde que Z_α , M_α e $\vec{R}_\alpha$ é a carga, massa e posição nuclear do núcleo α , a massa e a posição do elétron é denotada por m e $\vec{r}$ respectivamente.

3.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Baseada no princípio que os elétrons se movem muito mais rápido que os núcleos, devido ao fato da massa do núcleo $M_{\text{núcleo}} \approx 10^4 m_e$. Portanto consideramos os elétrons em um sólido/molécula movendo-se em campos com núcleos fixos. Nessa aproximação o termo de operador de energia cinética do núcleo na equação 3.2 é desprezível devida a sua pequena contribuição. E para núcleos fixos o termo de repulsão se torna constante pois os $\vec{R}_{\alpha\beta}$ são constantes. E sabemos que qualquer constante somada a um operador não provoca efeitos nas suas autofunções podendo alterar apenas os seus autovalores. Logo, reescrevemos a equação 3.2 como sendo:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_N = \hat{H}_T, \quad (3.3)$$

ou seja, o hamiltoniano total $\hat{H}_T$ é dado por:

$$\hat{H}_T = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_N, \quad (3.4)$$

onde o operador hamiltoniano multieletrônico interagente é dado por:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (3.5)$$

E a equação 3.1 que representa a equação de **Schrödinger** independente do tempo é agora reescrita apenas envolvendo o hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{\mathcal{H}}_{ele}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) |\Phi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)\rangle = E_{ele} |\Phi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)\rangle \quad (3.6)$$

onde a função de onda eletrônica é dada por:

$$\Phi_{ele} = \Phi_{ele}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha). \quad (3.7)$$

que descreve o movimento eletrônico. A função de onda eletrônica descreve o movimento dos elétrons. Ela tem uma dependência explícita com as coordenadas dos elétrons e paramétrica com as coordenadas dos núcleos. Além disso, a energia eletrônica apresenta esta dependência paramétrica com as coordenadas nucleares, sendo que para diferentes arranjos de núcleos, teremos diferentes coordenadas eletrônicas.

Portanto, podemos expressar a energia total do sistema, para núcleos fixos, como a soma da energia eletrônica E_{ele} e a interação repulsiva nuclear:

$$E_{tot} = E_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}}. \quad (3.8)$$

3.1.2 Princípio de Exclusão de Pauli

Ao analisarmos o hamiltoniano eletrônico descrito na seção anterior, equação ??, podemos observar que o mesmo depende apenas das coordenadas eletrônicas. Para uma melhor descrição dos elétrons faz-se necessário a inclusão da quantização do spin. Assim, considerando um contexto não-relativístico, podemos incluir duas funções para os *spins* $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, que correspondem aos spin up e spin down, respectivamente. Todavia, as funções de spin-orbital dos elétrons precisam obedecer ao *Princípio de Exclusão de Pauli*, onde cada orbital pode ter até dois elétrons, um com spin up e outro com spin down.

Nesse novo formalismo, a descrição do elétron não é feita apenas por meio de três coordenadas espaciais ($\vec{r}$), mas também por mais uma coordenada de spin, ω . Podemos nomear estas quatro coordenadas por meio de $\vec{x}$:

$$\vec{x} = (\vec{r}, \omega). \quad (3.9)$$

assim, a função de onda de N-elétrons é expressa como função de $\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$.

Devido ao hamiltoniano adotado ser não-relativístico, o fato de fazer a função de onda depender do spin não implica que o sistema é descrito corretamente. Para a teoria estar de acordo com o *Princípio de Exclusão de Pauli*, devemos considerar que as funções de onda dos elétrons devem ser antissimétricas em relação a troca de coordenadas $\phi(\vec{x})$ de quaisquer dois elétrons,

$$\Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N), \quad (3.10)$$

obedecendo a estatística de Fermi-Dirac, onde é considerado que os elétrons são partículas indistinguíveis.

3.2 Método de Hartree e Hartree-Fock

A grande dificuldade na solução da equação de Schrödinger, para sólidos e moléculas, encontra-se nas interações repulsivas entre os elétrons. Porém, é possível, por meio de técnicas computacionais, obter soluções numéricas com alto grau de confiabilidade para as funções de onda e as energias. Consequentemente, faremos uma breve abordagem sobre os métodos aproximativos que possibilitam a análise dos sistemas quânticos de muitos elétrons.

3.2.1 Método de Hartree e o Determinante de Slater

Em 1928, Douglas Rayner Hartree supôs que os elétrons fossem partículas independentes, sem interação entre eles, com isso, podemos fazer uma aproximação do potencial

de interação eletrônico por um campo médio de (N-1) elétrons para cada partícula. Desse modo, o movimento de cada elétron será regido pela equação de Schrödinger de uma única partícula.

Desta forma, consideremos o hamiltoniano eletrônico descrito na seção anterior, negligenciando o termo de repulsão eletrônica:

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.11)$$

Para uma descrição do hamiltoniano acima, fazemos da equação 3.6 N equações diferenciais idênticas, no qual o operador hamiltoniano total do sistema é dado pela soma de N operadores de um único elétron:

$$\hat{H}_T = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i, \quad (3.12)$$

onde $\hat{h}_i$ é o operador que descreve a energia cinética e potencial do elétron i.

Assim, a equação de Schrödinger pode ser reescrita como:

$$\hat{h}_i \phi_i(\vec{x}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{x}_i). \quad (3.13)$$

A energia eletrônica total do sistema será a soma das ε_i energias eletrônicas:

$$E_{ele} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_n, \quad (3.14)$$

A função de onda é dada como o produto das funções de onda spin-orbital de cada elétron:

$$\Phi^H(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n) = \phi_1(\vec{x}_1) \phi_2(\vec{x}_2) \dots \phi_n(\vec{x}_n), \quad (3.15)$$

onde cada ϕ_i é denominada orbital molecular e o produto delas é conhecido como *produto de Hartree*.

Nessa aproximação, o potencial médio para cada partícula é denominado potencial de Hartree e pode ser expresso como :

$$V_i^H = \sum_{j \neq i}^N \int \frac{d^3 \vec{r}' |\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (3.16)$$

O *produto de Hartree* não satisfaz o Princípio de Pauli, ou seja, a condição de anti-simetria da função de onda. Entretanto, podemos obter a função de onda anti-simetrizada

através de um determinante único. Heisenberg e Dirac foram o primeiros a sugerirem esta forma e Slater aplicou para o sistema de N elétrons [19], como mostrado a seguir.

$$\Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(\vec{x}_1) & \phi_j(\vec{x}_1) & \dots & \phi_k(\vec{x}_1) \\ \phi_i(\vec{x}_2) & \phi_k(\vec{x}_2) & \dots & \phi_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \\ \phi_i(\vec{x}_N) & \phi_j(\vec{x}_N) & \dots & \phi_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.17)$$

O fator $(N!)^{-1/2}$ é um fator de normalização, sendo o fator responsável pela normalização de $\Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$ quando os spin-orbitais formam um conjunto ortonormal:

$$\int d\vec{x} \phi_i^*(\vec{x}) \phi_j(\vec{x}) = \delta_{ij} \quad (3.18)$$

O determinante descrito na equação 3.17 tem N elétrons ocupando N spin-orbitais $(\phi_i, \phi_j, \dots, \phi_N)$ sem especificar qual elétron esta em qual orbital. As linhas do determinante de Slater são indexadas pelos elétrons $(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots)$ e as colunas são referentes aos spin-orbitais $(\phi_i, \phi_j, \dots)$. A mudança de coordenadas de dois elétrons corresponde a permutação das linhas do determinante de Slater, que é responsável pela troca de sinal e assim satisfaz o Princípio de Exclusão de Pauli.

3.2.2 As equações de Hartree-Fock

O Método de Hartree-Fock veio para corrigir o problema da antissimetria da função de onda e assim satisfazer por completo o Princípio de Pauli. Este método consiste em obter uma solução aproximada do estado fundamental de um sistema de muitos corpos, considerando apenas o determinante de Slater. Para obtermos uma boa aproximação, com base em um único determinante, faz-se necessário um critério de escolha das funções spin-orbitais para compor o determinante de Slater. Esse critério é obtido por meio do princípio variacional, onde minimizamos o funcional (uma função de outra função):

$$E = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle}, \quad (3.19)$$

sendo que

$$\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1, \quad (3.20)$$

aplicando o determinante expresso na equação 3.17.

Retomando a equação 3.19, vamos calcular o valor esperado da energia, E_{ele} :

$$E_{ele} = \langle \Phi_{ele} | \hat{H} | \Phi_{ele} \rangle. \quad (3.21)$$

Para os próximos passos vamos omitir o termo “ele” por simplicidade. Em primeiro lugar, podemos construir o determinante de Slater empregando um operador de antissimetização $\mathcal{A}$. Com isto, a construção do determinante, equação 3.17 a partir do produto de Hartree pode ser expresso por:

$$\Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \mathcal{A}\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N), \quad (3.22)$$

onde o operador de antissimetização é:

$$\mathcal{A} \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{r=1}^{N!} (-1)^r \mathcal{P}_r, \quad (3.23)$$

onde $\mathcal{P}_r$ é o operador de permutação e $\mathcal{A}$ satisfaz as seguintes propriedades:

$$\begin{aligned} \mathcal{A}^2 &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \mathcal{A}, \\ \mathcal{A} &= \mathcal{A}^\dagger, \\ \mathcal{A}\mathcal{O} &= \mathcal{O}\mathcal{A}, \end{aligned} \quad (3.24)$$

onde $\mathcal{O}$ é qualquer operador totalmente simétrico nas coordenadas $(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$.

Aplicando as propriedades acima na equação 3.22, temos:

$$\begin{aligned} \int \dots \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \Phi^*(1\dots N) \mathcal{O}\Phi(1\dots N) &= \int \dots \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N [\mathcal{A}\Psi(1\dots N)]^* \mathcal{O}\mathcal{A}\Psi(1\dots N) \\ &= \int \dots \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \Psi^*(1\dots N) \mathcal{A}^2 \mathcal{O}\Psi(1\dots N) = \\ &= \int \dots \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \Psi^*(1\dots N) \sum_{t=1}^{N!} (-1)^r \mathcal{P}_t \mathcal{O}\Psi(1\dots N). \end{aligned} \quad (3.25)$$

Devido a ortonormalidade do conjunto ϕ , equação 3.18, somente a identidade do lado direito do produto de Hartree evita o fator zero. Assim, quando o operador de antissimetização atua no produto de Hartree, $\phi_1(1), \dots, \phi_N(N)$, retornaremos aos mesmo valor $\phi_1(1), \dots, \phi_N(N)$.

Considerando $\mathcal{O} = \sum_i^N \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_A}{\vec{r}_{iA}} \right\}$ na equação 3.25:

$$\begin{aligned}
& \int \dots \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \Phi^*(1\dots N) \sum_i^N \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_A}{\vec{r}_{iA}} \right\} \Phi(1\dots N) \\
&= \sum_i^N \int \dots \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \phi^*(1\dots N) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_A}{\vec{r}_{iA}} \right\} \sum_{t=1}^{N!} (-1)^r \mathcal{P}_t \phi(1\dots N) \\
&= \sum_i^N \left[\int d\vec{x}_1 \phi_1^*(1) \phi_1(1) \right] \dots \left[d\vec{x}_i \phi_i^*(i) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_A}{\vec{r}_{iA}} \right\} \phi_i(i) \right] \dots \left[\int d\vec{x}_N \phi_N^*(N) \phi_N(N) \right] \\
&= \sum_i^N H_i.
\end{aligned} \tag{3.26}$$

onde H_i é dado por:

$$H_i = \int d\vec{x}_i \phi_i^*(i) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_A}{\vec{r}_{iA}} \right\} \phi_i(i). \tag{3.27}$$

Considerando agora $\mathcal{O} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_i^N (\vec{r}_{ij})^{-1}$, temos:

$$\begin{aligned}
& \int \dots \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \Phi^*(1\dots N) \left\{ \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_i^N (\vec{r}_{ij})^{-1} \right\} \Phi(1\dots N) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_i^N \int \dots \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \phi_1^*(1) \dots \phi_N^*(N) (\vec{r}_{ij})^{-1} \sum_{t=1}^{N!} (-1)^r \mathcal{P}_t \phi_1(1) \dots \phi_N(N) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_i^N \int \dots \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \phi_1^*(1) \dots \phi_i^*(i) \phi_j^*(j) \dots \phi_N^*(N) (\vec{r}_{ij})^{-1} \phi_1(1) \dots \\
&\quad \dots [\phi_i(i) \phi_j(j) - \phi_i(j) \phi_j(i)] \dots \phi_N(N) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_i^N \left\{ \int d\vec{x}_1 \phi_1^*(1) \phi_1(1) \right\} \dots \left\{ \int \int d\vec{x}_i d\vec{x}_j \phi_i^*(i) \phi_j^*(j) (\vec{r}_{ij})^{-1} \phi_i(i) \phi_j(j) - \right. \\
&\quad \left. - \int \int d\vec{x}_i d\vec{x}_j \phi_i^*(i) \phi_j^*(j) (\vec{r}_{ij})^{-1} \phi_i(j) \phi_j(i) \right\} \dots \left\{ \int d\vec{x}_N \phi_N^*(N) \phi_N(N) \right\} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_i^N (J_{ij} - K_{ji}).
\end{aligned} \tag{3.28}$$

Cada termo da equação acima permite duas permutações diferentes de zero, que difere pela troca de i e j , dando depois da integração $(N-2)$ fatores unitários, resultando em $(J_{ij} - K_{ji})$ que podem ser definidos como:

$$\begin{aligned}
J_{ij} &= \int \int \frac{d\vec{x}_i d\vec{x}_j \phi_i^*(i) \phi_j^*(j) \phi_i(i) \phi_j(j)}{(\vec{r}_{ij})^{-1}} \\
K_{ji} &= \int \int \frac{d\vec{x}_i d\vec{x}_j \phi_i^*(i) \phi_j^*(j) \phi_i(j) \phi_j(i)}{(\vec{r}_{ij})^{-1}}.
\end{aligned} \tag{3.29}$$

Combinando os resultados obtidos nas equações 3.26 e 3.28, temos que:

$$E = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \sum_i^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_i^N (J_{ij} - K_{ji}). \quad (3.30)$$

As integrais obtidas na equação 3.27 são os valores esperados para o hamiltoniano de um único elétron. As integrais J_{ij} são conhecidas como integrais de Coulomb e representam a energia potencial de interação do elétron com a nuvem eletrônica. Por fim, as integrais dada por K_{ji} não possuem interpretação clássica e elas surgem devido a permutação específica do determinante de Slater. Estas integrais são denominadas como integrais de troca (*exchange*) e diferem das integrais de Coulomb apenas pelos dois últimos índices (i) e (j).

De acordo com o princípio variacional, variando os spin orbitais $\phi_1(\vec{x}_i)$ minimizamos a energia (E) e com isso obtemos as N melhores funções spin orbitais $\phi_1(\vec{x}_i)$, que são a solução do conjunto de N equações integrodiferenciais. Estas equações são conhecidas como Equações de Hartree-Fock. Esta condição de otimização da função determinantal em acordo com o princípio variacional, foi derivada por Slater e independentemente por Fock.

As equações de Hartree-Fock podem ser expressas na forma de equações de Schrödinger efetiva de uma partícula,

$$\mathcal{H}_i^{eff} \phi_i(i) = \epsilon_i \phi_i(i), \quad (3.31)$$

com

$$\mathcal{H}_i^{eff} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{\vec{r}_{iA}} + \sum_{j \neq i} \int \frac{d\vec{x}_j \phi_j^*(j) (1 - \mathcal{P}_{ij}) \phi_j(j)}{\vec{r}_{ij}}, \quad (3.32)$$

e

$$\epsilon_i \equiv H_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ji}), \quad i = (1, \dots, N), \quad (3.33)$$

onde $\mathcal{P}_{ij}$ é o operador que troca os índices i e j .

A soma na equação 3.32, que contém o operador de troca, é interpretada fisicamente como um termo fictício “forças de troca” entre os elétrons de spin paralelo com as repulsões coulombianas. As integrais de troca, K_{ji} , são positivas e a energia E , (equação 3.30), diminui devido a operação de forças de troca. De acordo com a propriedade de antissimetria, a densidade de probabilidade de encontrar dois elétrons de spin paralelos no mesmo ponto do espaço é zero. O mesmo não acontece para dois elétrons de spin opostos. As forças de troca tendem a manter os elétrons de mesmo spin separados e assim diminuir a sua energia de repulsão.

Considerando um sistema de camadas fechadas, os autovalores de ϵ_i da equação de Hartree-Fock podem ser expresso pela subtração entre a energia potencial de ionização do

i-ésimo elétron e a energia total do átomo, mais a energia total do íon formado pela remoção do elétron i. Este resultado é conhecido como Teorema de Koopman's [20]. Somando sob todas as energias ϵ_i da equação 3.33,

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i \equiv \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N (J_{ij} - K_{ji}), \quad (3.34)$$

Temos:

$$\sum_{i=1}^N E_i \equiv \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N (J_{ij} - K_{ji}), \quad (3.35)$$

Com isso, podemos obter a energia total do sistema (Energia de Hartree-Fock) combinado a equação acima com a equação 3.8,

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N (J_{ij} - K_{ji}) + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{\vec{R}_{\alpha\beta}}. \quad (3.36)$$

O procedimento adotado para a resolução das equações de Hartree-Fock é conhecido como: *Teoria do Campo Autoconsistente*. Isso deve-se ao fato de que as equações 3.32, 3.33 dependem uma da outra. Logo, o método consiste em fazer uma atribuição inicial para as funções spin orbitais e calcular o hamiltoniano dado na equação 3.33. Com isso, há um desacoplamento das equações de Hartree-Fock e calculamos as funções spin orbitais por meio da equação 3.32, com base nessas novas funções spin-orbitais calcula-se novamente o hamiltoniano. Este método continua até que as funções spin orbitais e energias permaneçam a mesma de acordo com a precisão desejada. Ao realizarmos este procedimentos, desmembramos o problema em N problemas independentes. O método Hartree-Fock não fornece uma solução exata para a equação de Schrödinger de N-elétrons, somente uma solução melhorada para o determinante de Slater.

Em 1951, Roothaan [21] fez uma significativa melhoria no método facilitando a implementação computacional. Ele considerou que os spin orbitais podem ser representados como a combinação linear de um dado conjunto de funções de base de um elétron e estes conjuntos formam um conjunto completo. Esta proposta é conhecida como Método da Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO)².

O erro da aproximação de Hartree-Fock conhecido como "correlação eletrônica", está relacionado ao fato de perder o efeito de correlação entre os elétrons, uma vez que o potencial coulombiano exato visto por um elétron varia quando os outros se movem. Para uma melhor descrição dos efeitos de correlação eletrônica existem vários métodos e o principal deles é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT)³.

² Do inglês: Linear Combination of Atomic Molecular.

³ Do inglês: Density Functional Theory.

3.3 A Teoria do Funcional da Densidade

A aplicação dos métodos da DFT está se tornando uma “ferramenta fundamental” para vários problemas que envolvem modelagem de materiais. Estes métodos fornece como alternativa mais versátil mapear sistematicamente o problema de muitos corpos em um problema de um corpo. Para tratarmos do hamiltoniano multieletrônico por meio de uma densidade eletrônica utilizaremos a Teoria do Funcional da Densidade que é útil para o cálculo da energia total do sistema discutida na seção 5.2 da estabilidade eletrônica, como também a estrutura eletrônica 5.3 e as propriedades óticas na seção 5.4.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT), foi formulada em 1960 com base nos trabalho de Hohenberg, Khon e Sham [22, 23]. Esta formulação é livre de parâmetros empíricos (*ab initio*) e descreve o estado fundamental de sólidos e moléculas. Dentre as vantagens dessa teoria, estão um menor custo computacional, uma maior precisão dos funcionais de troca-correlação e o uso da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, ao invés da função de onda para o cálculo da energia total do sistema.

A teoria precursora da DFT, utilizando a densidade eletrônica como variável básica para a descrição de um sistema multieletrônico, foi proposta por Thomas-Fermi em 1927 [24, 25]. Eles utilizaram um modelo estatístico para aproximar a distribuição de um gás de elétrons e assim desenvolver o funcional de energia. Porém, eles não introduziram o termos de troca-correlação entre os elétrons e com isto Dirac, em 1930, adicionou o termo de troca para um gás de elétrons. O funcional da energia de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) é expresso como:

$$E_{TFD}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d\vec{r} + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{3}{4}(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r}. \quad (3.37)$$

sendo que, o primeiro termo é a aproximação local para energia cinética, o segundo é potencial externo, o terceiro termo descreve o potencial de Coulomb e o quarto termo é a energia de troca. A densidade eletrônica e as coordenadas são definidas por ρ e $\vec{r}$. Porém este método é muito básico para fazer uma descrição da estrutura quântica de camadas dos átomos ou ligações químicas.

Este cenário mudou com os trabalhos de Hohenberg e Khon (HK) em 1964 e Kohn e Sham (KS) em 1965 [22, 23]. Eles mostraram dois teoremas essenciais, que compravam o uso da densidade eletrônica como variável fundamental. Além disso, eles obtiveram as equações conhecidas como *Equações de Kohn-Sham*.

3.3.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

A DFT propõe a utilização da densidade eletrônica como variável básica e é fundamentada em dois teoremas que foram formulados por Hohenberg e Kohn [22].

Teorema 1 . O potencial externo $v(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Em outras palavras, a densidade eletrônica do sistema é responsável por determinar o potencial externo, o número total de elétrons e conseqüentemente, o hamiltoniano do sistema. Para além disso, a densidade do estado fundamental deve conter toda a informação do sistema, tal como a função de onda. Conseqüentemente a função de onda do estado fundamental é um funcional único da densidade $\Phi_0 = \Phi[\rho_0]$.

A prova do *Teorema 1* é bem simples. Considere Φ o estado fundamental do sistema, caracterizado pelo potencial externo $v(\vec{r})$ e o hamiltoniano $\hat{H}$ para um sistema não degenerado. O hamiltoniano pode ser escrito como $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, onde $\hat{T}$ é o operador energia cinética, $\hat{U}$ interação elétron-elétron e $\hat{V}$ o operador de energia potencial. Agora considere que há um outro potencial externo $v'(\vec{r})$, com Φ' e um hamiltoniano $\hat{H}'$. Suponha que esses dois potenciais resultem na mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Através do princípio variacional descrito na seção 2.2, temos que:

$$E = \langle \Phi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Phi \rangle < \langle \Phi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Phi' \rangle, \quad (3.38)$$

$$E' = \langle \Phi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Phi' \rangle < \langle \Phi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Phi \rangle, \quad (3.39)$$

Ou,

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle < \langle \Phi' | \hat{H} | \Phi' \rangle = \langle \Phi' | \hat{H}' | \Phi' \rangle + \langle \Phi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Phi' \rangle. \quad (3.40)$$

Considerando um sistema de N elétrons, onde o vetor posição do i-ésimo termo $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, a densidade $\rho(\vec{r})$ e o operador de energia potencial $\hat{V}$ podem ser expressos como:

$$\rho(\vec{r}) = \left\langle \Phi \left| \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right| \Phi \right\rangle \quad e \quad \hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i). \quad (3.41)$$

Logo:

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \Phi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\
 &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_i v(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \int d^3 r_{i+1} \dots \int d^3 r_N \Phi^* \Phi \\
 &= \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3 r.
 \end{aligned} \tag{3.42}$$

Substituindo o valor obtido na equação anterior na equação 3.39, obtemos:

$$E < E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3 r, \tag{3.43}$$

e repetindo o mesmo procedimento para $\langle \Phi' | \hat{H} | \Phi' \rangle$:

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3 r, \tag{3.44}$$

e somando as duas equações acima:

$$E + E' < E' + E. \tag{3.45}$$

Portanto, ao atribuir a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ para $v \neq v'$, obtemos um problema, onde $\Phi \neq \Phi'$. Para contornar isso, temos que considerar, que devido a unicidade de $\rho(\vec{r})$, $v = v'$. Com isso, confirmamos o primeiro teorema onde diz que a densidade do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado estudado. Assim, se considerar um observável físico qualquer $\hat{\mathcal{O}}$, ele pode ser determinado da seguinte maneira:

$$\mathcal{O} = \langle \Phi | \hat{\mathcal{O}} | \Phi \rangle = \mathcal{O}[\rho(\vec{r})]. \tag{3.46}$$

Portanto, este será um funcional único da densidade.

Teorema 2 . A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata,

$$E_0[\rho] = \langle \Phi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Phi \rangle. \tag{3.47}$$

Como vimos no Teorema 1, qualquer observável de um sistema é um funcional único da densidade. Logo, o segundo teorema mostra que o valor mínimo para a energia é

obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental. Assim, podemos expressar a energia como:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \langle \Phi | \hat{T} + \hat{U} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle \\ &= F[\rho] + \langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Na equação 3.48, $F[\rho]$ é um *funcional universal* aplicável para qualquer sistema coulombiano de N elétrons e o $\langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle$ irá depender do sistema.

Podemos expressar a energia do estado fundamental análogo a equação 3.48, assim obtemos:

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle, \quad (3.49)$$

onde Φ_0 é a função de onda do estado fundamental. Sabemos que ρ_0 determina Φ_0 e ρ determina Φ . Considerando que tanto ρ_0 e todos os ρ são obtidos por algum potencial externo, os quais são v -representáveis, logo podemos aplicar o teorema variacional,

$$\begin{aligned} E[\Phi_0] &< E[\Phi] \\ \langle \Phi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle &< \langle \Phi | \hat{T} + \hat{U} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle \\ F[\rho_0] + \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle &< F[\rho] + \langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle \\ E[\rho_0] &< E[\rho]. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Assim, minimizando a energia em relação à densidade e temos a energia do estado fundamental.

3.4 As Equações de Kohn-Sham

Em 1965, houve um grande avanço da DFT por meio proposição da equação de Kohn-Sham [23], onde foi apresentado uma nova metodologia para obtenção da estrutura eletrônica de sistemas de muitos corpos com o uso de um sistema de partículas independentes, não interagentes.

Ao aplicar os teoremas de Hohenberg e Khon, consideremos um potencial efetivo médio V_{eff} gerado pelos elétrons e núcleos. Este potencial é obtido através do método autoconsciente, devido a função de onda de cada elétron conter o potencial efetivo de todos os elétrons. Esses elétrons são considerados como elétrons “efetivos” com mesma densidade total e movem-se como partículas independentes. Logo, a equação de Schrödinger que gera as autofunções dos elétrons efetivos é dada por:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - v_{eff}(\vec{r}) \right] \Phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\vec{r}), \quad (3.51)$$

onde Φ_i é obtido por meio da densidade exata:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i n_i |\Phi_i(\vec{r})|^2, \quad (3.52)$$

sendo que n_i é o número de ocupação do orbital do do i -ésimo estado.

Nessa teoria podemos escrever a energia total do sistema como:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V[\rho]. \quad (3.53)$$

Porém, a energia cinética pode ser dividida em duas partes,

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho], \quad (3.54)$$

onde $T_s[\rho]$ é a soma das energias cinéticas de todos os elétrons não interagentes e $T_c[\rho]$ é a parte da correlação.

O segundo termo da equação 3.53 pode ser fracionado em três partes: a primeira refere-se ao potencial de Hartree, a segunda é o termo da troca e a última parte é o termo de correlação eletrônica:

$$U[\rho] = U_H[\rho] + U_x[\rho] + U_c[\rho], \quad (3.55)$$

e o terceiro termo da equação 3.53 é dado por,

$$V[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d(\vec{r}). \quad (3.56)$$

Podemos colocar toda a informação de troca e correlação em um único termo (E_{xc}), denominada energia de troca e correlação,

$$E_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + U_x[\rho] + U_c[\rho]. \quad (3.57)$$

Com base nestas novas definições, a energia total é dada por:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V[\rho]. \quad (3.58)$$

Podemos expressar a equação de uma forma mais explícita:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d(\vec{r}), \quad (3.59)$$

sendo que:

$$T_s = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i n_i \int \Phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \Phi_i(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.60)$$

A expressão 3.59 precisa ser minimizada em relação a $\rho(\vec{r})$. Porém, T_s é escrita em termos dos orbitais $\Phi_i(\vec{r})$ e não é possível minimizá-la em relação a $\rho(\vec{r})$ diretamente. Esse problema foi resolvido por Kohn e Sham, onde a energia foi minimizada indiretamente. Minimizando a equação 3.58:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} &= 0 \\ \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} &= 0 \\ \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) &= 0 \end{aligned} \quad (3.61)$$

Vamos considerar agora um sistema de partículas não interagentes de densidade eletrônica, ρ_s , se movendo com um potencial efetivo v_{eff} . Nesse caso, somente haverá a energia cinética e potencial, e não há os termos de troca e correlação e interação coulombiana. Então temos:

$$0 = \frac{\delta E_{eff}[\rho_s]}{\delta \rho_s(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho_s]}{\delta \rho_s(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho_s]}{\delta \rho_s(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho_s]}{\delta \rho_s(\vec{r})} + v_{eff}(\vec{r}). \quad (3.62)$$

Comparando as equações 3.61 e 3.62, temos que $\rho_s(\vec{r}) \equiv \rho(\vec{r})$ e $v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$. Isso significa que a densidade eletrônica de um sistema de muitos corpos, interagindo através de um potencial $v(\vec{r})$ pode ser calculada através das equações 3.51 e 3.52, fazendo o uso do $v_{eff}(\vec{r})$ mencionado anteriormente. Este conjunto de equações é denominada **Equações de Kohn-Sham - KS**.

Como $v_{eff}(\vec{r})$ depende de ρ , este conjunto de equações é obtida através do procedimento autoconsistente, o qual consiste em usando um valor inicial para a $\rho(\vec{r})$ calculamos o v_{eff} e resolvemos a equação 3.51, com isto obtemos o Φ_i e usando este Φ_i obtemos uma nova densidade através da equação 3.52 e começa o processo novamente. Esse processo se repete até a nova densidade ser bem próxima da densidade anterior, dentro do limite de tolerância. O esquema desse procedimento está reproduzido na figura 12.

Após esse processo, podemos calcular a energia total do estado fundamental do

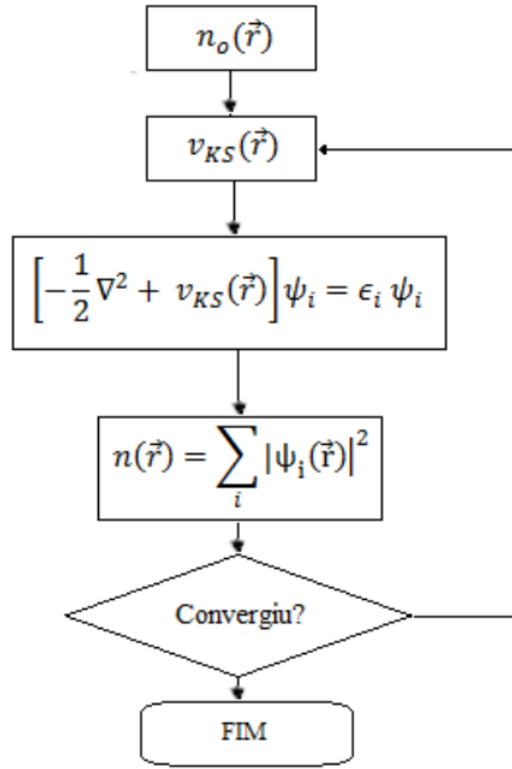


Figura 12 – Fluxograma do algoritmo utilizado para a solução auto-consistente das equações de **Kohn-Sham**.

sistema. Reescrevendo a equação 3.51, temos

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \right] \Phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\vec{r}). \quad (3.63)$$

Multiplicando pela esquerda por Φ_i^* , integrando em todo o espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados, ficamos com

$$\sum_i^N \epsilon_i = T_s[\rho_0] + \int v(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int v_{xc}(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r}. \quad (3.64)$$

Comparando a equação acima com a equação 3.59, obtemos:

$$E[\rho_0] = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc} - \int v_{xc}(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r}, \quad (3.65)$$

onde a energia total é escrita em função dos seus autovalores ϵ_i .

3.5 Funcional de troca-correlação

De acordo com as análises feitas na seção anterior, todas as propriedades do sistema, em princípio, podem ser obtidas através da densidade eletrônica. Em geral, os resultados fornecidos pela teoria do funcional da densidade, são bem melhores que a teoria de Hartree-Fock. Entretanto, ainda não é conhecido o valor exato do funcional de troca e correlação, $E_{xc}[\rho]$. Com isto, para utilizar as equações de KS é necessário usar aproximações para o funcional de troca e correlação. Em 1965, Kohn e Sham propuseram a Aproximação da Densidade Local (LDA)⁴ [26].

A LDA baseia-se na teoria do gás de elétrons não-homogêneo, no qual a densidade eletrônica do sistema real varia lentamente. Assim, tal densidade pode ser representada localmente pela densidade de um gás de elétrons homogêneo interagente de mesmo valor. A energia de troca-correlação para esta aproximação é expressa por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) e_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (3.66)$$

onde e_{xc}^{LDA} é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\vec{r})$.

O termo $\rho(\vec{r})$ pode ser dividido em:

$$e_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = e_x[\rho(\vec{r})] + e_c[\rho(\vec{r})], \quad (3.67)$$

sendo que $e_x(\rho)$ e $e_c(\rho)$ são as energia de troca e correlação.

A expressão referente ao termo de troca pode ser obtido a partir das equações de Hartree-Fock para um gás homogêneo:

$$e_x(\rho) = -\frac{0.458}{r_s}. \quad (3.68)$$

Sendo que r_s é conhecido como raio de Wigner e é escrito em função da densidade eletrônica:

$$r_s = \left(\frac{4\pi}{3} \rho \right)^{-\frac{1}{3}}. \quad (3.69)$$

O termo de correlação $e_c(\rho)$ é desconhecido e não pode ser determinado com exatidão, nem mesmo para um gás homogêneo. Cerpely e Alder [27], obtiveram $e_c(\rho)$

⁴ Do inglês: Local Density Approximation.

com uma alta precisão por meio de simulação de Monte Carlo Quântico, para um gás homogêneo interagente. Com isto o termo de correlação é dado por:

$$e_x(\rho) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8}. \quad (3.70)$$

Caso a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ varie muito em relação a coordenada $\vec{r}$, a energia de troca-correlação obtida através da densidade eletrônica do gás de elétrons uniforme, não fornece bons resultados. Uma melhoria desse método é expressar o funcional $E_{xc}[\rho]$ em termos do gradiente da densidade da carga total. Essa nova proposta conhecida como Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)⁵ pode ser expressa na fórmula funcional:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla[\rho(\vec{r})]) d\vec{r}. \quad (3.71)$$

Existem vários parâmetros para a construção do funcional $E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]$ no formalismo GGA. Os mais utilizados são os desenvolvidos por Perdew-Burke-Erzenhoh [28], Lee-Yang-Par-Becke [29, 30] e Perdew-Wang [31].

As aproximações LDA e GGA são eficientes para descrever as ligações químicas como: covalente, metálica, iônica e pontes de hidrogênio. Porém, essas aproximações são falhas quando surge interações de van der Waals e essa falha está relacionado ao fato de que os funcionais de troca e correlação são de curto alcance. A DFT não impõe nenhuma restrição ao tipo ou distância das interações empregadas no cálculo do funcional de troca e correlação. Assim, a interação de van der Waals pode ser implementada dentro do funcional no cálculo proposto pela DFT [32].

Dion e colaboradores [33], propuseram a divisão do funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ em uma parte local e a outra não-local. Esse novo funcional de energia é não-local e universal e pode ser expresso por:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x^{GGA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{nl}[\rho(\vec{r})], \quad (3.72)$$

onde $E_x^{GGA}[\rho(\vec{r})]$ é o funcional semi-local GGA que descreve a energia de troca, a parte referente ao funcional de correlação local é expresso pelo funcional LDA $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ e $E_c^{nl}[\rho(\vec{r})]$ é a parte do funcional de correlação não-local. A parte da energia de correlação não-local é dada por:

$$E_c^{nl}[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \rho(\vec{r}) \Phi(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}'), \quad (3.73)$$

onde $\phi(\vec{r}, \vec{r}')$ é uma função geral que depende de $(\vec{r} - \vec{r}')$ e as densidades ρ nas vizinhanças de $(\vec{r} - \vec{r}')$.

⁵ Do inglês: Generalized Gradient Approximation.

A função de onda Φ da equação 3.73 têm de satisfazer as condições em que E_c^{nl} é zero para sistemas em que a densidade eletrônica é constante e a interação entre dois sistemas, para grandes distâncias r , contém uma dependência proporcional a r^{-6} .

3.6 Pseudopotenciais

O custo computacional em cálculos *ab initio* cresce à medida em que aumenta o número de partículas, mesmo quando usamos a DFT. Esse custo pode ser reduzido se considerarmos que os elétrons das camadas mais próximas ao núcleo (elétrons de caroço) não tenham uma grande influência nas ligações químicas. Somente os elétrons que estão nas camadas mais externas, ou estados de valência, são responsáveis por este processo. Além disso, a contribuição dos elétrons de caroço é desprezível para a densidade eletrônica total.

Devido a essas diferenças entre os elétrons de caroço e de valência, existem várias propostas para separar esses dois conjuntos de estados. As aproximações que permitem desprezar os elétrons de caroço, e ao mesmo tempo gerar um potencial mais suave para os elétrons de valência é conhecida como **Métodos de Pseudopotencial**.

Muitos trabalhos teóricos que utilizam o método de Pseudopotencial são baseado no formalismo proposto por Phillips e Kleinman [34], onde eles fizeram uma abordagem mais geral para a implementação na DFT. Em primeiro lugar, eles utilizaram uma parametrização dos resultados obtidos por meio dos cálculos de Monte Carlo Quântico.

Para a construção de um pseudopotencial específico, é necessário calcular o $|\psi^n\rangle$, de uma única partícula, para todos os elétrons do átomo. Posteriormente, separa-se os estados dos elétrons de valência dos estados dos elétrons de caroço. Esses dois estados devem satisfazer a equação do tipo Schrödinger:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_s|\psi^v\rangle &= \epsilon^v|\psi^v\rangle, \\ \mathcal{H}_s|\psi^c\rangle &= \epsilon^c|\psi^c\rangle.\end{aligned}\tag{3.74}$$

onde $\mathcal{H}_s$ é o hamiltoniano da uma única partícula:

$$\mathcal{H}_s = T_s + V_s.\tag{3.75}$$

Com isso, um novo estado de valência, $|\phi^v\rangle$, pode ser definido por meio da relação:

$$|\psi^v\rangle = |\phi^v\rangle - \sum_c |\psi^c\rangle \langle \psi^c | \psi^v \rangle.\tag{3.76}$$

Esse novo estado, faz com que qualquer sobreposição da função de onda dos elétrons de caroço com a função de onda dos elétrons de valência seja eliminada, devido o projetor:

$$\mathcal{P} = \sum_c |\psi^c\rangle\langle\psi^c|. \quad (3.77)$$

Aplicando o hamiltoniano $\mathcal{H}_s$ nesse novo estado, temos:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_s|\phi^v\rangle - \sum_c \mathcal{H}_s|\psi^c\rangle\langle\psi^c|\phi^v\rangle &= \epsilon^v \left[|\phi^v\rangle \sum_c \mathcal{H}_s|\psi^c\rangle\langle\psi^c|\phi^v\rangle \right] \\ \left[\mathcal{H}_s - \sum_c \epsilon^c |\psi^c\rangle\langle\psi^c| \right] |\phi^v\rangle &= \epsilon^v \left[1 - \sum_c |\psi^c\rangle\langle\psi^c| \right] |\phi^v\rangle \\ \left[\mathcal{H}_s + \sum_c (\epsilon^v - \epsilon^c) |\psi^c\rangle\langle\psi^c| \right] |\phi^v\rangle &= \epsilon^v |\phi^v\rangle. \end{aligned} \quad (3.78)$$

Os novos estados $|\psi^v\rangle$ satisfazem a equação Schrödinger de partículas independentes não interagentes com um potencial modificado, onde os autovalores ϵ^v obtidos são os mesmos dos estados de valência iniciais. Esse potencial modificado é denominado pseudopotencial e é dado por:

$$\hat{V}_p = \hat{V}_s + \sum_c (\epsilon^v - \epsilon^c) |\psi^c\rangle\langle\psi^c|. \quad (3.79)$$

Por outro lado, $|\phi^v\rangle$ são pseudo-funções de onda. Note que o segundo termo do pseudopotencial, equação 3.79, é positivo devido $\epsilon^v > \epsilon^c$. Por definição, os estados de valência possuem uma energia maior que os estados de caroço.

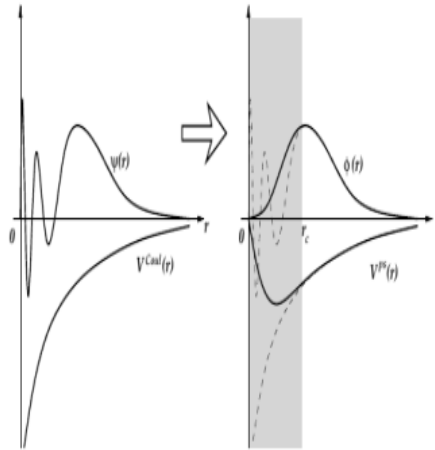


Figura 13 – Representação esquemática da construção do pseudopotencial e pseudo-função de onda. Na figura à esquerda está representado o potencial Coulombiano e a função de onda de valência real. À direita, a curva tracejada representa o comportamento real e r_c é o raio de corte onde o potencial e a função de onda não é alterado. Figura retirada da referência.

Fonte: [35].

O pseudopotencial representa o potencial efetivo que os elétrons de valência experimentam se a única função dos elétrons de caroço fosse repeli-los. As pseudo-funções de onda sentem um potencial Coulombiano atrativo, sendo que ele é blindado próximo ao núcleo pelos elétrons de caroço. Assim, é adotado um potencial mais suave, sem a singularidade $\frac{1}{r}$ nas proximidades do núcleo. A figura 13 mostra o comportamento similar entre o potencial Coulombiano, a autofunção de valência real, o pseudopotencial e a pseudo-função. Além disso, a região em que se formam as ligações é a mesma região que a autofunção real e o potencial são iguais a pseudo-função e o pseudopotencial possuem o mesmo autovalor da função original. Portanto, existe uma reprodução fiel aos estados de valência real e assim preserva a física que descreve os sólidos e moléculas.

3.7 Simulação Computacional e Softwares utilizados

3.7.1 SIESTA

Para obter todos os resultados numéricos e representar graficamente as propriedades eletrônicas e ópticas dos modelos estudados nesse trabalho foi utilizado como plataforma de cálculos o método computacional SIESTA⁶ [36]. A teoria do Funcional da Densidade conforme abordada na seção 3.3, está implementada nesse método, ou seja, o SIESTA faz simulação computacional por primeiros princípios⁷ utilizando de toda a teoria quântica de sistemas multieletrônicos. O método realiza cálculos auto-consistentes para obter resultados de relaxação estrutural além de Dinâmica Molecular.

Neste trabalho utilizamos para os cálculos das interações entre elétrons e íons os pseudo-potenciais de norma conservada na forma totalmente não local de *Troullier-Martins* [21] de norma conservada, na forma fatorada de (Kleinman-Bylander) [37] e um conjunto de base dupla composta de orbitais atômicos numéricos de alcance finito. Orbitais de polarização estão incluídos para todos os átomos. Para o funcional de troca e correlação parametrizado foi empregado a aproximação do gradiente generalizado (GGA) e o funcional (PBE)⁸ [38]. O programa siesta usa um conjunto de bases numéricas e localizadas escrevendo os orbitais de *Kohn-Sham* como combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO). A tolerância para a matriz densidade, ou seja, a auto-consistência desejada para o sistema foi de 10^{-5} .

Nos cálculos de otimização para as estruturas $B_x C_y N_z$ representadas na figura 18, utilizamos uma energia de corte de 300 Ry e conjunto de base do tipo DZP (funções bases Polarizadas Dupla Zeta) responsável pela expansão da função de onda. Foi empregada uma amostragem na zona de Brillouin de Monkhorst-Pack tipo 14x1x14 plano x-z. Todas

⁶ do inglês *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*.

⁷ *ab-initio*.

⁸ dos autores: *Perdew, Burke e Ernzerhof*

as geometrias foram relaxadas sendo interrompidas quando as forças totais em cada átomo fosse inferior a $0,01\text{eV}/\text{\AA}$.

Utilizamos 100 pontos-K para o cálculo das estruturas de bandas para cada caminho dentro da zona de Brillouin. Realizamos testes com mais pontos, maiores valores de energia de corte, mas a energia total, a densidade de estados (DOS) e estruturas de bandas não sofreram mudanças significativas.respectivamente. Além disso, adotamos um critério de convergência, onde a auto-consistência é alcançada quando a máxima diferença entre a saída ea entrada de cada elemento da matriz de densidade, de um ciclo auto-consistente, fosse menor do que 10^{-5} .

Para investigar as propriedades óticas utilizamos uma faixa de energia de $[0, 30]$ eV para seu espectro de frequência com o vetor de propagação da luz na direção 010 perpendicular a estrutura. A largura da gaussiana utilizada foi de 0.1 eV para todas as estruturas. Como a estrutura é plana, os cálculos nas outras direções x e z não modificaram os coeficientes óticos ou seja não apresentaram anisotropia. Os cálculos óticos calculados pelo SIESTA é fundamentado na teoria da perturbação dependente do tempo na regra de ouro de fermi e fazendo uso da aproximação do momento de dipolo abordado na seção 4. Onde a parte imaginária da função dielétrica foi dada por:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2 \Omega} \sum_{cv} \sum_{\vec{k}} |\langle \psi_{c\vec{k}} | \hat{e} \cdot \vec{p} | \psi_{v\vec{k}} \rangle|^2 \delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega), \quad (3.80)$$

Onde ω é a frequência da radiação incidente em unidades de energia, m é a massa do elétron, Ω representa o volume da supercélula, $\vec{p}$ é o vetor de momento e o $\hat{e}$ é o vetor unitário de polarização na direção do campo elétrico incidente. O fator no somatório da equação 3.80 é para uma transição vertical de uma banda de valência preenchida $|\psi_{v\vec{k}}\rangle$ de energia $E_{v\vec{k}}$ para uma banda de condução vazia $\langle \psi_{c\vec{k}}|$ de energia $E_{c\vec{k}}$ como mesmo vetor $\vec{k}$ na transição entre as bandas. A parte real de $\epsilon(\omega)$ está relacionada com a parte imaginária da transformação de Kramers-Kroning conforme veremos no capítulo 4. Podemos derivar os coeficientes óticos de $\epsilon_1(\omega)$ e $\epsilon_2(\omega)$ como a condutividade elétrica que é dada por Nos cálculos das propriedades óticas realizados com o **SIESTA** para a estrutura $B_3C_2N_3$ 22(e) sinalizou:The following floating-point exceptions are signalling: IEEE UNDERFLOW FLAG IEEE DENORMAL.

$$\sigma(\omega) = Re \left[-i \frac{\omega}{4\pi} (\epsilon - 1) \right], \quad (3.81)$$

onde Re é parte real.

4 Propriedades Óticas em Materiais

Nesta seção descrevemos como as propriedades óticas surgem a partir das propriedades eletrônicas e como ocorrem as interações elétron-fóton nos materiais. Uma forma de explorar as estruturas dos sólidos é realizar experimentos com luz, como iluminar uma amostra. Com isso podemos obter as propriedades óticas - ou dielétricas - dos materiais de forma a entendermos a interação da radiação com a matéria em diferentes faixas espectrais e em diferentes materiais. A figura 16 apresenta o amplo espectro das ondas eletromagnéticas juntamente com as energias associadas com os estados do sólido cristalino.

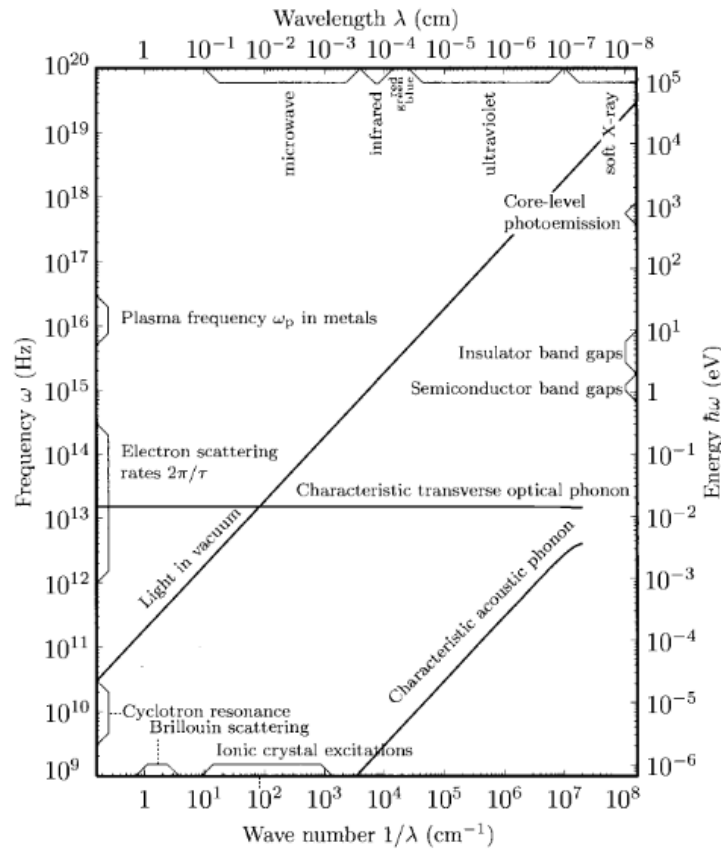


Figura 14 – Esquema de energias e escalas de comprimento envolvidos na interação entre o campo eletromagnético e a matéria condensada.

Fonte: Imagem obtida da referência [39]

É indispensável o estudo do comportamento eletrônico e ótico para compreendermos o funcionamento de dispositivos semicondutores como por exemplo: lasers, diodos emissores de luz (LEDs), fotodetectores e demais dispositivos optoeletrônicos modernos.

A análise das propriedades óticas dos sólidos são úteis para a determinação quantitativa da estrutura de bandas e para o estado fundamental a energia de gap de diversos materiais semicondutores abrange um intervalo de energia de $[0, 2]$ eV. De forma que fótons

que possuam energia suficiente devem excitar os elétrons acarretando transições entre bandas.

Os processos ópticos em materiais se classificam em três grupos: reflexão, propagação e transmissão. A figura 17 representa um feixe de luz incidindo no meio ótico. Uma parcela da luz é refletida, enquanto o restante penetra no meio e se propaga através deste. Caso essa luz atinja a interface traseira, pode ocorrer novamente uma reflexão ou uma transmissão. Sendo que a quantidade de luz, que é transmitida está relacionada a refletividade nas superfícies frontal e traseira como também a forma como a luz se propaga através do meio. E durante a propagação pode haver, absorção, emissão e espalhamento de luz.

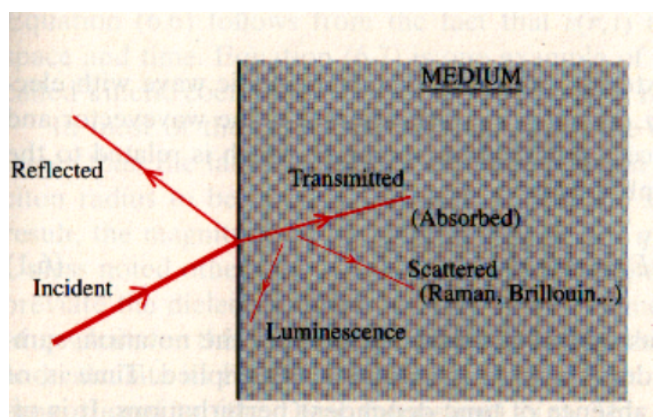


Figura 15 – Esquema da incidência de luz em um material e os processos ópticos decorrentes da propagação do feixe no meio.

Fonte: Imagem extraída da referência YuCardona [40]

Os fenômenos óticos que podem ocorrer enquanto a luz se propaga através do meio ótico podem ser:

- A **refração** causa mudança na direção de propagação da luz devido as velocidades efetivas do fluxo de energia menores que no espaço livre conforme descrito pela **Lei de Snell**.
- A **absorção** ocorre durante a propagação. De forma que nos pontos de absorção intensa a frequência da luz entra em ressonância com as frequências de transição dos átomos no meio. Enquanto avança pelo material o feixe é atenuado. E a transmitância dependerá da absorção material. Já que a parte não absorvida será transmitida. A coloração dos materiais óticos dependem da absorção seletiva
- A **luminescência** caracteriza a emissão espontânea ou estimulada de luz por átomos excitados em materiais. De forma que um átomo que absorve um fóton com energia $h\nu$ promove um elétron a um estado excitado. Portanto a luminescência, pode

acompanhar a propagação da luz em um meio absorvente. O feixe de luz é geralmente emitido em todas as direções e têm frequência diferente do feixe incidente.

- O **Espalhamento** se caracteriza pela mudança de direção, e algumas vezes também variação na frequência depois de interagir com o meio. Existe dois tipos de espalhamento que pode ocorrer no meio, o espalhamento elástico no qual a frequência do fóton espalhado permanece a mesma do fóton incidente, e inelástico quando a frequência é modificada pelo espalhamento.

A reflexão na superfície de um material é descrita pelo seu coeficiente de reflexão ou refletividade na superfície e representa a razão entre intensidade refletida pela intensidade incidente do feixe de luz. Similarmente podemos definir a transmitância como a razão entre a intensidade transmitida pela intensidade incidente conforme as equações 4.4 e 4.5:

$$R = \frac{I_r}{I_i} \quad (4.1)$$

$$T = \frac{I_t}{I_i} \quad (4.2)$$

Para o caso em que não há absorção e nem espalhamento temos a conservação da energia definida como:

$$R + T = 1 \quad (4.3)$$

Em um meio que não absorve a radiação incidente, como em um material transparente a grandeza que relaciona a mudança na velocidade da luz quando atravessa o meio é o índice de refração n , o qual é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo c e a velocidade de fase da luz no meio v . Como esse índice depende da frequência angular da onda incidente e consequentemente do comprimento de onda, podemos expressar como função da frequência ou do comprimento de onda $n(\omega)$ e $n(\lambda)$.

Neste capítulo, iremos descrever como as propriedades óticas aparecem partindo das propriedades eletrônicas e, dessa forma, como ocorrem as interações elétron-fóton em cada material. Uma forma de investigar as estruturas dos materiais é produzir experimentos utilizando luz, como iluminar uma amostra. Dessa forma podemos obter as propriedades óticas - ou dielétricas - do material estudado de forma a compreendermos melhor a interação da matéria com a radiação em diversas faixas espectrais e em diferentes tipos de materiais. A figura 16 apresenta o amplo espectro das ondas eletromagnéticas juntamente com as energias associadas com os estados do sólido cristalino.

O estudo do comportamento eletrônico e óptico é fundamental para a compreensão da operação de dispositivos semicondutores, como lasers, diodos emissores de luz (LEDs), fotodetectores e outros dispositivos optoeletrônicos modernos. A análise das propriedades óticas dos sólidos é útil para a determinação quantitativa da estrutura da banda e do

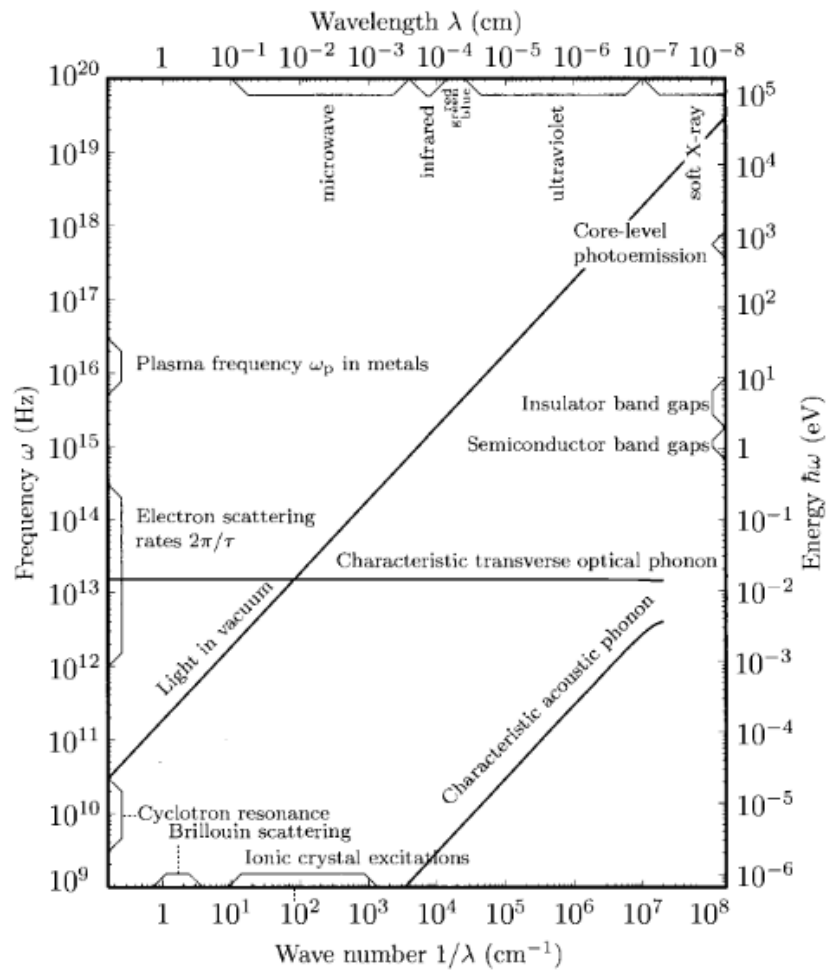


Figura 16 – Esquema de energias e escalas de comprimento envolvidos na interação entre o campo eletromagnético e a matéria condensada.

Fonte: Imagem obtida da referência [39]

estado fundamental. As energias de de vários materiais semicondutores cobrem a faixa de energia de $[0, 2]$ eV, então fótons com energia suficiente devem excitar elétrons para causar transições entre bandas de energia.

Os processos óticos em materiais são divididos em três grupos: reflexão, propagação e transmissão. Na figura, ref fig: feixe de luz incidente representa o feixe de luz incidente no meio ótico. Parte da luz é refletida, enquanto o resto da luz penetra no meio e se propaga através dele. Se esta luz atingir a interface traseira, ela será refletida ou transmitida novamente, onde a quantidade de luz transmitida está relacionada à refletividade das superfícies frontal e traseira e a forma como a luz viaja através do meio. E pode haver absorção, emissão e espalhamento de luz no processo de propagação.

Os fenômenos óticos que podem ocorrer enquanto a luz se propaga através do meio ótico podem ser:

- A **refração** causa mudança na direção de propagação da luz devido as velocidades

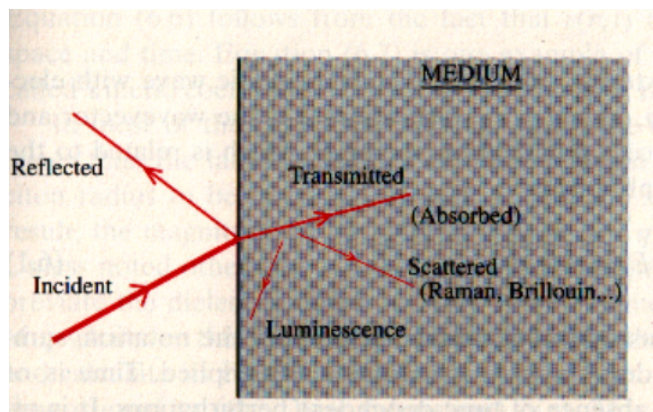


Figura 17 – Esquema da incidência de luz em um material e os processos óticos decorrentes da propagação do feixe no meio.

Fonte: Imagem extraída da referência YuCardona [40]

efetivas do fluxo de energia menores que no espaço livre conforme descrito pela **Lei de Snell**.

- A **absorção** ocorre durante a propagação. De forma que nos pontos de absorção intensa a frequência da luz entra em ressonância com as frequências de transição dos átomos no meio. Enquanto avança pelo material, o feixe é atenuado. E a transmitância dependerá da absorção material. Já que a parte não absorvida será transmitida. A coloração dos materiais óticos dependem da absorção seletiva
- A **luminescência** caracteriza a emissão espontânea ou estimulada de luz por átomos excitados em materiais. De forma que um átomo que absorve um fóton com energia $\hbar\nu$ promove um elétron a um estado excitado. Portanto a luminescência, pode acompanhar a propagação da luz em um meio absorvente. O feixe de luz é geralmente emitido em todas as direções e têm frequência diferente do feixe incidente.
- O **Espalhamento** se caracteriza pela mudança de direção, e algumas vezes também variação na frequência depois de interagir com o meio. Existe dois tipos de espalhamento que pode ocorrer no meio, o espalhamento elástico no qual a frequência do fóton espalhado permanece a mesma do fóton incidente, e inelástico quando a frequência é modificada pelo espalhamento.

A reflexão na superfície de um material é dita como sendo o seu coeficiente de reflexão (ou refletividade) na superfície e significa a razão entre intensidade refletida e a intensidade incidente do feixe de luz. DE maneira análoga, podemos definir a transmitância como a razão entre a intensidade transmitida e a intensidade incidente conforme as equações

4.4 e 4.5:

$$R = \frac{I_r}{I_i} \quad (4.4)$$

$$T = \frac{I_t}{I_i} \quad (4.5)$$

Quando não há absorção e nem espalhamento temos que conservação da energia definida como:

$$R + T = 1 \quad (4.6)$$

Um meio em que não ocorre absorção da radiação incidente, como em um material transparente, a grandeza que relaciona a mudança na velocidade da luz quando atravessa o meio é o índice de refração n , que é definido como sendo a razão entre a velocidade da luz no vácuo c e a velocidade de fase da luz no meio que está se propagando v , de forma que sempre será menor ou igual 1. Observe que esse índice depende da frequência angular da onda incidente e, assim, consequentemente, do comprimento de onda, onde podemos expressá-lo como função da frequência ou do comprimento de onda $n(\omega)$ e $n(\lambda)$.

A propagação da luz é um modo de transmissão da energia cuja velocidade é:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} \cong 3.10^8 m/s \quad (4.7)$$

Onde ϵ_r é a constante dielétrica relativa e μ_r é a permeabilidade magnética relativa.

A propagação do feixe através de um meio transparente é descrito pelo índice de refração (n), o qual está relacionado com a velocidade da luz no vácuo (c) e a velocidade da luz no meio v da seguinte maneira,

$$n = \frac{c}{v}. \quad (4.8)$$

onde c é a velocidade da luz e v é a velocidade da luz no meio.

A absorção da luz em um meio óptico é medida pelo seu coeficiente de absorção (α). Esse é definido como a fração da energia absorvida em unidades de comprimento do meio (cm^{-1}).

Vamos considerar um feixe inicialmente se propagando na direção z , cuja intensidade na posição z é $I(z)$. A diminuição de sua intensidade infinitesimal é dada por:

$$d\vec{I} = -\alpha \vec{I}(z) dz. \quad (4.9)$$

Integrando a equação acima e reorganizando-a, obtemos a **Lei de Beer's**:

$$\vec{I}(z) = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (4.10)$$

onde temos que I_0 é a intensidade óptica na direção $z = 0$. Podemos ver que com essa equação a intensidade do feixe de luz diminui exponencialmente, à medida que ela vai sendo absorvida pelo meio.

4.0.1 Índice de Refração Complexo e a Função Dielétrica

Com a análise dos coeficientes ópticos dos materiais, podemos apresentar a absorção e a refração da luz em um meio óptico através de uma única quantidade, chamada de índice de refração complexo, denominado por $(\tilde{n})$. Ele pode ser definido através da seguinte equação:

$$\tilde{n} = n + ik. \quad (4.11)$$

A parte real n do índice de refração complexo é o mesmo definido na equação 4.8. A parte imaginária do $\tilde{n}$ é chamada de *coeficiente de extinção* (k).

O coeficiente de extinção está relacionado diretamente com o coeficiente de absorção (α) do meio. Podemos encontrar essa relação considerando a propagação de uma onda eletromagnética através de um meio com índice de refração complexo. Vamos supor que uma onda se propague na direção z , podemos escrever o campo elétrico como:

$$\varepsilon(z, t) = \varepsilon_0 e^{i(kz - \omega t)}, \quad (4.12)$$

onde temos que k é o vetor de onda da luz, ω é a frequência angular e $|\varepsilon_0|$ é a amplitude em $z=0$. Para um meio não absorvente, de índice de refração n , o vetor de onda da luz é reduzido de um fator n . Assim, podemos relacionar k e ω por meio da equação:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda/n} = \frac{n \omega}{c}. \quad (4.13)$$

Ao generalizarmos para um meio absorvente, temos:

$$k = \tilde{n} \frac{\omega}{c} = (n + ik) \frac{\omega}{c}. \quad (4.14)$$

Substituindo a equação acima na equação 4.12 e reorganizando os termos temos:

$$\varepsilon(z, t) = \varepsilon_0 e^{-(k\omega z)/c} e^{i(\omega n z/c - \omega t)} \quad (4.15)$$

Através da equação 4.15, podemos mostrar que a intensidade diminui exponencialmente no meio com um decaimento constante de $2 \times (k\omega/c)$. Comparando com a equação

4.10, concluímos que:

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (4.16)$$

onde λ é o comprimento de onda no espaço. Com esse resultado, vemos que k é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção.

O índice de refração levando em consideração frequências ópticas, isto é, $\mu_r \cong 1$ nos levar a expressar o índice de refração do meio óptico em termos apenas da função dielétrica $\epsilon(\omega)$:

$$n = \sqrt{\epsilon(\omega)}. \quad (4.17)$$

Foi visto anteriormente que n é complexo, logo, $\epsilon(\omega)$ deve ser complexo. Dessa forma, a função dielétrica complexa pode ser descrita como contendo separadamente a parte real ϵ_1 e uma imaginária ϵ_2 ,

$n \cong \sqrt{\epsilon_r}$ para materiais transparentes.

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega), \quad (4.18)$$

e análogo a equação 4.17, podemos relacionar $\tilde{n}$ e $\tilde{\epsilon}(\omega)$ através da equação abaixo:

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon}(\omega). \quad (4.19)$$

Usando as equações 4.11, 4.18, 4.19 podemos mostrar a dependência explícita da parte real e imaginária de $\tilde{n}$ e $\tilde{\epsilon}(\omega)$:

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad e \quad \epsilon_2(\omega) = 2nk. \quad (4.20)$$

Dessa forma, podemos ver que o índice de refração é baseado na determinação pela parte real da função dielétrica, enquanto a absorção é determinada pela parte imaginária.

Considerando um meio semi-infinito isotrópico no vácuo, podemos ainda descrever a refletividade com a dependência de n e k :

$$R = \frac{|\tilde{n} - 1|^2}{|\tilde{n} + 1|^2} = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}. \quad (4.21)$$

Como foi visto, o coeficiente de absorção e o índice de refração possuem uma relação entre si. Isso ocorre devido ao fato de serem derivados da parte real e imaginária de um único parâmetro, o índice de refração complexo. Por exemplo, se considerarmos o princípio

da casualidade, reproduzimos relações gerais entre a parte real e imaginária da função dielétrica. Essas relações são conhecidas como **Relações de Kramers–Kronig - KKR**s.

A parte real e imaginária da função dielétrica pode ser obtida usando as KKR, s,

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (4.22)$$

e

$$\epsilon_2 = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (4.23)$$

onde temos que $\mathcal{P}$ é o valor principal da integral. As KKR, s são muito úteis, a partir da medida de um deles pode-se obter todos os outros, já que há uma dependência dos coeficientes ópticos.

Levando em consideração a teoria de perturbação dependente do tempo, podemos calcular a parte imaginária da função dielétrica na aproximação do momento de dipolo. Para isso, vamos considerar inicialmente o hamiltoniano de uma partícula livre:

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}). \quad (4.24)$$

Ao considerar o movimento da carga pontual $-e$ na presença de um campo eletromagnético externo, escrevemos o operador momento do elétron $\vec{p}$ como $\vec{p} + (e\vec{A}/c)$, onde $\vec{A}$ é o potencial vetor. Logo, o hamiltoniano é dado por:

$$H = \frac{1}{2m} \left[\vec{p} + \left(\frac{e\vec{A}}{c} \right) \right]^2 + V(\vec{r}). \quad (4.25)$$

O termo $\vec{p} + (e\vec{A}/c)^2$ pode ser expandido e usando o gauge de Coulomb:

$$\Phi = 0 \quad \text{e} \quad \nabla \cdot \vec{A} = 0, \quad (4.26)$$

onde $\Phi(\vec{r}, t)$ é um potencial escalar. Podemos aproximar H como:

$$H = H_0 + \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}. \quad (4.27)$$

Comparando com o hamiltoniano da equação 4.24, esse novo termo que surge é proveniente da interação entre a radiação e o elétron. Esse novo termo é conhecido como *Hamiltoniano de Interação Elétron-Radiação* (H_{eR}):

$$H_{eR} = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}. \quad (4.28)$$

Vamos assumir que $\vec{A}$ é fraco, assim, podemos, então, aplicar a teoria da perturbação dependente do tempo, na forma da Regra de Ouro de Fermi, para calcular a probabilidade de transição de um elétron no estado de banda de valência $|v\rangle$ (com energia E_v e vetor de onda $\vec{k}_v$) e a banda de condução $|c\rangle$ (com energia E_c e vetor de onda $\vec{k}_c$).

Em primeiro lugar, precisamos avaliar os elementos da matriz:

$$|\langle c|H_{eR}|v\rangle|^2 = \left(\frac{e}{mc}\right)^2 |\langle c|\vec{A}\cdot\vec{p}|v\rangle|^2 \quad (4.29)$$

Vamos escrever o vetor potencial $\vec{A}$ como sendo $A\hat{e}$, sendo que $\hat{e}$ é um vetor unitário e paralelo a $\vec{A}$. A amplitude do vetor potencial $\vec{A}$ pode ser expresso em termos da amplitude de campo elétrico incidente $\vec{E}(\vec{q}, \omega)$:

$$A = -\frac{E}{2q} \{ \exp[i(\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega t)] + \exp[-i(\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega t)] \}. \quad (4.30)$$

Ao realizar o cálculo dos elementos de matrizes, vemos que ele envolve a integração sobre o espaço. Na integração ao longo do tempo, o termo $\exp[i(-\omega t)]$ na equação 4.30 e os fatores correspondentes nas funções elétricas, levam a:

$$\int \exp\left(\frac{iE_c t}{\hbar}\right) \exp[i(-\omega t)] \exp\left(\frac{iE_v t}{\hbar}\right) dt \propto \delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega), \quad (4.31)$$

onde a função delta, foi obtida pela Regra de Ouro de Fermi. Com esse resultado, nos mostra que o elétron na banda de valência absorve a energia do fóton e é então excitado para a banda de condução, e além disso, este termo descreve um processo de **absorção**. Enquanto o termo referente ao complexo do conjugado na equação 4.30 dá origem à $\delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) + \hbar\omega)$. Ele será diferente de zero quando um elétron que esta inicialmente na banda de condução emite um fóton e vai para a banda de valência. Como este processo ocorrer na presença de um campo externo, este termo descreve o processo de **emissão estimulada**.

As funções que descrevem os elétrons na banda de valência e condução são dadas por:

$$|v\rangle = u_{v,\vec{k}_v}(\vec{r}) \exp[i(\vec{k}_v\cdot\vec{r})], \quad (4.32)$$

e

$$|c\rangle = u_{c,\vec{k}_c}(\vec{r}) \exp[i(\vec{k}_c\cdot\vec{r})]. \quad (4.33)$$

Usando a expressão para A dada na equação 4.30, temos:

$$|\langle c|\vec{A}\cdot\vec{p}|v\rangle|^2 = \frac{|E|^2}{4q^2} \left| \int u_{c,\vec{k}_c}^* \exp[i(\vec{q} - \vec{k}_c)\cdot\vec{r}] (\hat{e}\cdot\vec{p}) u_{v,\vec{k}_v} \exp(i\vec{k}_v\cdot\vec{r}) d\vec{r} \right|^2, \quad (4.34)$$

operando $\vec{p}$ em $u_{\vec{v},\vec{k}_v} \exp(i\vec{k}_v \cdot \vec{r})$, obtemos:

$$\int u_{\vec{c},\vec{k}_c}^* \exp[i(\vec{q} - \vec{k}_c + \vec{k}_v) \cdot \vec{r}] \vec{p} u_{\vec{v},\vec{k}_v} d\vec{r}. \quad (4.35)$$

Vejamos que a coordenada $\vec{r}$ pode ser escrita como $\vec{r} = \vec{R}_j + \vec{r}'$, onde $\vec{R}_j$ é o vetor de rede e $\vec{r}'$ é o vetor de rede da célula unitária. Devido à periodicidade das funções $u_{\vec{c},\vec{k}_c}$ e $u_{\vec{v},\vec{k}_v}$, temos que:

$$\begin{aligned} & \int u_{\vec{c},\vec{k}_c}^* \exp[i(\vec{q} - \vec{k}_c + \vec{k}_v) \cdot \vec{r}] \vec{p} u_{\vec{v},\vec{k}_v} d\vec{r} = \\ & \left(\sum_j \exp[i(\vec{q} - \vec{k}_c + \vec{k}_v) \cdot \vec{R}_j] \right) \int_{cel \text{ unit}} u_{\vec{c},\vec{k}_c}^* \exp[i(\vec{q} - \vec{k}_c + \vec{k}_v) \cdot \vec{r}'] \vec{p} u_{\vec{v},\vec{k}_v} d\vec{r}'. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Com isso, vemos que o somatório sobre todos os vetores de rede $\vec{R}_j$ resulta na função delta $\delta(\vec{q} - \vec{k}_c + \vec{k}_v)$. A equação abaixo é uma consequência da simetria de translação do cristal:

$$\vec{k}_c = \vec{q} + \vec{k}_v. \quad (4.37)$$

Usando a equação 4.37, temos que a integral sobre a célula unitária, dada pela equação 4.36, pode ser reduzida como:

$$\int_{cel \text{ unit}} u_{\vec{c},\vec{k}_c}^* \exp[i(\vec{q} - \vec{k}_c + \vec{k}_v) \cdot \vec{r}'] \vec{p} u_{\vec{v},\vec{k}_v} d\vec{r}' = \int_{cel \text{ unit}} u_{\vec{c},\vec{k}_v+\vec{q}}^* \vec{p} u_{\vec{v},\vec{k}_v} d\vec{r}'. \quad (4.38)$$

Vamos realizar mais uma simplificação na equação logo acima. Vamos considerar que $\vec{q}$ é muito menor que o tamanho da zona de Brillouin e, dessa forma, consequentemente $u_{\vec{c},\vec{k}_v+\vec{q}}$ pode agora ser expandida em série de Taylor em $\vec{q}$.

$$u_{\vec{c},\vec{k}_v+\vec{q}} = u_{\vec{c},\vec{k}_v} + \vec{q} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} u_{\vec{c},\vec{k}_v} + \dots \quad (4.39)$$

Como $\vec{q}$ é muito pequeno, vemos que os termos q-dependentes podem ser eliminados e assim, os elementos de matrizes podem ser expressos da seguinte forma:

$$|\langle c | \hat{e} \cdot \vec{p} | v \rangle|^2 = \left(\int_{cel \text{ unit}} u_{\vec{c},\vec{k}}^* (\hat{e} \cdot \vec{p}) u_{\vec{v},\vec{k}} d\vec{r} \right)^2. \quad (4.40)$$

Essa aproximação é conhecida como **Aproximação do Dipolo Elétrico** e o elemento de matriz da equação é denominado elemento da matriz de transição do dipolo elétrico [40].

Podemos simplificar a notação, onde vamos omitir o sobrescrito v e c no vetor de onda do elétron $\vec{k}_v$ e $\vec{k}_c$, logo, estes elementos serão os mesmos. Na maior parte dos casos, o momento do elemento de matriz em 4.40 não possui uma dependência forte de $\vec{k}$, assim, vamos substituí-lo pela constante $|\mathcal{P}_{cv}|^2$. Dessa forma, a equação 4.29 pode ser simplificada e expressa como:

$$|\langle c|H_{eR}|v\rangle|^2 = \left(\frac{e}{mc}\right)^2 |A|^2 |\mathcal{P}_{cv}|^2. \quad (4.41)$$

Podemos ainda obter a probabilidade de transição de dipolo eletrônico ($\mathcal{R}$), para a absorção de fótons por unidade de tempo, substituindo as equações 4.41 e 4.30 na regra de Ouro de Fermi, que fica da seguinte forma:

$$\mathcal{R} = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \sum_{\vec{k}_c, \vec{k}_v} |\langle c|H_{eR}|v\rangle|^2 \delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega), \quad (4.42)$$

onde temos,

$$\mathcal{R} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{m\omega}\right)^2 \left|\frac{E(\omega)}{2}\right|^2 \sum_k |\mathcal{P}_{cv}|^2 \delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega), \quad (4.43)$$

Ao restringirmos a soma de todos os k_s por unidade de volume do cristal, logo, teremos que a equação 4.43 nos fornecerá a taxa de transição por unidade de volume do cristal. A potência dissipada, $\mathcal{P}$, pelo campo devido à absorção do meio é dada pela probabilidade de transição por unidade de volume multiplicada pela energia em cada fóton:

$$\mathcal{P} = \mathcal{R}\hbar\omega. \quad (4.44)$$

A potência perdida pode ser expressa em termos de ϵ_2 e α . Onde a taxa de diminuição de energia do feixe incidente por unidade de volume é dada por

$$-\frac{dI}{dt} = -\left(\frac{dI}{dx}\right)\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{c}{n}\alpha I = \frac{\epsilon_2(\omega)I}{n^2}. \quad (4.45)$$

A densidade de energia I esta relacionada ao campo pela seguinte fórmula:

$$I = \frac{n^2}{8\pi} |E(\omega)|^2. \quad (4.46)$$

Em fim, igualando a equação 4.45 com a equação 4.44, obteremos a parte imaginária da função dielétrica:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2\pi e}{m\omega}\right)^2 \sum_k |\mathcal{P}_{cv}|^2 \delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega). \quad (4.47)$$

Usando as KKR's, obtemos a expressão para ϵ_1 , que é a parte real da função dielétrica:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{4\pi\epsilon_0 m} \left[\sum_k \left(\frac{2}{m\hbar\omega_{cv}} \frac{|\mathcal{P}_{cv}|^2}{\omega_{cv}^2 - \omega^2} \right) \right], \quad (4.48)$$

onde $\hbar\omega_{cv} = E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v)$.

Baseando-se nas discussões feitas sobre as propriedades óticas, podemos encontrar como um certo material se comporta na presença da luz e assim analisar as possíveis aplicações na área tecnológica. Para os cálculos das propriedades óticas utilizamos da aproximação do dipolo elétrico.

O cálculo de transições radiativas pela Mecânica Quântica é baseado na teoria de perturbação dependente do tempo.

A interação luz matéria é descrita por probabilidades de transição, as quais podem ser calculadas usando a regra de ouro de Fermi.

Faixas de frequências óticas 0-1,6 eV região do infra-vermelho, 1,6 eV-3,2 eV região visível e 3,2 eV-30 eV região do ultravioleta.

Parte II

Resultados e Conclusões

5 Monocamadas $B_xC_yN_z$

5.1 Motivação

A similaridade estrutural e as ligações covalentes sp^2 que apresentam uma camada de grafite (grafeno) e o nitreto de boro hexagonal (h-BN) com a particularidade de formar estruturas híbridas do tipo $B_xC_yN_z$ com propriedades intermediárias entre esses dois compostos, motivou a investigação das propriedades estruturais e eletrônicas de diversas estruturas $B_xC_yN_z$, com distintas estequiometrias [5]. Essas estruturas foram derivadas de uma camada de grafite com inserção de átomos de boro, carbono e nitrogênio em cada local, e as estequiometrias investigadas foram, BCN_2 , B_2CN , B_2CN_2 , BC_2N e $B_3C_2N_3$. Os modelos investigados estão representados na figura 18.

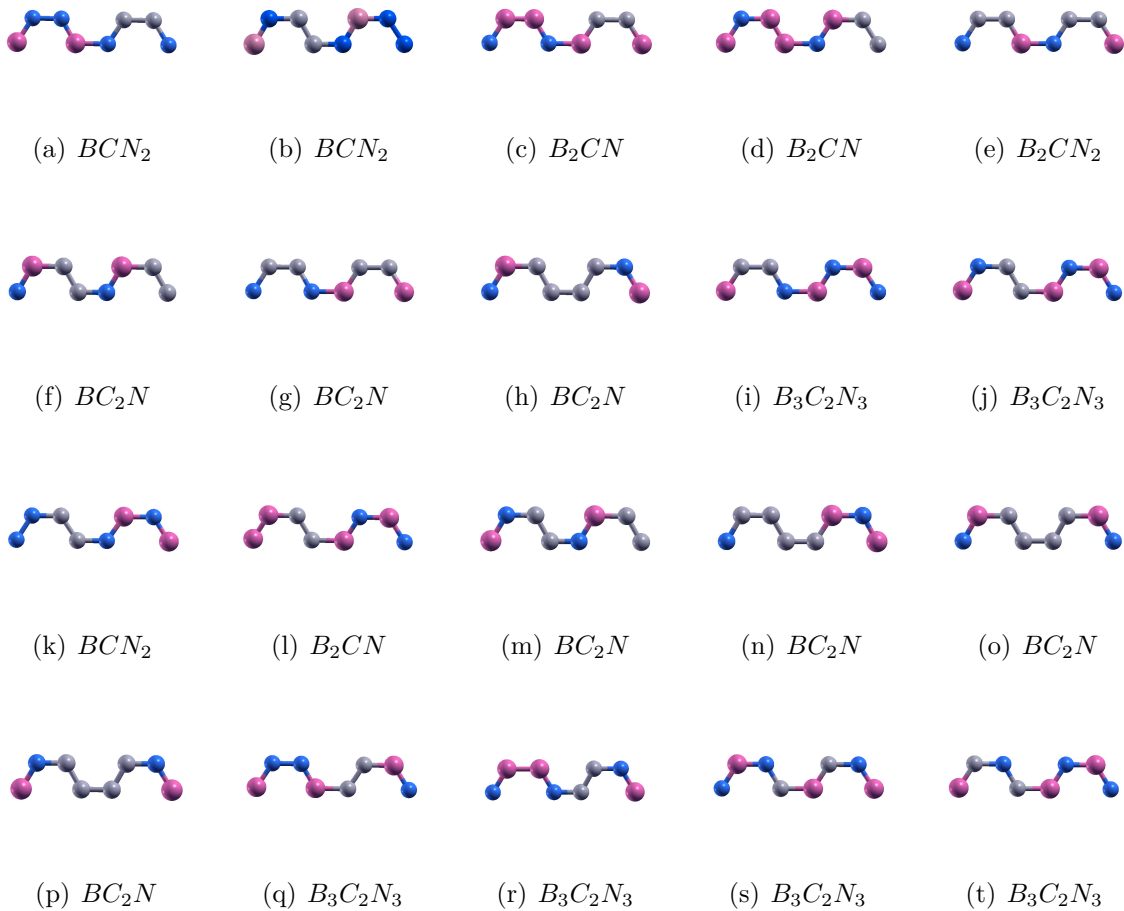


Figura 18 – Ilustração das monocamadas $B_xC_yN_z$ consideradas neste trabalho. Os átomos de boro, carbono e nitrogênio são representados pelas esferas, rosa, cinza e azul respectivamente.

As células unitárias representadas na figura 18 possuem oito átomos dispostos numa rede retangular (plano x-z). Nesse capítulo, aplicamos toda a metodologia de primeiros princípios discutida na Parte I dessa dissertação, para a obtenção das propriedades estruturais, eletrônicas, como também analisamos o comportamento óptico através dos coeficientes ópticos obtidos para essas monocamadas.

5.2 Estabilidade Eletrônica

Afim de abordar a estabilidade eletrônica das monocamadas $B_xC_yN_x$ representadas na figura 18, apresentamos nessa seção o cálculo teórico dos potenciais químicos. Para esse cálculo utilizamos a abordagem da temperatura nula ($T = 0K$). O potencial químico μ_i , mede a variação da energia livre de Gibbs molar a medida que a quantidade de material n_i varia conforme a equação 5.1.

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{P,T} \quad (5.1)$$

A análise da estabilidade estrutural é realizada através do cálculo da energia de formação *ab-initio*. Para esse cálculo precisamos da energia total calculada pelo SIESTA e o potencial químico da equação 5.1, sem levar em consideração a pressão e a temperatura. Consequentemente obtemos o cálculo da energia de formação para cada configuração da figura 18, considerando os ambientes rico em Boro(B) e rico em Nitrogênio(N).

Em ambos os ambientes, a condição de equilíbrio termodinâmico,

$$\mu_B + \mu_N = \mu_{BN} \quad (5.2)$$

deve ser respeitada. Na equação 5.2, $\mu_{BN} = -362,29$ eV, é o potencial químico do par de BN obtido do cálculo do nitreto de boro hexagonal (h-BN). Em um ambiente rico em nitrogênio o potencial químico do nitrogênio é $\mu_N = \mu_N^{bulk} \approx -270,19$ eV obtido da fase N_2 do nitrogênio sólido. Consequentemente calculamos indiretamente o potencial químico do boro da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mu_{BN} &= \mu_B + \mu_N \\ \rightarrow \mu_B &= \mu_{BN} - \mu_N. \end{aligned} \quad (5.3)$$

O potencial químico do boro é obtido do cálculo de uma folha de Borofeno constituída de 128 átomos, cujo valor foi $\mu_B = \mu_B^{bulk} \approx -88,53$ eV, e o potencial químico do nitrogênio em um ambiente rico em boro é calculado da seguinte forma:

$$\mu_N = \mu_{BN} - \mu_B. \quad (5.4)$$

O potencial químico para o átomo de carbono (C) é obtido do cálculo do grafeno, cujo valor foi $\mu_C \approx -154,95$ eV. Usando esses potenciais químicos, podemos escrever a energia de formação por átomo E_{for} , para as estruturas abordadas nesse trabalho, como:

$$E_{for} = \frac{E_{tot} - n_B\mu_B - n_N\mu_N - n_C\mu_C}{n_{atom}} \quad (5.5)$$

onde E_{tot} é a energia total da camada $B_xC_yN_z$ obtida no cálculo da super-célula realizado pelo SIESTA. Todas as estruturas foram totalmente relaxadas, com forças residuais menores do que 0.01 eV/Å. As constantes n_B, n_N e n_C são os números de átomo de boro, nitrogênio e carbono respectivamente.

No caso em que o número de átomos de boro é idêntico ao de nitrogênio, isto é, quando $n = n_B = n_N$ de forma que temos uma relação $\frac{B}{N} = 1$, a energia de formação será expressa por:

$$\begin{aligned} E_{for} &= E_{tot} - n(\mu_B + \mu_N) - n_C\mu_C \\ \rightarrow E_f &= E_{tot} - n\mu_{BN} - n_C\mu_C. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Essa energia é de extrema importância para investigar as propriedades físicas e químicas do sistema, sendo essa um valor não absoluto, já que estamos usando uma abordagem de pseudo-potenciais. Os resultados obtidos da energia de formação para todas as configurações da figura 18 é dado na tabela 1.

Das estruturas investigadas a mais estável com estequiometria $B_3C_2N_3$ representada pela figura 18(j), possui um valor de energia de formação de $0,12$ eV/átomo e denota uma sequência de ligações C-C em zigue-zague. Observamos também que esse valor de energia de formação é idêntico nos ambientes rico em boro e nitrogênio devido ao fato de que o número de átomos de boro e nitrogênio nessa monocamada são iguais, conforme sublinhado na tabela 1.

A segunda estrutura mais estável tem estequiometria BC_2N figura 18(h), e tem um número máximo de ligações C-C e B-N. Das demais estruturas ricas em carbono aquelas com ligações C-C em zigue-zague como as representadas nas figuras 18(f), 18(m) e 18(p) possuem energia de formação mais baixa do que as estruturas com uma sequência paralela de ligações C-C como representando na figura 18(e) e 18(g).

Essa característica de possuir energia consistentemente mais baixa em estruturas com ligações C-C e B-N em zigue-zague continua válida mesmo para estruturas com

ligações homopolares B-B e N-N pois a estabilidade aprimorada da cadeia zigue-zague de carbono compensa as ligações B-B e N-N altamente energéticas. Como podemos observar na tabela 1 para as estruturas representadas nas figuras 18(o) e 18(p).

Tabela 1 – Energia de formação por átomo das estruturas mostradas na figura 18 calculadas usando o funcional GGA-PBE. Na segunda e terceira coluna temos a energia de formação nos ambientes rico em boro (B) e nitrogênio (N) respectivamente. Nas ultimas três colunas temos as ligações homopolares B-B, N-N e C-C por célula unitária.

Estruturas	E_{for} (eV/átomo)		Ligações por célula		
	PBE				
	Rico em B	Rico em N	B-B	N-N	C-C
(a) BCN_2	0.25	1.15	0	1	1
(b) BCN_2	0.38	1.27	0	2	2
(c) B_2CN	1.01	0.12	2	0	2
(d) B_2CN	1.00	0.11	1	0	1
(e) B_2CN_2	0.53	0.53	0	0	2
(f) BC_2N	0.22	0.22	0	0	4
(g) BC_2N	0.69	0.69	0	0	2
(h) BC_2N	0.14	0.14	0	0	5
(i) $B_3C_2N_3$	0.28	0.28	0	0	1
(j) $B_3C_2N_3$	0.12	0.12	0	0	2
(k) BCN_2	0.39	1.28	0	2	2
(l) B_2CN	0.99	0.10	2	0	2
(m) BC_2N	0.29	0.29	0	0	4
(n) BC_2N	0.33	0.33	0	0	5
(o) BC_2N	0.38	0.38	0	1	5
(p) BC_2N	0.35	0.35	1	0	5
(q) $B_3C_2N_3$	0.40	0.40	0	1	2
(r) $B_3C_2N_3$	0.36	0.36	1	0	2
(s) $B_3C_2N_3$	0.43	0.43	0	0	0
(t) $B_3C_2N_3$	0.43	0.43	0	0	0

Observamos que as estruturas BC_2N representadas pelas figuras 18(m) e 18(n) possui o mesmo número de ligações C-C e B-N, a primeira contém todas as suas ligações em um padrão *zigue-zague* apresentou uma energia menor do que a segunda que contém tanto ligações C-C em *zigue-zague* quanto em *armchair*.

Percebemos uma estabilidade energética no que diz respeito as ligações C-C em *zigue-zague* para as estruturas com estequiometria $B_3C_2N_3$, conforme podemos comparar na tabela 1, Podemos, também observar na tabela que as estruturas que apresentam menos ligações homopolares B-B e N-N são as mais estáveis. Isto é devido ao alto custo energético dessas ligações comparada com as ligações B-N.

Contudo, notamos em nosso estudo que as ultimas estruturas tabeladas com valores de energia de formação iguais a 0,43 eV/átomo não possuem ligações homopolares B-N

e N-N além de ser livre de ligações C-C o que faz ter energias muito mais altas que a estrutura mais estável representada na figura 18(j). Para as demais estequiometrias, BCB_2 e B_2CN observamos que estruturas ricas em nitrogênio possuem uma energia de formação menor no ambiente rico em boro e as ricas em boro apresentam uma energia de formação menor em um ambiente rico em nitrogênio. Isto se deve ao fato das ligações homopolares B-B e N-N serem altamente energéticas.

5.3 Estrutura Eletrônica

Para compreender o comportamento eletrônico de materiais, devemos investigar as propriedades eletrônicas, para isso calculamos a estrutura de bandas e a densidade de estados (DOS)¹ onde realizamos um estudo *ab-initio* com o potencial de troca-correção PBE para todas as configurações mostradas na figura 18.

Observamos que as estruturas que possuem uma maior concentração de carbono, apresentaram um maior gap de energia comparada as que tem menos ligações C-C. Entre esses compostos o que possui maior estabilidade representado na figura 18(h) apresentou um *gap* de 1,07 eV conforme a tabela 4, o que o caracteriza como um semicondutor.

¹ do inglês *Densities of states*.

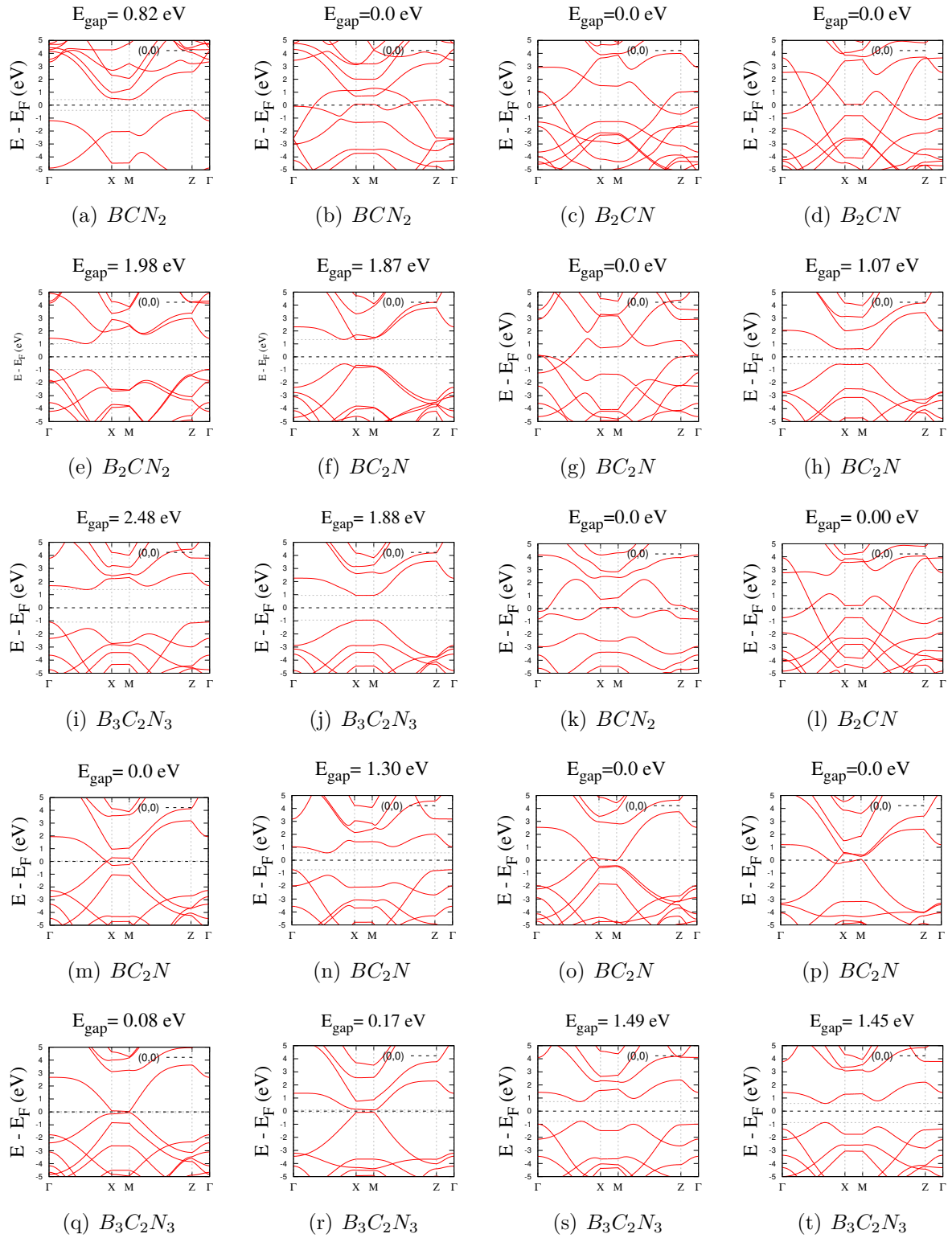


Figura 19 – Estrutura de bandas correspondentes as composições representadas na figura 18. O nível de Fermi foi transladado para o zero em todos os gráficos.

Das estruturas investigadas, as estequiometrias associadas a uma relação B/N (x/z)=1, isto é, que possuem o mesmo número de átomos de boro e nitrogênio, apresentaram os maiores valores de gap eletrônico conforme podemos observar na tabela 2. Por outro lado

as composições com uma razão $\frac{B}{N} \neq 1$, apresentaram pequenos valores de gap eletrônico e são consideradas metálicas, com exceção da estrutura BCN_2 representada na figura 22(a).

Estruturas com gap zero são metálicas devido a sobreposição das bandas. As estruturas, (l), (q) e (r) podem se tornar semicondutoras após uma correção de quase-partícula. Por outro as estruturas destacadas nas figuras 18(b), 18(d), 18(d), 18(m), 18(o) e a 18(p) são metálicas devido a degenerescências relacionadas à simetria.

Geralmente uma cadeia de átomo de carbono em *zigue-zague* isolada apresenta comportamento metálico sempre que sua vizinhança é composta em ambos os lados, por átomos com valência média não igual a quatro, independente da estequiometria [5]. Este é o caso das estruturas com estequiometrias BCN_2 , B_2CN mostradas nas figuras 18(b), 18(k), 18(d) e 18(l) respectivamente. Essas estruturas contêm ligações C-C em *zigue-zague* e são cercadas em ambos os lados por nitrogênio e boro. O mesmo é válido para as estruturas $B_3C_2N_3$ (q) e (r) representadas nas figuras 18(q) e 18(r) respectivamente. Ademais, observamos que estruturas com ligações C-C em *zigue-zague* isoladas podem se tornar metálicas quando cercadas em ambos os lados por átomos de boro e nitrogênio.

Devido a deslocalização dos orbitais de valência do boro, a cadeia *zigue-zague* dos átomos de boro como podemos observar nas estruturas B_2CN figura 18(d) e 18(l), da origem a uma banda metálica quase unidimensional altamente dispersiva, ao longo da direção da cadeia [5]. Como também uma cadeia de ilhas hexagonais B_2C_4 como nas estruturas B_2CN e BC_2N mostradas nas figuras 18(c) e 18(g) respectivamente apresentam comportamento metálico.

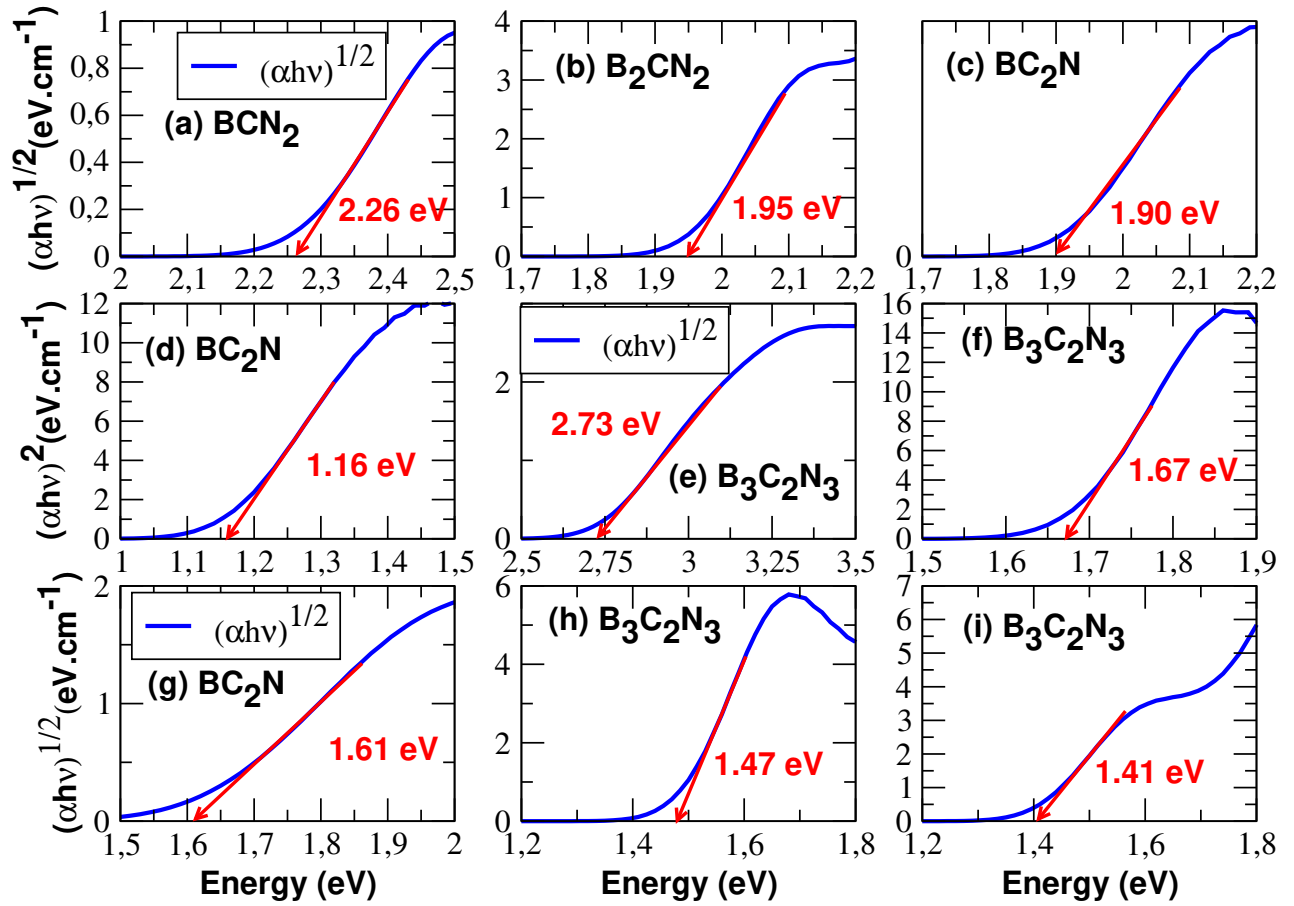


Figura 20 – Representações gráficas do cálculo do gap óptico obtido pela técnica de Tauc-Plot. As letras de (a) a (i) correspondem as estruturas representadas na figura 22

Tabela 2 – Energia de formação em eV/átomo em um ambiente rico em Nitrogênio e no ambiente rico em boro para as estruturas $B_xC_yN_z$ mostradas na figura 18. O band-gap de energia em (eV) no nível GGA é dado na terceira coluna.

<i>Structure</i>	E_{for} N-Rich (eV/átomo)	E_{for} B-Rich (eV/atom)	E_{gap} (eV)
(a) BCN_2	0.25	1.15	0.82
(b) BCN_2	0.38	1.27	0.00
(c) B_2CN	1.01	0.12	0.00
(d) B_2CN	1.00	0.11	0.00
(e) B_2CN_2	0.53	0.53	1.98
(f) BC_2N	0.22	0.22	1.90
(g) BC_2N	0.69	0.69	0.00
(h) BC_2N	0.14	0.14	1.07
(i) $B_3C_2N_3$	0.28	0.28	2.49
(j) $B_3C_2N_3$	0.12	0.12	1.88
(k) BCN_2	0.39	1.28	0.00
(l) B_2CN	0.99	0.10	0.00
(m) BC_2N	0.29	0.29	0.00
(n) BC_2N	0.33	0.33	1.30
(o) BC_2N	0.38	0.38	0.00
(p) BC_2N	0.35	0.35	0.00
(q) $B_3C_2N_3$	0.40	0.40	0.08
(r) $B_3C_2N_3$	0.36	0.36	0.17
(s) $B_3C_2N_3$	0.43	0.43	1.49
(t) $B_3C_2N_3$	0.43	0.43	1.45

Em comparação com a tabela de energia de formação, observamos que estruturas com grandes valores de gap eletrônico indicam alta estabilidade. O mesmo não acontece com as estruturas metálicas, que possuem

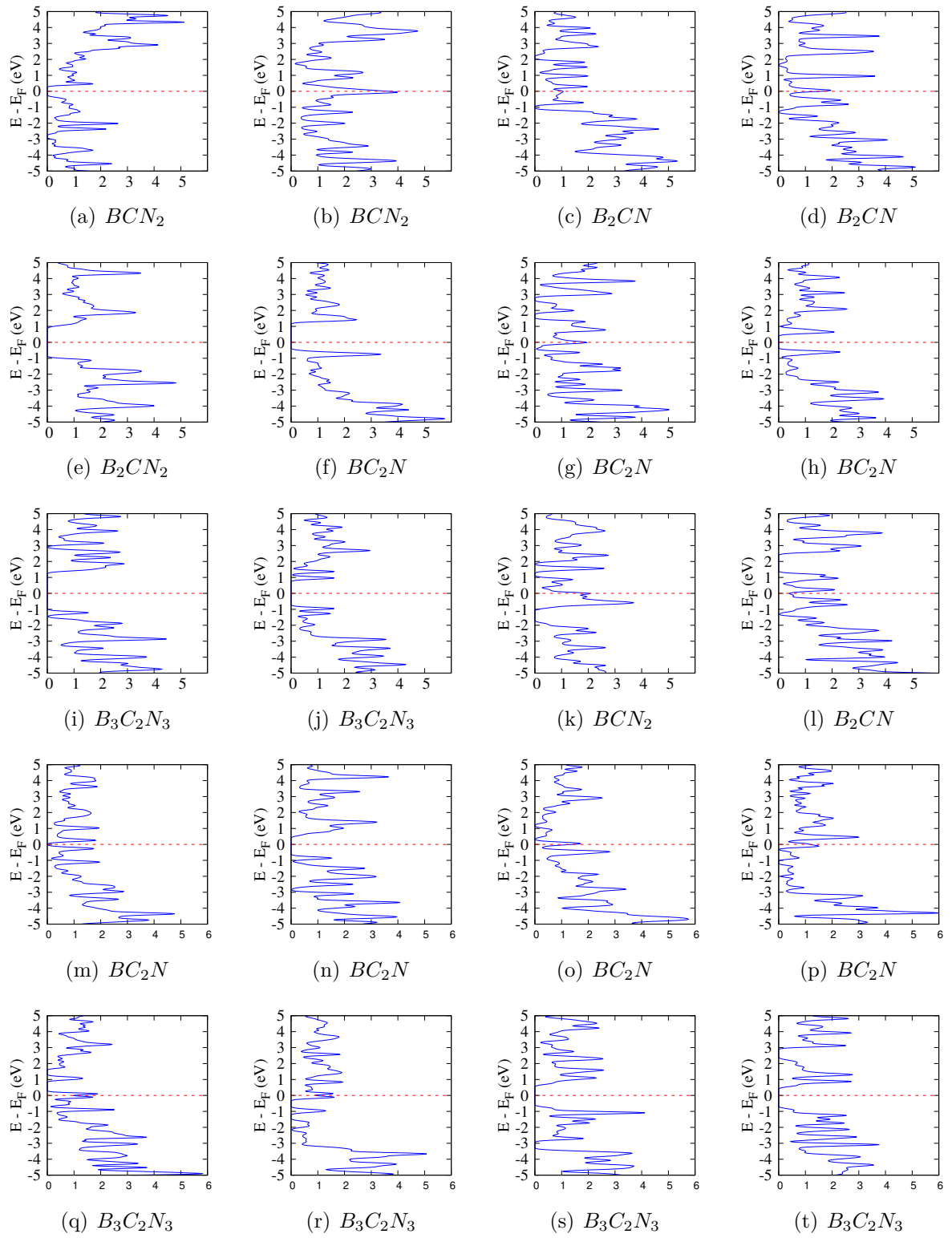


Figura 21 – Densidade de estados (DOS) das estruturas representadas na figura 18. Nas legendas referenciamos as suas respectivas estequiometrias. O nível de Fermi foi transladado para o zero em todos os gráficos.

5.4 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas são úteis para a determinação quantitativa da estrutura de bandas dos sólidos, fornecendo informações acerca da estrutura interna do material. O controle dessas propriedades é de fundamental importância na eletrônica e optoeletrônica para a produção de dispositivos optoeletrônicos modernos.

Nesta seção apresentamos os resultados das propriedades ópticas através da análise dos seguintes parâmetros ópticos: coeficiente de absorção, condutividade óptica, função dielétrica, índice de refração e reflectância.

Por meio da análise desses coeficientes investigamos o comportamento óptico das estruturas semicondutoras mostradas na figura 22 que em nosso estudo foram as que apresentaram comportamento óptico e intervalo de gap eletrônico de 0,82 eV a 2,48 eV, conforme denotado na tabela 4.

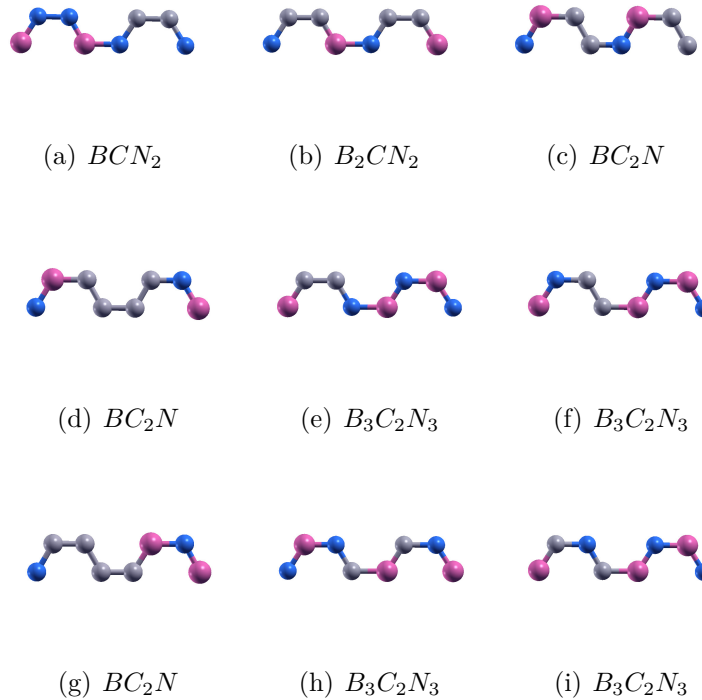


Figura 22 – Estruturas semicondutoras investigadas que apresentaram comportamento óptico em nosso estudo

Para a realização dos cálculos das propriedades ópticas, admitimos que a propagação do feixe de luz não polarizada é na direção perpendicular (direção-y) ao plano x-z da monocamada. Em nosso estudo não consideramos a incidência do feixe em outras direções como x e y, devido a isotropia óptica os resultados que obtivemos foram análogos para todos os coeficientes ópticos obtidos nesse trabalho.

Na figura 23 mostramos a magnitude da absorção óptica em suas respectivas faixas de energia correspondentes sendo medida pelo coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$ numa faixa de energia de $[0,25]$ eV para cada configuração da figura 22.

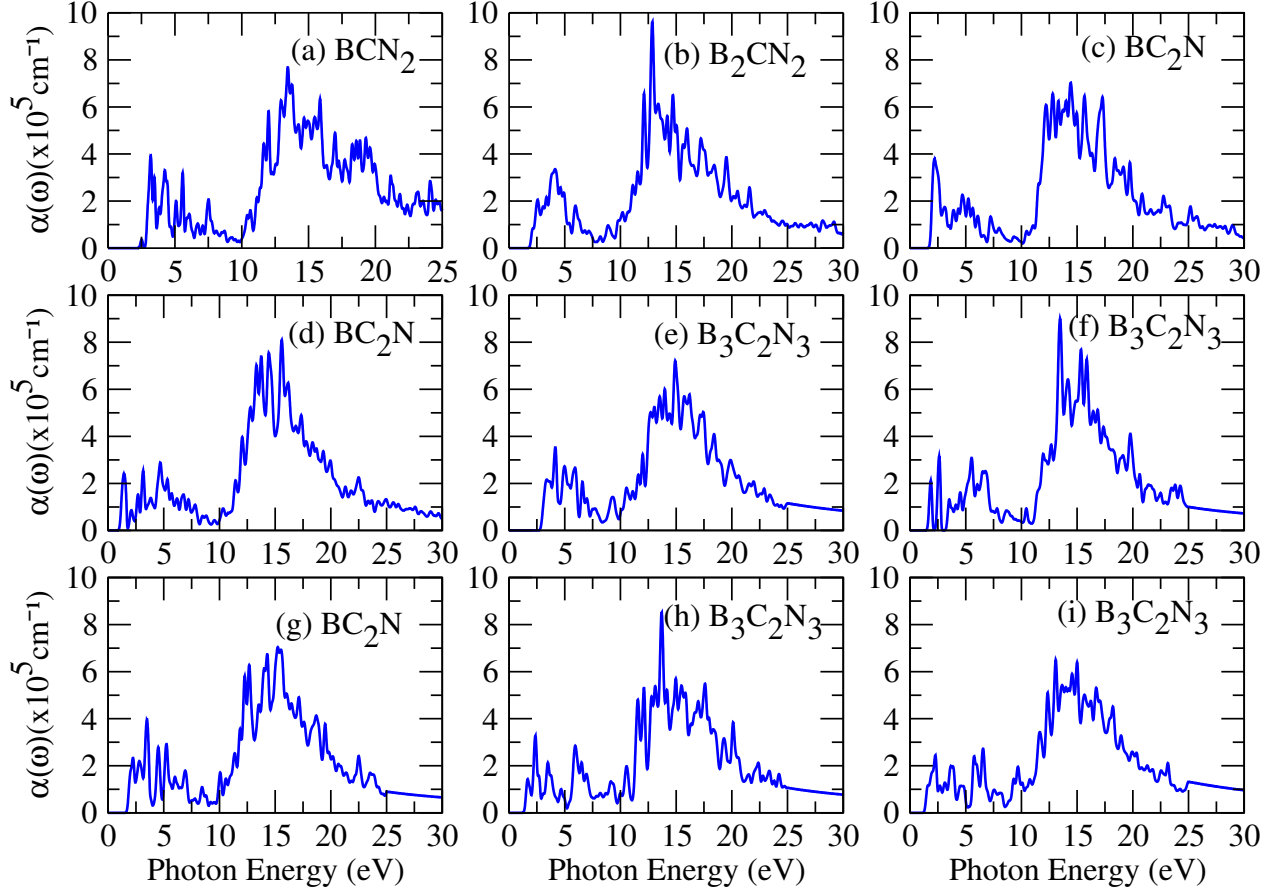


Figura 23 – Representação do coeficiente de absorção eixo vertical versus a energia do fóton incidente eixo horizontal. Os gráficos correspondem as estruturas mostradas na figura 22.

A estrutura mais estável, $\text{B}_3\text{C}_2\text{N}_3$ representada na figura 18(j) apresenta um gap óptico de 1,67 eV conforme podemos ver na figura 20(f) enquanto as estruturas (e) $\text{B}_3\text{C}_2\text{N}_3$, (h) $\text{B}_3\text{C}_2\text{N}_3$ e (i) $\text{B}_3\text{C}_2\text{N}_3$ com mesma estequiometria possuem valor de gap óptico 2,72 eV, 1,47 eV e 1,40 eV. O menor valor de gap óptico foi de 1,16 eV correspondente a estrutura (h) $\text{B}_3\text{C}_2\text{N}_3$ representada na figura 22 que também apresentou ser a segunda mais estável conforme vimos na seção anterior.

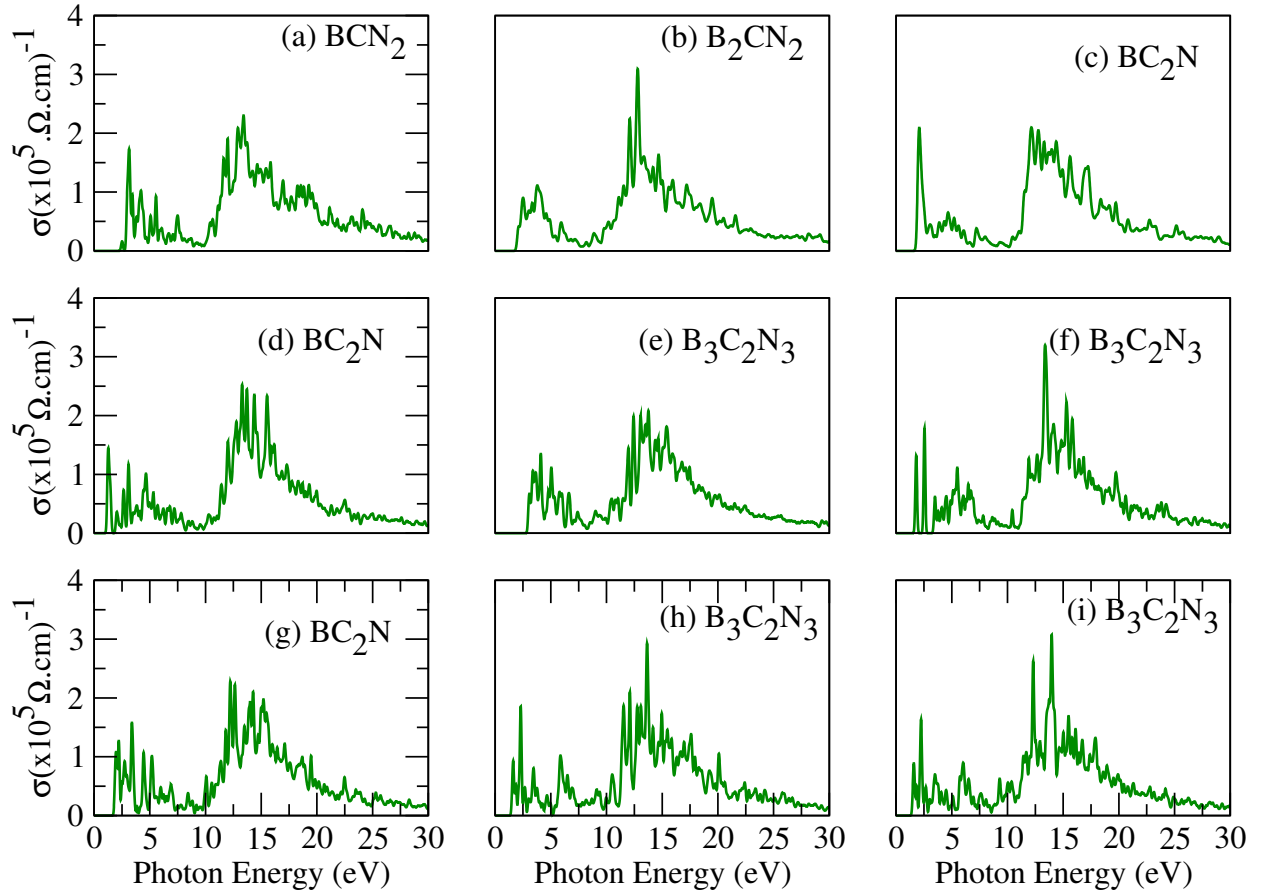


Figura 24 – Condutividade óptica para a estruturas representadas na figura 22

Notamos que a condutividade óptica possui um comportamento espectral similar ao espectro de absorção. Calculamos as partes real e imaginária da resposta dielétrica que correspondem ao índice de refração e a absorção óptica. A função dielétrica é muito utilizada por pesquisadores experimentais para identificação de mudanças na região do espectro em um processo de coloração do material, devido as mudanças químicas induzidas. Em nosso estudo analisamos a função dielétrica numa faixa de energia de $[0,25]$ eV para as estruturas 22(a), 22(b), 22(c), 22(d), 22(e), 22(f), 22(g), 22(h) e 22(i) com caráter semiconductor conforme discutido na seção 5.3.

Na função dielétrica ou constante dielétrica é um exemplo de função resposta, a parte real curva preta está relacionada com o índice de refração, isto é, seu valor determina o quanto o meio óptico diminui a velocidade da luz. A parte imaginária curva vermelha nos dá uma noção sobre a absorção de energia.

A função dielétrica em nosso estudo não apresenta anisotropia, devido as simetrias dos materiais investigados. Ou seja, para cada direção x, y e z do feixe incidente a amplitude da parte real e da parte imaginária são iguais. Os valores máximos da parte real para a estrutura (a) BCN_2 ocorrem as energias 2,43 eV, 2,92 eV, 4,00 eV, 10,31 eV, 11,07 eV e 11,53 eV. Os Mínimos ocorrem para a energias de 3,25 eV, 3,51 eV e 4,48 eV.

A parte imaginária possui máximos mais acentuados, ocorrendo energias com valores, 2,50 eV, 3,14 eV, 3,43 eV, 3,80 eV, 4,21 eV, 5,06 eV e 5,55 eV. Os mínimos ocorrem nas energias 2,71 eV, 3,32 eV, 3,62 eV, 3,90 eV, 4,59 eV e 4,83 eV.

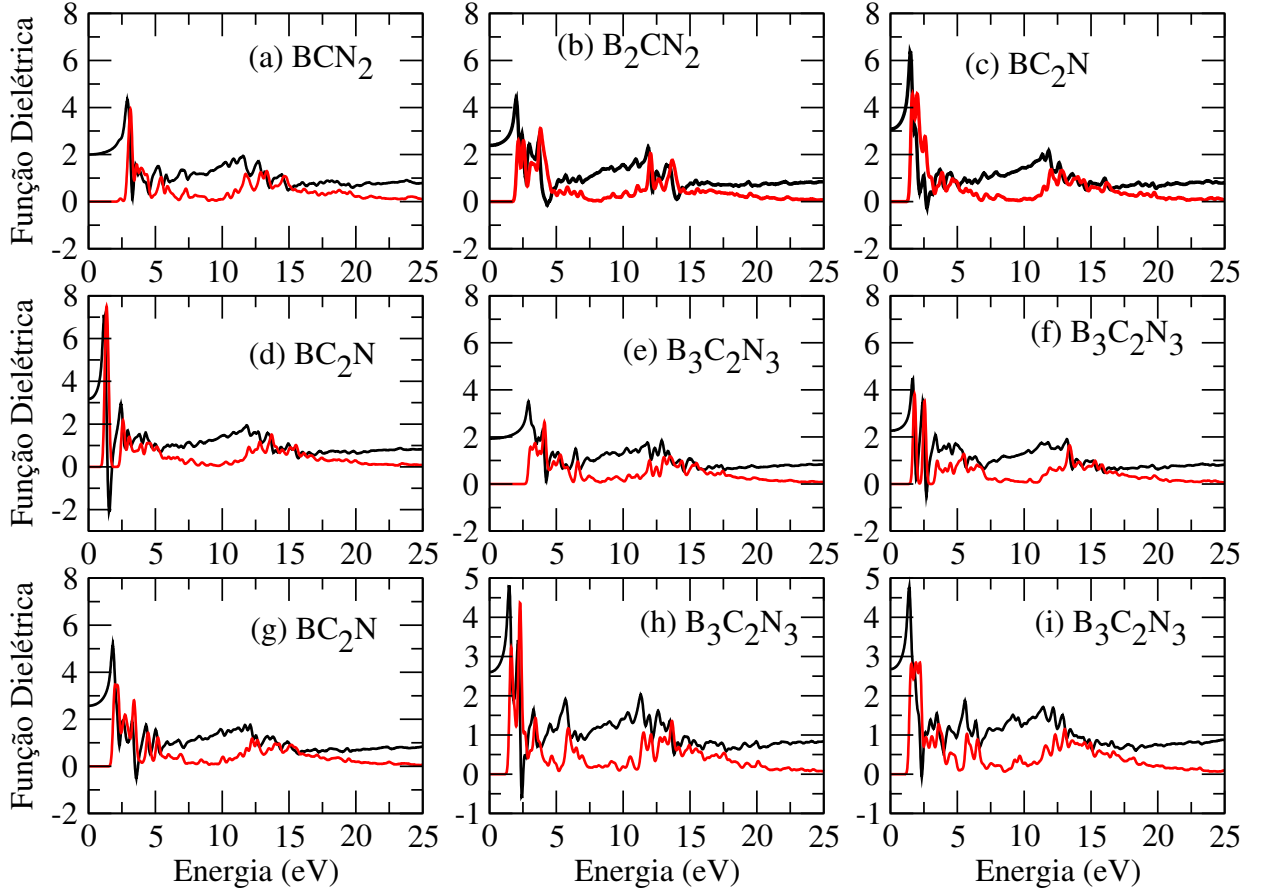


Figura 25 – Representação da função dielétrica $\epsilon(\omega)$ para as nove primeiras configurações representadas na figura 18. A parte real ϵ_1 é denotada pela curva preta e a parte imaginária ϵ_2 curva vermelha.

O primeiro coeficiente analisado nos cálculos foi o coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$ como definido no capítulo 4. E foi observados picos de absorção na faixa de energia entre Para a realização dos cálculos, admitimos a luz não polarizada na direção perpendicular ao plano da monocamada direção-y. Na figura mostramos o coeficiente de absorção numa faixa de energia de [0,30] eV e com respeito ao tipo de transição, a figura ao lado representa o valor do *gap* ótico utilizando o método de **Tauc plot**.

O **Tauc Plot** é utilizado para determinar a banda de *gap* ótico ou lacuna de tauc em semicondutores e consiste em traçar uma reta paralela à curva do primeiro pico de absorção, de forma que o prolongamento dessa reta cruze o eixo-x correspondente a energia do fóton incidente. Quando considerado o fator $1/2$ para n na expressão $(\alpha h\nu)^{1/n}$ temos o tipo de transição indireta e para o fator 2, transição direta. As ligações B-B e N-N apresentam grande influência nas propriedades óticas. anisotropia ótica de baixo grau para o coeficiente de absorção e função dielétrica. As ligações homopolares apresentam grande

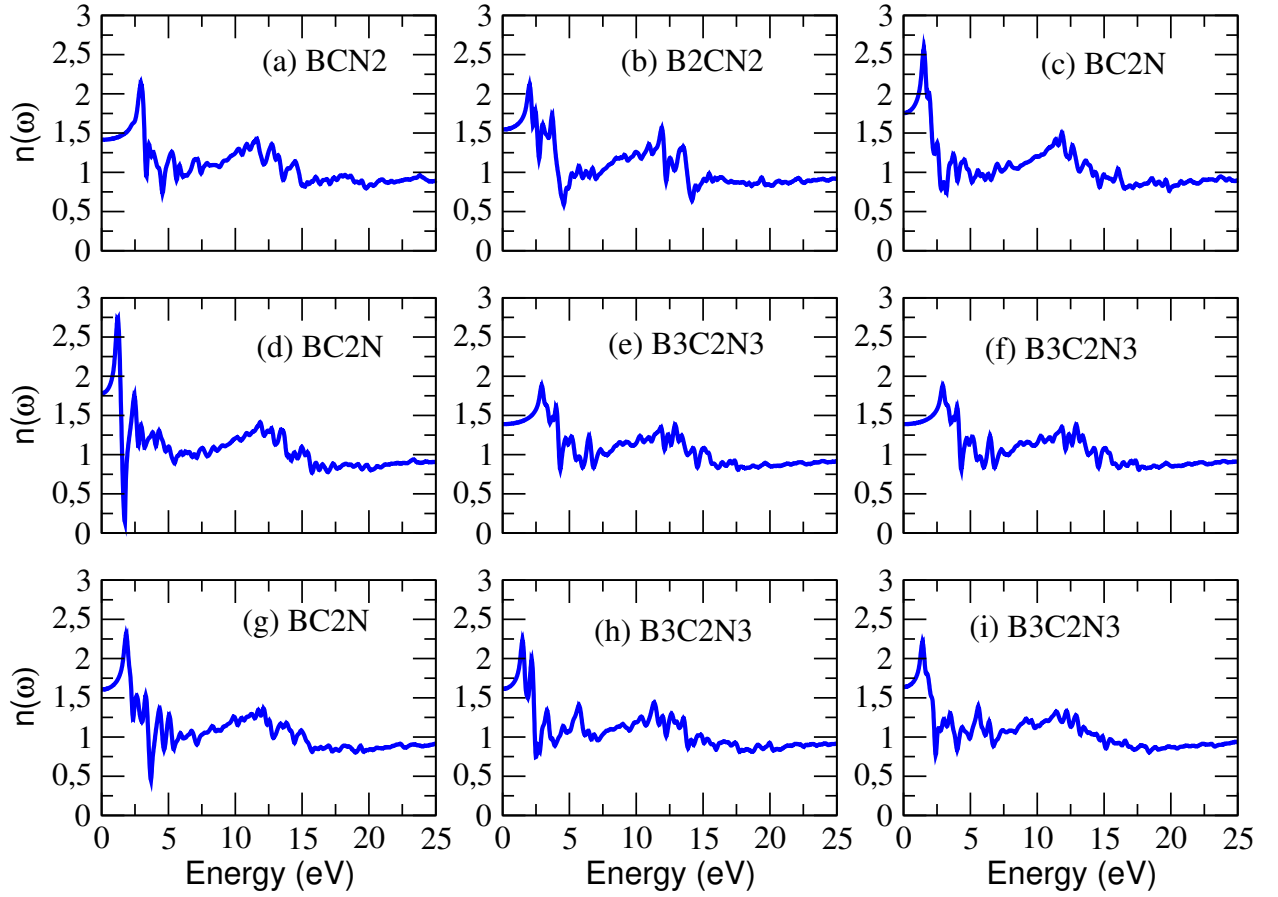


Figura 26 – Índice de refração para as estruturas semicondutoras investigadas com bandgap eletrônico maior que 1,0 eV.

influência nas propriedades óticas.

As estruturas BC_2N emitem luz visível mesmo a estrutura (a) com band gap indireto.

e com respeito ao tipo de transição, a figura ao lado representa o valor do *gap* ótico utilizando o método de **Tauc plot**. O **Tauc Plot** é utilizado para determinar a banda de *gap* ótico ou lacuna de tauc em semicondutores e consiste em traçar uma reta paralela à curva do primeiro pico de absorção, de forma que o prolongamento dessa reta cruze o eixo-x correspondente a energia do fóton incidente. Quando considerado o fator 1/2 para n na expressão $(\alpha h\nu)^{1/n}$ temos o tipo de transição indireta e para o fator 2, transição direta. As ligações B-B e N-N apresentam grande influência nas propriedades óticas. anisotropia ótica As ligações homopolares apresentam grande influência nas propriedades óticas.

As estruturas BC_2N emitem luz visível mesmo a estrutura (a) com band gap indireto.

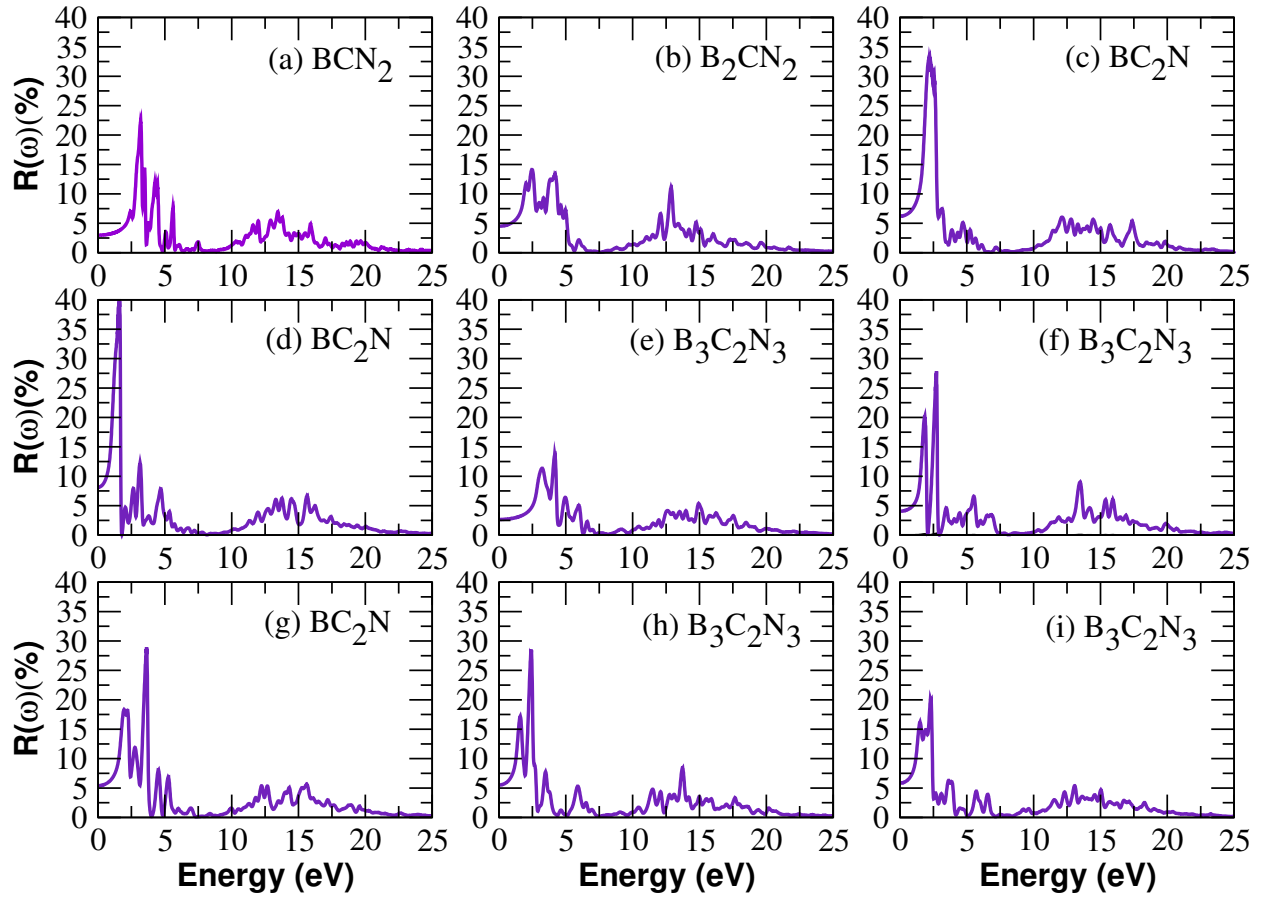


Figura 27 – Reflectância das estruturas investigadas de (a) a (i) representadas na figura 22

Tabela 3 – Energia de gap eletrônico no nível GGA e gap óptico das estruturas representadas na figura 18

Estruturas	Gap eletrônico (eV)	Gap óptico(eV)
(a) BCN_2	0.82	2.26
(b) B_2CN_2	1.98	1.95
(c) BC_2N	1.87	1.90
(d) BC_2N	1.07	1.16
(e) $B_3C_2N_3$	2.49	2.73
(f) $B_3C_2N_3$	1.88	1.67
(h) BC_2N	1.30	1.61
(i) $B_3C_2N_3$	1.49	1.47
(j) $B_3C_2N_3$	1.45	1.41

Tabela 4 – Energia de gap eletrônico no nível GGA e gap ótico das estruturas representadas na figura 18

Estruturas	Gap eletrônico (eV)	Gap óptico(eV)
(a) BCN_2	0.82	2.26
(b) BCN_2	0.00	0.00
(c) B_2CN	0.00	0.00
(d) B_2CN	0.00	0.00
(e) B_2CN_2	1.98	1.95
(f) BC_2N	1.87	1.90
(g) BC_2N	0.00	0.00
(h) BC_2N	1.07	1.16
(i) $B_3C_2N_3$	2.49	2.73
(j) $B_3C_2N_3$	1.88	1.67
(k) BCN_2	0.00	0.00
(l) B_2CN	0.00	0.00
(m) BC_2N	0.00	0.00
(n) BC_2N	1.30	1.61
(o) BC_2N	0.00	0.00
(p) BC_2N	0.00	0.00
(q) $B_3C_2N_3$	0.08	0.05
(r) $B_3C_2N_3$	0.17	0.17
(s) $B_3C_2N_3$	1.49	1.47
(t) $B_3C_2N_3$	1.45	1.41

6 Conclusões

Em resumo investigamos a estabilidade eletrônica, a estrutura eletrônica e as propriedades óticas das vinte monocamadas $B_xC_yN_z$ representadas na figura 18 onde empregamos a metodologia de primeiros princípios baseada na teoria do funcional da densidade (DFT), no qual é está implementada no código computacional SIESTA utilizado nos cálculos. Entre essas estruturas a mais estável possui estequiometria $B_3C_2N_3$ contendo uma energia de formação de 0.12 eV/á menor que as sete estruturas BC_2N em nosso estudo. No que diz respeito a estrutura eletrônica dessas monocamadas, tivemos *gaps* variando de zero a 2,49 eV no nível DFT-GGA. Observamos uma correlação entre os grandes gap de banda eletrônica e a estabilidade dessas estruturas.

Das estruturas com comportamento metálico, observamos que possuem energias de formação relativamente baixas. E as estruturas que possuem uma relação $\frac{B}{N}$ igual a um tiveram os maiores valores de gap eletrônico. Verificamos também que certo padrões de configurações levam a formação de estruturas metálicas e nossos resultados indicaram que em equilíbrio termodinâmico, estruturas em *zigue-zague* C-C com h-BN e ilhas de grafite com fases separadas devem ser favorecidas em estruturas em camadas $B_xC_yN_z$. Percebemos que a presença de ligações homopolares B-B e N-N determinam a estabilidade do sistema. Contudo com respeito as propriedades óticas observamos que nove das estruturas estudadas com estequiometrias BCN_2 , B_2CN_2 , BC_2N e $B_3C_2N_3$ apresentam comportamento ótico no espectro visível.

Referências

- 1 CHOI, Y. S. *et al.* Structure and properties of graphene. Elsevier Ltd, p. 5–26, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-102482-9.00002-2>>. Citado 3 vezes nas páginas 9, 6 e 7.
- 2 OLIVEIRA, I. V. L. B. D. J. *Introdução à física do estado sólido*. segunda. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 2.
- 3 Da Silva Júnior, C. A. *et al.* Ensino De Nanociência E Nanotecnologias No Brasil: Uma Revisão Sistemática. *International Journal Education and Teaching (Pdv)* Issn 2595-2498, v. 3, n. 3, p. 1–18, 2020. ISSN 2595-2498. Citado na página 1.
- 4 KROTO, H. W. *et al.* C60: Buckminsterfullerene. *Chemical Reviews*, v. 91, n. 6, p. 1213–1235, 1991. Citado na página 3.
- 5 MAZZONI, M. S. *et al.* Electronic structure and energetics of Bx Cy Nz layered structures. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 73, n. 7, p. 2–5, 2006. ISSN 10980121. Citado 3 vezes nas páginas 4, 51 e 57.
- 6 NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 9.
- 7 DARTORA, C. A. *et al.* Os fundamentos da física dos férmions de Dirac sem massa em (1+2)-D e o grafeno. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 37, n. 3, 2015. ISSN 01024744. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 5.
- 8 GEIM, A.; NOVOSELOV, K. The rise of graphene. *Nature materials*, v. 6, p. 183–91, 04 2007. Citado na página 5.
- 9 CHEN, L. *et al.* A room-temperature approach to boron nitride hollow spheres. v. 130, p. 537–540, 2004. Citado na página 7.
- 10 PAKDEL, A. *et al.* Nano boron nitride flatland. *Chem. Soc. Rev.*, v. 43, p. 934–959, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 7, 8 e 10.
- 11 ESQ., W. B. Observations on the formation of compounds of boron and silicon with nitrogen and certain metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. 21, n. 138, p. 270–277, 1842. Citado na página 8.
- 12 BALMAIN, W. H. Bemerkungen uber die bildung von verbindungen des bors und siliciums mit stickstoff und gewissen metallen. *Journal fur Praktische Chemie*, v. 27, n. 1, p. 422–430, 1842. Citado na página 8.
- 13 CHOPRA, N. G. *et al.* Boron nitride nanotubes. *Science*, v. 269, n. 5226, p. 966–967, 1995. Citado na página 10.
- 14 ZHANG, B.; YANG, G. A micromorphic model for monolayer hexagonal boron nitride with determined constitutive constants by phonon dispersions. *Physica B: Condensed Matter*, v. 451, p. 48–52, 2014. Citado na página 11.

- 15 RIBEIRO, R. M.; PERES, N. M. R. Stability of boron nitride bilayers: Ground-state energies, interlayer distances, and tight-binding description. *Physical Review B*, v. 83, n. 23, 2011. Citado na página 10.
- 16 J.J., S. *Modern Quantum Mechanics*. Rev.ed. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company. Inc, 1993. Citado na página 14.
- 17 DE, E.; DE, R. E STUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DE NANOESTRURAS B x N y C z. 2019. Citado na página 14.
- 18 DI, N. D. *André Alves Lino Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Nanotubos de Dióxido de Titânio por Primeiros Princípios*. Tese (Doutorado). Citado na página 14.
- 19 SLATER, J. C. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, v. 34, p. 1293–1322, 1929. Citado na página 19.
- 20 KOOPMANS, T. Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. *Physica*, v. 1, n. 1, p. 104 – 113, 1934. Citado na página 23.
- 21 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, v. 43, p. 1993–2006, 1991. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 35.
- 22 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- 23 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 27.
- 24 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIV PRESS. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. [S.l.], 1927. p. 542–548. Citado na página 24.
- 25 FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell’atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, v. 6, n. 602-607, p. 32, 1927. Citado na página 24.
- 26 PAYNE, M. C. *et al.* Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, v. 64, n. 4, p. 1045, 1992. Citado na página 31.
- 27 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, p. 566–569, 1980. Citado na página 31.
- 28 PERDEW, J. P. *et al.* Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. Citado na página 32.
- 29 LEE, C. *et al.* Development of the colle-salveti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, v. 37, n. 2, p. 785, 1988. Citado na página 32.
- 30 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993. Citado na página 32.

- 31 PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical review B*, APS, v. 33, n. 12, p. 8800, 1986. Citado na página 32.
- 32 DION, M. *et al.* Van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.*, v. 92, p. 246401, 2004. Citado na página 32.
- 33 RYDBERG, H. *Nonlocal Correlations in Density Functional Theory*. 53 p. Tese (Thesis for Doctor) — Department of Applied Physics Chalmers University of Technology and Goteborg University, Goteborg, Sweden, 2001. Citado na página 32.
- 34 PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, v. 116, p. 287–294, 1959. Citado na página 33.
- 35 KAXIRAS, E. *Atomic and Electronic Structure of Solids*. New York, USA: Cambridge Univ Pr, 2003. Citado na página 34.
- 36 SOLER, J. M. *et al.* The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, 2002. ISSN 09538984. Citado na página 35.
- 37 KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, v. 48, p. 1425–1428, 1982. Citado na página 35.
- 38 PERDEW, J. P. *et al.* Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996. ISSN 10797114. Citado na página 35.
- 39 P.MARDER, M. *Condensed Matter Physics*. [S.l.]: John Wiley e Sons, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 40.
- 40 YU, P. Y.; CARDONA, M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. [S.l.]: Springer-Verlag, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 38, 41 e 47.