



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

Tese de Doutorado

Propriedades Ópticas, Eletrônicas e Estruturais de Monocamadas Híbridas

Jessé Medeiros Pontes

João Pessoa - PB

28/02/2023

Jessé Medeiros Pontes

Propriedades Ópticas, Eletrônicas e Estruturais de Monocamadas Híbridas

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

Orientador: Dr. Alexandre da Silva Rosas

João Pessoa - PB

28/02/2023

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

P813p Pontes, Jessé Medeiros.

Propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais de monocamadas híbridas / Jessé Medeiros Pontes. - João Pessoa, 2023.

89 f. : il.

Orientação: Alexandre da Silva Rosas.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Ópticas. 2. Propriedades eletrônicas. 3. Nanoestruturas. 4. Propriedades ópticas - Estruturais. I. Rosas, Alexandre da Silva. II. Título.

UFPB/BC

CDU 535(043)

Dedico esta, bem como todas as minhas demais conquistas, a minha esposa, minha família e a todos os meus amigos.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha mãe, Antônia, por me ajudar nos momentos em que mais precisei e por estar sempre me apoiando em todas as minhas decisões. Pois sem ela eu não conseguiria chegar tão longe. Quero agradecer também a minha esposa, Amanda, por estar sempre ao meu lado, me apoiando. Aos meus irmãos, Jéssica e Abraão, por me incentivar a sempre correr atrás dos meus objetivos.

Agradeço ao Professor Sérgio Azevedo, pela disponibilidade de tempo e por me orientar de maneira assertiva e compreensiva, possibilitando um maior aprendizado. Agradeço, também, ao professor Alexandre da Silva Rosas por todo o apoio e a todos que diretamente ou indiretamente fazem parte do grupo de pesquisa em estrutura eletrônica da UFPB. Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos meus amigos, Allan, Jair e Marcus que são uns dos meus melhores amigos e companheiro de curso e jornada, por estarem sempre comigo nas horas de estudo e nos momentos de descontração. Não poderia esquecer o responsável por me encaminhar a seguir a carreira de físico, Fábio Ferreira de Medeiros. Agradeço pelos conselhos e por me suportar todo esse tempo. Agradeço aos meus amigos que são muito importantes para mim, a toda galera da equipe pátio, muito obrigado por estarem sempre ao meu lado nos bons e maus momentos.

Enfim, quero agradecer a toda a minha família, amigos e companheiros que contribuíram para a conclusão desse objetivo.

Nenhum saber é saber completo.
Galileu Galilei

Resumo

Materiais em nanoescala compostos por átomos de carbono, boro e nitrogênio apresentam propriedades únicas e podem ser úteis no desenvolvimento de novas tecnologias. Nesta tese, apresentaremos dois estudos, onde utilizamos cálculos de primeiros princípios baseados no formalismo da teoria do funcional da densidade, como implementado no código SIESTA, para descrever propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de nanomateriais compostos por carbono, boro e nitrogênio.

O primeiro trabalho trata da influência dos defeitos substitucionais nas propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais das monocamadas PhaCBN. Especificamente, investigamos as propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais de várias estruturas conhecidas como PhaCBN. Descobrimos que algumas dessas estruturas são estáveis, pois apresentam frequências de fônons positivas e baixas energias de formação. Mostramos também que a estrutura eletrônica dos PhaCBNs apresentaram um comportamento semicondutor, com um gap de energia variando de 0,33 eV até 2,41 eV. Além disso, encontramos nos resultados para absorção óptica, que algumas estruturas apresentam picos de absorção na região do visível e níveis de refletividade baixíssimos. Este trabalho sugere que as monocamadas de PhaCBN são materiais promissores para aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

No segundo trabalho, investigamos as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas da monocamada de PAI-BN. Essa estrutura é composta por anéis pentagonais, hexagonais e heptagonais, bem parecida com os PhaCBN. Descobrimos que esta estrutura apresenta estabilidade dinâmica e térmica e sua energia é ligeiramente superior à obtida para a monocamada hexagonal de nitreto de boro (h-BN). Nossos cálculos para a estrutura eletrônica mostraram que o PAI-BN apresenta um gap de 2,50 eV, que é aproximadamente metade do gap do h-BN, apresentando assim, um comportamento semicondutor. Além disso, verificamos, a partir de resultados de absorção óptica, que o PAI-BN é transparente nas regiões do infravermelho e do visível, absorvendo apenas na região do ultravioleta. Portanto, com base nesses resultados, também podemos considerar a possibilidade de aplicações dessa nanoestrutura em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

Palavras-chave: nanoestruturas, teoria do funcional da densidade, propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais.

Abstract

Nanoscale materials composed of carbon, boron and nitrogen atoms have unique properties and can be useful in the development of new technologies. In this thesis, we present two studies, where we use first-principle calculations based on the density functional theory formalism, as implemented in the SIESTA code, to describe structural, electronic and optical properties of nanomaterials composed of carbon, boron and nitrogen.

The first work deals with the influence of substitutional defects on the optical, electronic and structural properties of PhaCBN monolayers. Specifically, we investigated the electronic, optical and structural properties of various structures known as PhaCBN. We found that some of these structures are stable, as they have positive phonon frequencies and low formation energies. We also showed that the electronic structure of PhaCBNs presented a semiconductor behavior, with an energy bandgap ranging from 0.33 eV to 2.41 eV. In addition, we found in the results for optical absorption that some structures have absorption peaks in the visible region and very low levels of reflectivity. This work suggests that PhaCBN monolayers are promising materials for applications in electronic and optoelectronic devices.

In the second work, we investigated the structural, electronic and optical properties of the PAI-BN monolayer. This structure is composed of pentagonal, hexagonal and heptagonal rings, much like PhaCBN. We found that this structure presents dynamic and thermal stability and its energy is slightly higher than that obtained for the hexagonal monolayer of boron nitride (h-BN). Our calculations for the electronic structure showed that the PAI-BN presents a bandgap of 2.50 eV, which is approximately half of the h-BN bandgap, thus presenting a semiconductor behavior. Furthermore, we verified, based on optical absorption results, that PAI-BN is transparent in the infrared and visible regions, absorbing only in the ultraviolet region. Therefore, based on these results, we can also consider the possibility of applications of this nanostructure in electronic and optoelectronic devices.

Keywords: nanostructures, density functional theory, electronic, optical and structural properties

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação da estrutura do grafeno e outras nanoestruturas de carbono. Os átomos de carbono são representados pelas esferas cinza.	14
Figura 2 – (a) Célula unitária da folha de grafeno no espaço real, (b) no espaço recíproco. Na primeira zona de Brillouin os pontos de alta simetria são representados por: Γ , K e K'.	16
Figura 3 – Representação das estrutura (a) Phagrafeno e (b) PAI-grafeno. Os átomos de carbono são representados pelas esferas cinza.	17
Figura 4 – (a) Estrutura do nitreto de boro hexagonal, h-BN. (b) e (c) representam as estruturas do PhaBN e PAI-BN, respectivamente. (d) mostra um dos vários tipos de PhaCBN. As esferas cinza, azul e rosa representam átomos de carbono, nitrogênio e boro, respectivamente.	18
Figura 5 – Posições dos elétrons e núcleos em um sistema de coordenadas.	23
Figura 6 – Algoritmo do loop de auto-consistência da resolução das equações de Kohn-Sham.	35
Figura 7 – Representação das Células unitária retangulares das estruturas PhaCBN. As esferas cinza, azul e rosa representam átomos de carbono, nitrogênio e boro, respectivamente.	51
Figura 8 – Representação das estruturas PhaCBNS relaxadas após o processo de otimização, considerando como entrada os PhaCBNs da Fig. 7.	52
Figura 9 – Representação do comprimento de ligação entre os diferentes tipos de átomos para monocamada (g) – $C_{10}N_5B_5$	56
Figura 10 – Resultados da dispersão de fônons para as estruturas otimizadas de PhaCBNs.	57
Figura 11 – Estruturas de bandas calculadas para as monocamadas mostradas na Fig. 7. A energia de Fermi é indicada pela linha horizontal pontilhada em vermelho e foi deslocada para zero. As setas azuis indicam os tipos de transições fundamentais para as estruturas.	58
Figura 12 – Resultado da densidade de estados projetada (PDOS) para todos PhaCBN. A energia de Fermi foi deslocada para o zero.	59
Figura 13 – A densidade local de estados (LDOS) associada ao fundo da banda de condução e ao topo da banda de valência para os PhaCBN selecionados. Bastões cinza, rosa e azul representam os átomos de carbono, boro e nitrogênio, respectivamente.	62
Figura 14 – Densidades de estados (spin up e down) para os PhaCBN selecionados. O spin total é zero para todas as estruturas investigadas.	63

Figura 15 – (a) Parte real e (b) parte imaginária da função dielétrica complexa em função da energia do fóton, para as estruturas de PhaCBN. E_Y e E_Z denotam as polarizações do campo elétrico.	64
Figura 16 – Coeficientes de absorção em função da energia dos fótons, para as estruturas de PhaCBN. E_Y e E_Z denotam as polarizações do campo elétrico.	66
Figura 17 – Gráfico de Tauc para a monocamada (r) – $C_2N_8B_{10}$. O gap óptico corresponde ao valor da energia onde a tangente à região linear da curva encontra o eixo x.	67
Figura 18 – (a) Índices de refração e (b) reflectância em função da energia do fóton, para as estruturas de PhaCBNs. E_Y e E_Z denotam as polarizações do campo elétrico.	69
Figura 19 – Estrutura cristalina do PAI-BN. As esferas azul e rosa representam átomos de nitrogênio e boro, respectivamente. A moldura retangular indica a célula unitária. Na parte inferior temos uma vista lateral do PAI-BN.	71
Figura 20 – Resultado da dispersão de fônons para a estrutura otimizada do PAI-BN. . .	72
Figura 21 – Cálculo de dinâmica molecular ab-initio para as seguintes temperaturas: $T = 300$ K, $T = 1000$ K e $T = 1500$ K. Os círculos vermelhos indicam as ligações quebradas.	73
Figura 22 – Cálculo de estruturas de bandas, densidade de estados e PDOS para a monocamada de PAI-BN. A energia de Fermi é indicada pela linha horizontal pontilhada em vermelho e foi deslocada para zero.	74
Figura 23 – Estrutura em banda e densidade de estados de uma estrutura com menor densidade de defeitos pentagonais e heptagonais. (a) A célula unitária da estrutura. (b) A estrutura eletrônica revelando um gap de energia de 2,74 eV.	75
Figura 24 – A densidade local de estados (LDOS) associada ao fundo da banda de condução e ao topo da banda de valência para o PAI-BN. Os bastões rosa e azul representam os átomos de boro e nitrogênio, respectivamente.	76
Figura 25 – Densidades de estados (spin up e down) para o PAI-BN. O spin total é zero para a estrutura investigada.	76
Figura 26 – (a) Parte real e (b) parte imaginária da função dielétrica complexa em função da energia do fóton Para a estrutura do PAI-BN.	77
Figura 27 – (a) Coeficientes de absorção, (b) Índices de refração e (c) Reflectância em função da energia do fóton Para a estrutura do PAI-BN.	79

Lista de tabelas

Tabela 1	–	Calculo da energia de formação por átomo, $E_{form/A}$, para as estruturas PhaCBN em ambientes rico em B e rico em N. R_b e W_b são as ligações químicas regulares e erradas, respectivamente.	54
Tabela 2	–	Gap eletrônico (E_{gap}) e óptico (E_{opt}) calculados para as monocamadas de PhaCBN.	60
Tabela 3	–	Valores da constantes dielétrica estática para estruturas PhaCBNs. E_Y e E_Z denotam as polarizações do campo elétrico.	65

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
2	NANOESTRUTURAS	14
2.1	Formas Alotrópicas do Carbono	14
2.2	Formas Alotrópicas do Nitreto de Boro	17
2.3	Nanoestruturas BCN	18
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1	Métodos de Estrutura Eletrônica	20
3.1.1	A Equação de Schrödinger	20
3.1.2	Problema de Muitos Corpos	22
3.1.3	Aproximação de Born-Oppenheimer	24
3.1.4	Aproximações de Hartree e Hartree-Fock	26
3.2	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	28
3.2.1	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	28
3.2.2	Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn	28
3.2.3	Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn	30
3.2.4	Equações de Kohn-Sham	32
3.2.5	Aproximações dos potenciais de troca e correlação	35
3.2.6	Aproximação da Densidade Local – LDA	36
3.2.7	Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA	37
3.2.7.1	Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)	38
3.3	A Teoria de Pseudopotenciais	39
3.4	Abordagem Microscópica para Função Dielétrica	41
3.5	SIESTA	47
3.5.1	Orbitais Atômicos	47
4	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DOS PHACBNS	50
4.1	Métodos	50
4.2	Estabilidade Estrutural	51
4.3	Propriedades Eletrônicas	57
4.4	Propriedades Ópticas	61
5	CARACTERIZAÇÃO DA MONOCAMADA DE PAI-BN	70
5.1	Estrutura e métodos	70
5.2	Estabilidade	70

5.3	Propriedades Eletrônicas	72
5.4	Propriedades Ópticas	75
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
	REFERÊNCIAS	82
7	PRODUÇÃO CIENTÍFICA	87

1 Introdução

No início do século XX, o surgimento da teoria quântica propiciou o estudo da matéria em dimensões cada vez menores. Em 1959, o físico norte-americano Richard Feynman, estimulado com o desenvolvimento dessa teoria, ministrou uma palestra chamando a atenção para o fato de que, novas propriedades surgiriam a partir do estudo de materiais em escala atômica. As ideias de miniaturização mencionadas por Richard Feynman são consideradas marco inicial para a nanotecnologia (1). Atualmente, o termo nanotecnologia e/ou nanociência vem crescendo de maneira exponencial, visto que, a utilização de materiais em escala atômica estão sendo utilizados em diversas áreas, além da área da tecnologia. Pode-se citar, a área da saúde onde os materiais nanoestruturados estão sendo utilizados no tratamento de doenças, bem como na produção de cosméticos e na construção civil em materiais mais leves e resistentes. As possíveis aplicações dos conhecimentos desenvolvidos na nanociência em tecnologia, em saúde e no desenvolvimento de novos materiais, sintetizam as incríveis propriedades mencionadas por Richard Feynman.

Além da referida palestra, uma série de acontecimentos impulsionaram o desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia. Em 2010, os físicos Andre Geim e Konstantin Novoselov ganharam o prêmio Nobel de física, pois em 2004, através do método de esfoliação mecânica, conseguiram produzir pela primeira vez uma camada isolada de grafite (2). O grafeno é um dos mais extraordinários materiais deste século e possui potencial de aplicações em diversas áreas do conhecimento.

Desde sua descoberta, o grafeno passou a ser o centro das atenções no campo da nanotecnologia, incentivando, ainda, o estudo de outros materiais bidimensionais, como nitreto de boro (BN), nitreto de gálio, dissulfeto de molibdênio, entre outros. Em particular, os materiais compostos por BN possuem estruturas semelhantes aos compostos feitos de carbono, por exemplo, a fase cristalina hexagonal, a fase cúbica e também como nanotubos de nitreto de boro. Isso acontece porque os comprimentos de ligação $C - C$ e $B - N$ têm valores bem próximos. Apesar da similaridade, tais materiais têm propriedades físicas bem diferentes. Por exemplo, o grafeno é um ótimo condutor, enquanto a estrutura hexagonal de nitreto de boro (h-BN) é um bom isolante. A hibridização do carbono, boro e nitrogênio possibilita a criação de vários novos materiais chamados BCN que devem apresentar propriedades intermediárias entre os seus precursores. Resolvendo assim um dos grande problemas do grafeno, a falta de um gap eletrônico. Desta forma, é possível ajustar as propriedades desses materiais híbridos através de sua composição. Portanto, a capacidade de controlar a hibridização, o arranjo molecular e a composição atômica desses elementos são fatores importantes para a criação de novos materiais.

A tese está organizada da seguinte maneira. No capítulo 2, Nanoestruturas, apresentamos uma revisão sobre os principais materiais que estudamos. No capítulo 3, Fundamentação

Teórica, apresenta a descrição da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o objetivo de fundamentar os cálculos deste trabalho. Nos dois capítulos seguintes, apresentamos os problemas, objetivos, resultados e discussões de cada um dos temas tratados, isto é, monocamadas híbridas de PhaCBN e o PAI-BN, respectivamente. Finalmente, no último capítulo, é discutido as principais conclusões desses trabalhos.

2 Nanoestruturas

2.1 Formas Alotrópicas do Carbono

O carbono é um dos elementos químicos mais importantes na natureza, pois compõe a matéria-prima de toda a vida neste planeta. O seu átomo individual tem um total de seis elétrons dos quais quatro estão na camada de valência. A principal característica do carbono é a versatilidade em fazer ligações químicas com outros elementos, podendo formar novos compostos totalmente diferentes, tanto nas propriedades físicas quanto na sua forma estrutural (3). O carbono pode apresentar hibridizações sp^1 , sp^2 ou sp^3 , onde esses tipos de ligações permitem a construção de uma gama de organizações moleculares e cristalinas chamadas de alótropos, tais como grafite, fulereno, nanotubos, grafeno, nanofitas, dentre outros (4, 5, 6), Algumas dessas estruturas estão representadas na Fig. 1.

No grafite os átomos de carbono tem hibridização sp^2 , com ligação covalente do tipo σ e π formando uma rede hexagonal chamada de grafeno, sendo este, portanto, um material bidimensional com apenas um átomo de espessura. As camadas de grafeno se empilham ligadas através de uma fraca interação de van der Waals, formando o grafite. Isto explica porque as camadas deslizam uma sobre a outra quando há uma força externa atuando sobre elas. O grafite apresenta configuração estrutural trigonal plana, isto é, cada carbono tem três vizinhos no mesmo plano. As características desse material são: ótima condutividade elétrica, maleabilidade, dentre outras.

Na década de 1980, as únicas estruturas conhecidas derivadas do carbono eram o diamante e o grafite. Entretanto, a descoberta da molécula C_{60} , o fulereno, em 1985 rendeu aos químicos Harold W. Kroto, Robert F. Curl e Richard E. Smalley o Prêmio Nobel de Química de 1996, representando um marco para a nanociência. Os fulerenos são moléculas de carbono, composto por 60 átomos arranjados em forma esférica com 20 faces hexagonais e 12 pentagonais, se-

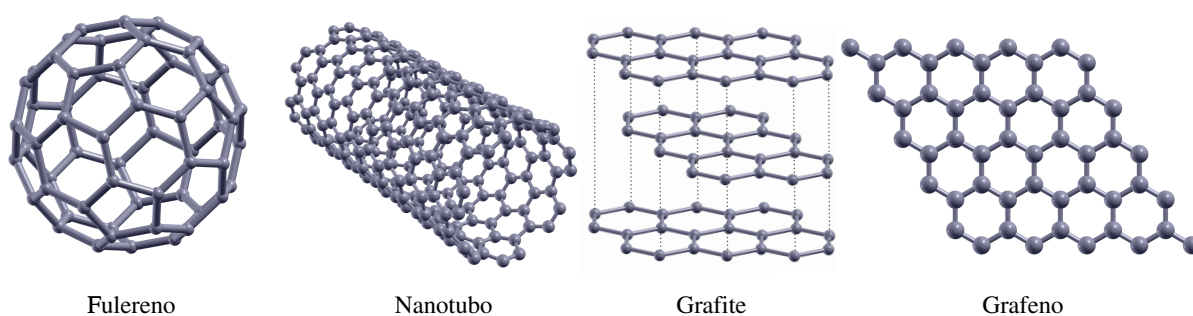


Figura 1 – Representação da estrutura do grafeno e outras nanoestruturas de carbono. Os átomos de carbono são representados pelas esferas cinza.

melhante a uma bola de futebol. A partir desse momento, técnicas experimentais de síntese e caracterização sofisticaram-se cada vez mais, fazendo com que os compostos nanoestruturados voltassem aos holofotes.

A descoberta do fulereno junto aos avanços em pesquisa básica nesses sistemas, contribuíram para que em 1991 o cientista japonês Sumio Iijima produzisse no Laboratório de Pesquisa da NEC, no Japão, uma molécula formada a partir do alongamento do fulereno (7). Foi utilizado o método de descarga por arco para a sua produção e a visualização foi possível por meio do microscópio eletrônico de transmissão. Essas moléculas são chamadas nanotubos de carbono e dependendo da sua construção, podem apresentar características metálicas, semicondutoras ou semimetálicas (8, 9, 10). Além disso, os nanotubos de carbono são ótimos condutores térmicos.

O composto mais conhecido do carbono é o grafeno, que nos últimos anos despertou um grande interesse na comunidade científica mundial por possuir propriedades físicas excepcionais. Os átomos de carbono na estrutura formam uma estrutura hexagonal similar à dos favos de mel de uma colmeia de abelha. Além disso, pode ser considerado como uma espécie de "bloco" já que a partir dele é possível construir estruturas como o fulereno, os nanotubos, o grafite, os nanocones, dentre outros. Complementarmente, apresenta ótimas propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte. Desta forma, o grafeno está agora no topo dos materiais com grande potencial para o desenvolvimento de novas tecnologias.

O grafeno apresenta uma rede na forma hexagonal, mas essa rede não forma uma rede de Bravais (11). Portanto, do ponto de vista cristalográfico precisa ser representada por uma rede triangular contendo dois átomos por célula unitária, ver Fig. 2-(a). Os dois átomos A e B da célula unitária formam uma rede romboide definida pelos vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ no espaço real e os vetores $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ representam a rede recíproca. A primeira zona de Brillouin (BZ) do grafeno é um hexágono como se observa na Fig. 2-(b). Os três pontos de alta simetria na Primeira BZ são o centro $\Gamma = (0, 0)$, o centro da aresta M e uma das quinas do hexágono K.

Pode-se expressar os vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ no espaço real pelo sistema de coordenadas x, y como:

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad e \quad \vec{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad (2.1)$$

onde $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = d\sqrt{3}$ ($d = 1.42 \text{ \AA}$). Da equação acima podemos determinar os vetores $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ da rede recíproca dados por

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \quad e \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right), \quad (2.2)$$

com uma constante de rede $4\pi/\sqrt{3}a$ no espaço recíproco.

As propriedades eletrônicas do grafeno vem sendo estudadas e são bem determinadas na literatura. através do método tight-binding é possível determinar sua dispersão, onde obtém-se

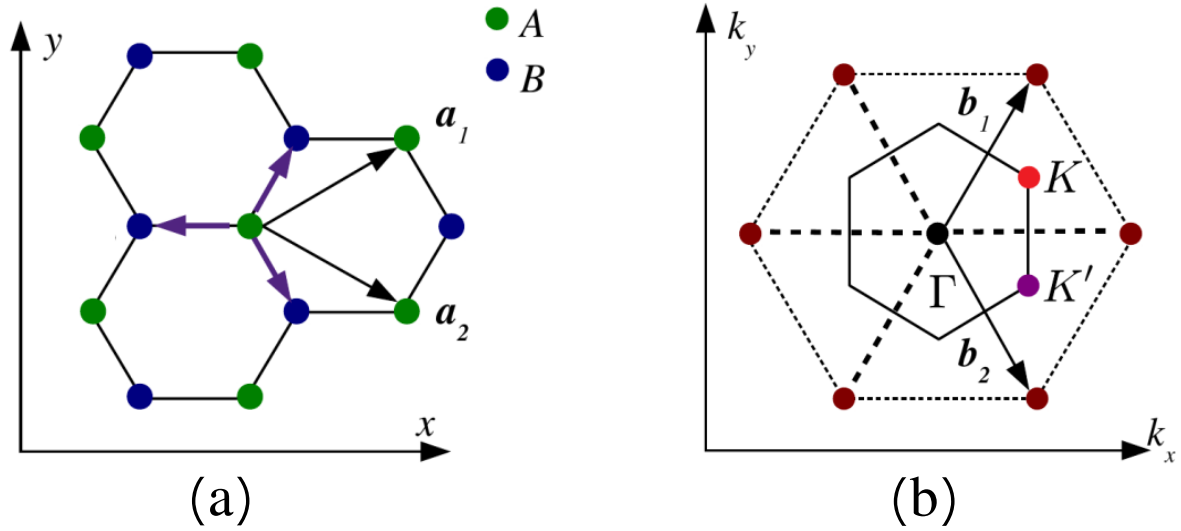


Figura 2 – (a) Célula unitária da folha de grafeno no espaço real, (b) no espaço recíproco. Na primeira zona de Brillouin os pontos de alta simetria são representados por: Γ , K e K' .

uma fórmula analítica aproximada das bandas de condução e valência. As bandas de energia derivadas tem a forma:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}), \quad (2.3)$$

sendo que

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos \sqrt{3} k_y a + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a \right) \cos \left(\frac{3}{2} k_x a \right), \quad (2.4)$$

onde, t e t' são as energias de hopping de primeiros vizinhos e segundos vizinhos, respectivamente. Destaca-se também o comportamento das bandas de energia próximas aos pontos $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$, conhecidos como pontos de Dirac. Realizando uma expansão em torno desses pontos, onde $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$ e $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$, obtemos

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) = \pm v_F |\mathbf{q}| + O[(q/K)^2], \quad (2.5)$$

sabendo que q é o momento medido relativo aos pontos de Dirac e v_F é a velocidade de Fermi. Isso representa uma dispersão linear, característica de férmions de Dirac sem massa, por isso $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$ são chamados pontos de Dirac.

Com o entusiasmo do grafeno, outros alótropos do carbono foram surgindo. O Phagrafeno é um novo alótropo de carbono, teoricamente proposto em 2015 por Zhenhai Wang e colaboradores (12). Sua estrutura plana é constituída por três anéis de carbono diferentes, compostos por pentágonos, hexágonos e heptágonos, como representado na Fig. 3-(a). Devido à sua hibridização sp^2 , o Phagrafeno apresenta estabilidade comparável à do grafeno e é energeticamente mais favorável do que outros alótropos de carbono já propostos (13).

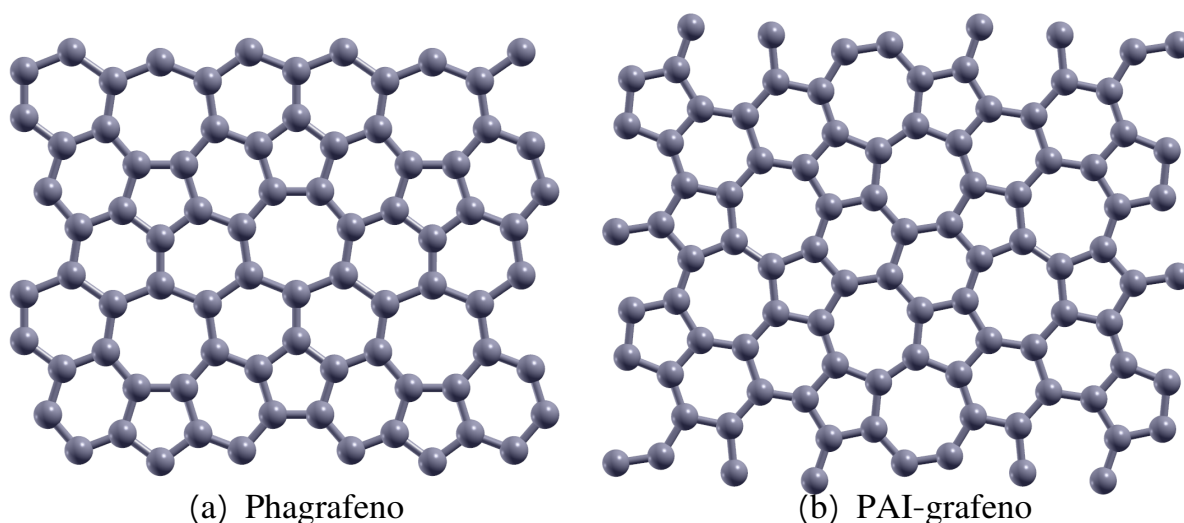


Figura 3 – Representação das estrutura (a) Phagrafeno e (b) PAI-grafeno. Os átomos de carbono são representados pelas esferas cinza.

Em 2020, outro alótropo de carbono também foi proposto teoricamente, denominado PAI-grafeno (14). Devido à sua hibridização sp^2 , o PAI-grafeno também é energeticamente comparável ao grafeno e é similar ao Phagrafeno. Além disso, a banda de valência e condução se encontram em um único ponto em cima do nível de Fermi, tornando o PAI-grafeno um semiconductor de gap nulo. A célula unitária desse alótropo contém 24 átomos e é composto por 5-6-7 anéis de carbono, semelhante à estrutura mencionada anteriormente, como representado na Fig. 3-(b).

2.2 Formas Alotrópicas do Nitreto de Boro

Devido a característica do grafeno de não apresentar energia de gap, faz dele um péssimo candidato natural para aplicações em optoeletrônica. Entretanto, essa dificuldade gerou a necessidade da descoberta de novos materiais com propriedades interessantes. Um importante material é o nitreto de boro BN (15). O BN é um composto formado de boro (B) e nitrogênio (N) que se unem apenas por ligações covalentes simples, no qual o número de átomos dos dois elementos são iguais. O boro é um elemento da família III-A enquanto o nitrogênio é da família V-A. O nitreto de boro se cristaliza no formato cúbico ou na forma hexagonal e possui a peculiaridade de ser isomorfo ao grafeno, ou seja, possui a mesma forma. Entretanto, com diferentes propriedades, em especial, as ópticas e eletrônicas. Convenientemente, o nitreto de boro possui a capacidade de formar as mesmas estruturas feitas de carbono, tais como, nanotubos, nanofitas, nanofolhas, entre outros (16). Em nanofolhas a diferença entre os parâmetros de rede do h-BN e grafeno é de cerca de 1.6 %. O tamanho da ligação entre B-N vale 1.44 Å quando comparado aos 1.42 Å do grafeno.

O nitreto de boro hexagonal é muito semelhante ao grafeno quando comparado a sua forma

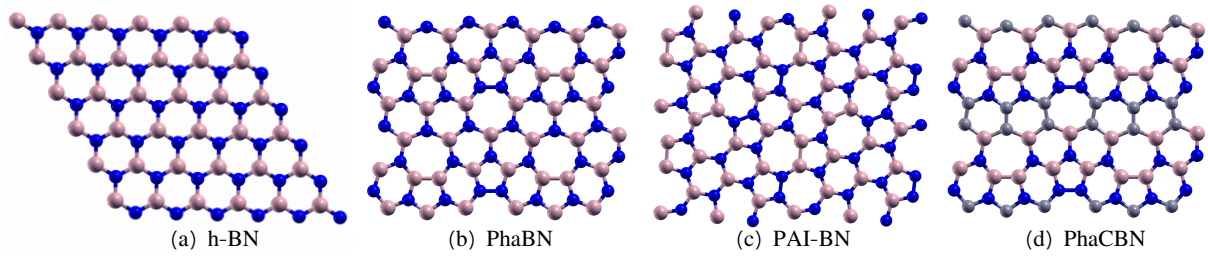


Figura 4 – (a) Estrutura do nitreto de boro hexagonal, h-BN. (b) e (c) representam as estruturas do PhaBN e PAI-BN, respectivamente. (d) mostra um dos vários tipos de PhaCBN. As esferas cinza, azul e rosa representam átomos de carbono, nitrogênio e boro, respectivamente.

estrutural. Estruturalmente, ele pode ser representado pela Fig. 4-(a), mas agora os átomos A e B são de boro e nitrogênio. Contudo, o h-BN possui um comportamento eletrônico diferente. Utilizando um modelo tight-binding simplificado no qual considera-se o hopping apenas entre os primeiros vizinhos, t , e parâmetros distintos para as energias nos sítios dos átomos de boro e nitrogênio (E_B e E_N), é possível mostrar que (17):

$$E(\mathbf{k}) = E_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{E_g^2 + 4|\phi(\mathbf{k})|^2}, \quad (2.6)$$

onde $E_0 = \frac{E_N + E_B}{2}$ e $E_g = E_B - E_N$ é a energia de gap. Na expressão, a função $\phi(\mathbf{k})$ é expressa por:

$$\phi(\mathbf{k})/t = 1 + e^{ia(-k_x/2 + \sqrt{3}k_y/2)} + e^{ia(k_x/2 + \sqrt{3}k_y/2)}. \quad (2.7)$$

Portanto, a quebra de simetria entre as subredes A e B no h-BN gera um gap E_g maior que 5 eV (18) e impede a formação dos cones de Dirac semelhantes ao que acontece no grafeno. Ademais, o hBN pode atuar como um substrato para o grafeno devido a grande eletronegatividade do nitrogênio quando comparado ao boro, havendo uma distribuição desigual de elétrons, fazendo com que a rede apresente um caráter iônico (19, 20).

O PhaBN e o PAI-BN, por sua vez, surgiram a partir das descobertas do Phagrafeno e PAI-grafeno, respectivamente. Esses novos materiais foram propostos teoricamente e apresentam propriedades interessantes. Essas estruturas 2D são formadas por átomos de boro e nitrogênio, na qual a quantidade de átomos dos dois elementos são iguais, especificado na Fig. 4-(b, c). O PhaBN apresenta um gap de energia de 2.76 eV, enquanto o PAI-BN tem um gap de energia de 2.50 eV, sendo assim, caracterizados como materiais semicondutores de gap largo (21, 22).

2.3 Nanoestruturas BCN

Com a descoberta da similaridade entre estruturas de nitreto de boro e carbono, muitos esforços têm sido investidos para explorar uma forma mista entre tais estruturas. Tais estruturas devem apresentar propriedades intermediárias entre as estruturas constituídas apenas com carbono, ou

estruturas constituídas apenas com nitreto de boro. Os esforços para produzir tais materiais se iniciou em 1980 (23, 24, 25) e se estende até os dias atuais (22, 26, 27).

Nesta tese, utilizamos as estruturas do Phagrafeno e PhaBN como modelos para a proposta de novos materiais, que foram denominados PhaCBNs. Essas estruturas 2D são formadas por átomos de carbono, boro e nitrogênio, que fazem ligações simples e duplas entre si, observe a Fig. 4-(d). Todas as estruturas foram construídas substituindo inicialmente os átomos de carbono do Phagrafeno por átomos de boro e nitrogênio até que a estrutura fosse finalmente formada por esses dois elementos. Foi investigado as propriedades eletrônicas, ópticas e vibracionais dos PhaCBNs, a partir de cálculos de primeiros princípios. Observa-se que tais estruturas apresentam um gap de energia, que varia de 0,33 a 2,76 eV, dependendo da configuração de carbono, boro e nitrogênio na monocamada. Além disso, temos que a incorporação de átomos de boro e nitrogênio, em uma rede de carbono, não afetou a estabilidade quando comparada à estrutura primitiva. Portanto, a partir desses resultados, pode-se assumir que os PhaCBNs podem ser aplicados em possíveis aplicações eletrônicas e optoeletrônicas.

Finalmente, um outro trabalho utilizando a estrutura do PAI-grafeno, propusemos um novo material, denominado PAI-BN. Essa estrutura 2D, totalmente plana, é formada por átomos de boro e nitrogênio, em igual número, unidos por ligações σ . No caso aqui apresentado, o PAI-BN, assim como o PAI-grafeno, também apresentou anéis pentagonais, hexagonais e heptagonais em sua estrutura. Nesta contribuição, por meio de cálculos de primeiros princípios, investigamos a estabilidade dinâmica, por meio de cálculos de fônons, bem como as propriedades eletrônicas e ópticas do PAI-BN. Além disso, realizamos cálculos para dinâmica molecular de 300 até 1500 K. A partir desse cálculo, para dinâmica molecular, mostramos que o PAI-BN é dinamicamente estável. Verifica-se também que a incorporação de pentágonos e heptágonos, em uma rede h-BN, leva à introdução de novos estados eletrônicos na região do gap de energia, reduzindo o gap de energia para 2,50 eV, fazendo com que o PAI-BN se transforme em uma nanoestrutura semicondutora. Desta forma, o PAI-BN pode ser considerado um ótimo candidato para aplicações optoeletrônicas.

3 Fundamentação Teórica

A compreensão das estruturas eletrônicas dos átomos e moléculas só foi possível a partir da primeira metade do século XX, quando se desenvolveu a teoria da Mecânica Quântica, que permitiu entender e descrever a fenomenologia de sistemas nanoscópicos com dimensões de escala atômica. O acesso às propriedades físicas de sistemas microscópicos podem ser obtidas a partir de códigos computacionais teóricos, baseada nos princípios da Mecânica Quântica, onde não é possível obter as medidas experimentais. Entretanto, a realização de simulações computacionais pode permitir um controle mais aprimorado dos procedimentos experimentais, ou até mesmo auxiliar na compreensão de fenômenos físicos. Neste capítulo, apresentaremos as aproximações necessárias que fundamentam o nosso estudo teórico, bem como o código computacional utilizado.

3.1 Métodos de Estrutura Eletrônica

3.1.1 A Equação de Schrödinger

Erwin Schrödinger propôs no ano de 1926 uma equação diferencial que foi o objeto de estudo da Mecânica Quântica por muito tempo. Onde suas soluções correspondem a funções de ondas $\Psi(\vec{r}, t)$. Quando $\Psi(\vec{r}, t)$ for conhecido podemos ter uma descrição do estado quântico do sistema. Se o potencial $V(\vec{r})$ for definido, quando resolvemos a equação temos todas as propriedades do estado fundamental do sistema (28)(29). Por ter proposto a equação ganhou seu nome (equação de Schrödinger) e é expressa da seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (3.1)$$

onde, $V(\vec{r})$ é a energia potencial do sistema relacionado às interações das partículas; $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , $\Psi(\vec{r}, t)$ é a função de onda que descreve o estado do sistema e ∇^2 é o operador laplaciano.

Se separarmos a parte temporal (t), da parte espacial da função de onda $\Psi(\vec{r}, t)$, temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})\phi(t) + V(\vec{r})\psi(\vec{r})\phi(t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r})\phi(t)}{\partial t}, \quad (3.2)$$

dividindo por $\psi(\vec{r})\phi(t)$, temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(\vec{r})}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) = i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{\partial\phi(t)}{\partial t}. \quad (3.3)$$

Podemos observar que, o lado esquerdo depende apenas de $\vec{r}$ (conhecida como equação estacionária) e o lado direito apenas de t . Logo, as duas equações são iguais a uma constante que chamaremos de E , mais a frente veremos porque escolhemos E como constante. Portanto:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(\vec{r})} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) = E, \quad (3.4)$$

$$i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = E. \quad (3.5)$$

Vamos resolver a equação diferencial ordinária de primeira ordem da equação (3.5) da seguinte forma:

$$\frac{d\phi(t)}{\phi(t)} = \frac{E}{i\hbar} dt, \quad (3.6)$$

$$\int_{E_0}^E \frac{d\phi(t)}{\phi(t)} = \frac{E}{i\hbar} \int dt, \quad (3.7)$$

resolvendo as integrais

$$\ln(E) - \ln(E_0) = \ln\left(\frac{E}{E_0}\right) = -\frac{iE}{\hbar} t, \quad (3.8)$$

$$E = E_0 e^{-\frac{iE}{\hbar} t}, \quad (3.9)$$

Vamos fazer uma análise dimensional no termo da exponencial para saber o significado da constante E .

$$\frac{iE}{\hbar} t = \frac{[E]}{[j.s]} [s], \quad (3.10)$$

logo,

$$[E] = J. \quad (3.11)$$

Então, chegamos a conclusão que E é a energia do sistema, já que sua unidade é dada em joule (j). Pegando a equação (3.4) e multiplicando por $\psi(\vec{r})$, temos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}). \quad (3.12)$$

A equação (3.12) é a equação de Schrödinger independentemente do tempo. Façamos então:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] = \hat{H}, \quad (3.13)$$

logo,

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (3.14)$$

onde $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano do sistema.

3.1.2 Problema de Muitos Corpos

A solução exata para resolver a equação (3.14) para um sistema de muitos corpos é muito complexa, mesmo conhecendo o hamiltoniano (30). Alguns fatores contribuem para essa complexidade, como por exemplo, o acoplamento entre os movimentos dos elétrons e núcleos. Assim, é necessário a utilização das aproximações para possibilitar a sua aplicação em sistemas reais. Uma das aproximações mais importantes é a de Born-Oppenheimer, ela separa os movimentos dos elétrons e dos núcleos (31).

Quando explicitamos a forma do hamiltoniano para sistemas moleculares constituídos de N elétrons e M núcleos a simplicidade da equação (3.14) desaparece. O hamiltoniano agora é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|} \\ & + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta < \alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} - \sum_{\mu=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_\alpha|}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

onde, $|\vec{r}_\mu - \vec{R}_\alpha|$ é a distância entre um elétron μ e um núcleo α , $|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$ é a distância entre os núcleos α e β , e por fim, Z_α e Z_β representam os números atômicos dos núcleos α e β , respectivamente (ver Fig. 5). Sendo assim,

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad (3.16)$$

é o operador que representa a energia cinética dos elétrons;

$$\hat{T}_n = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2, \quad (3.17)$$

é o operador que representa a energia cinética dos núcleos atômicos;

$$\hat{V}_e = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|}, \quad (3.18)$$

é o operador que representa a interação coulombiana repulsiva entre os elétrons;

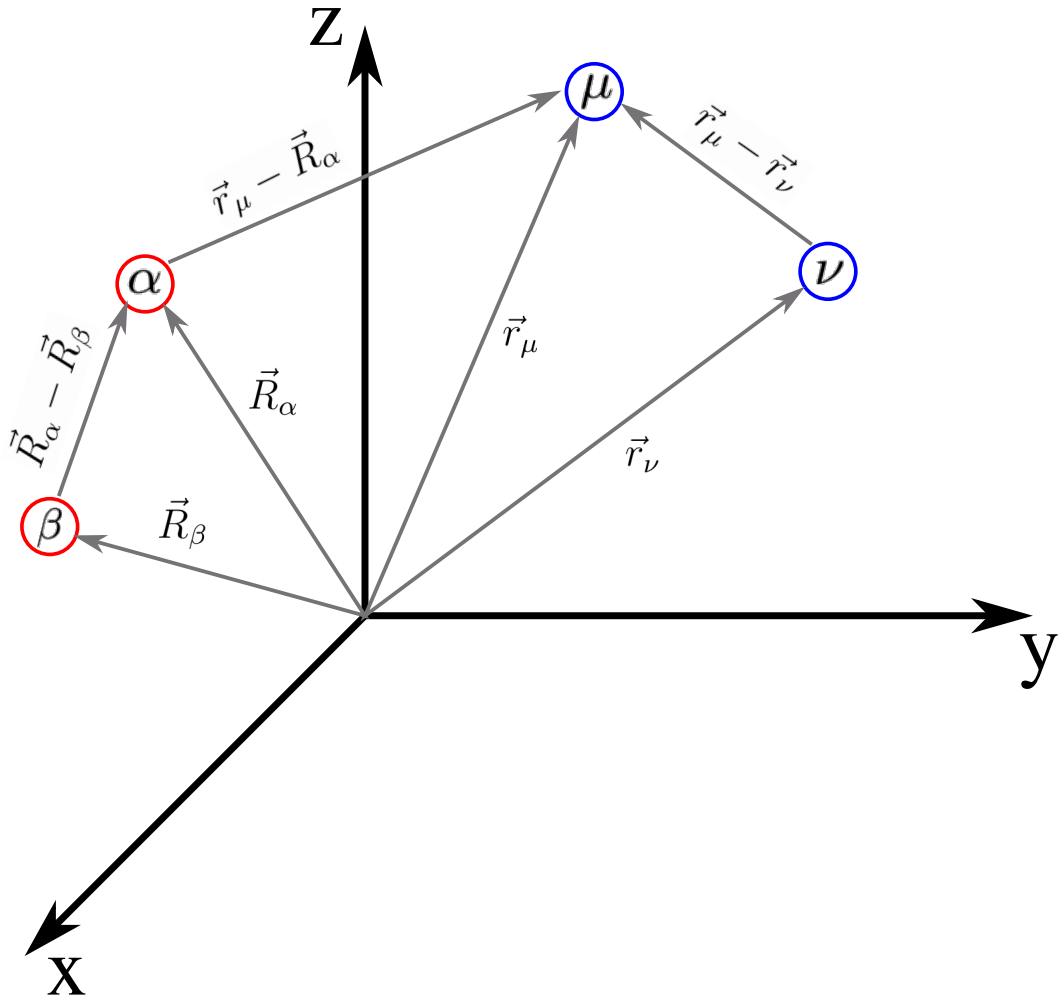


Figura 5 – Posições dos elétrons e núcleos em um sistema de coordenadas.

$$\hat{V}_N = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta < \alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}, \quad (3.19)$$

é o operador que representa a interação entre os núcleos;

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{\mu=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_\alpha|}, \quad (3.20)$$

é o operador que representa a interação de Coulomb atrativa entre os elétrons e os núcleos atômicos.

Podemos perceber então, que a solução analítica da equação de Schrödinger é praticamente impossível. Somente sistemas simples, como por exemplo, o oscilador harmônico e o átomo de hidrogênio são resolvidos analiticamente. Assim, a solução analítica da equação de Schrödinger se limita apenas para átomos hidrogenoides (32). No entanto, assim como ocorre com a segunda lei de Newton para sistemas de muitos corpos, podemos resolvê-la através de aproximações e métodos computacionais.

3.1.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Sabemos que a equação de Schrödinger não tem solução para um sistema de muitos corpos. Pois, um dos motivos é que o termo $\hat{V}_e$ da equação (3.15) não separa as coordenadas eletrônicas das nucleares. Assim, utilizamos a aproximação de Born-Oppenheimer que simplifica a equação propondo que os núcleos dos átomos são bem mais pesados que os elétrons, de forma que a velocidade dos elétrons é muito maior do que a do núcleo, considerando um referencial inercial fixo. Desta forma, a aproximação de Born-Oppenheimer serve para desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons.

Os elétrons são considerados os responsáveis pela energia cinética do sistema. Pois, considera-se que os núcleos estejam parametricamente parados em relação aos elétrons. Assim, o termo de potencial de repulsão núcleo-núcleo se torna constante e podemos desprezar assim a energia cinética do núcleo. Contudo, os elétrons ainda estão sujeitos às energias potenciais tais como, interação elétron-elétron e às energias potenciais externas (33)(34)(35). Assim, para solucionarmos o problema consideramos o hamiltoniano simplificado da seguinte forma:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e, \quad (3.21)$$

onde, $\hat{T}_n \cong 0$ e $\hat{V}_N = \text{constante}$.

O hamiltoniano total fica dividido da seguinte forma

$$\hat{H}_{total} = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_N, \quad (3.22)$$

onde esperamos que

$$[\hat{H}_{ele}, \hat{R}] = 0. \quad (3.23)$$

Isto significa que os autovalores do hamiltoniano eletrônico e as posições nucleares podem ser determinados simultaneamente. Logo,

$$\hat{H}_{ele}\phi_m(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_m(\vec{R})\phi_m(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.24)$$

onde $\phi_m(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de estado eletrônico e ε_m é o seu autovalor de energia. Para obter o valor da energia total é necessário adicionar a ε_m o termo de repulsão nuclear, $\hat{V}_N$, assim a energia total é dada por

$$E_m(\vec{R}) = \varepsilon_m(\vec{R}) + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta < \alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}. \quad (3.25)$$

Através de 3.25, podemos observar que tanto a função de estado eletrônica como a sua respectiva energia dependem das posições nucleares. Assim, é possível expandir a função de estado total usando o conjunto completo de autofunções do hamiltoniano eletrônico, ou seja,

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_m \varphi_m(\vec{R}) \phi_m(\vec{r}, \vec{R}). \quad (3.26)$$

Os coeficientes de expansão são escritos como $\varphi_m(\vec{R})$ e dependem das posições nucleares $\vec{R}$. Substituindo a equação 3.26 na equação de Schrödinger independente do tempo e considerando 3.24 e 3.25, obtemos:

$$\sum_m \left[-\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + (E_m(\vec{R}) - E) \right] \varphi_m(\vec{R}) \phi_m(\vec{r}, \vec{R}) = 0. \quad (3.27)$$

Multiplicando a expressão acima por $\phi_n^*(\vec{r}, \vec{R})$, integrando em todas as coordenadas eletrônicas e usando a condição de ortonormalidade de ϕ_m , obtemos:

$$\begin{aligned} & -\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \varphi_n + (E_n(\vec{R}) - E) \varphi_n(\vec{R}) = \sum_m \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \times \\ & \left\{ 2 \int \phi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_\alpha \phi_m(\vec{r}, \vec{R}) d^3r \nabla_\alpha + \int \phi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_\alpha^2 \phi_m(\vec{r}, \vec{R}) d^3r \right\} \varphi_n(\vec{R}). \end{aligned} \quad (3.28)$$

Se definirmos

$$\zeta_{nm}(\vec{R}, \nabla) = \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \left\{ \int \phi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_\alpha \phi_m(\vec{r}, \vec{R}) d^3r \nabla_\alpha + \frac{1}{2} \int \phi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_\alpha^2 \phi_m(\vec{r}, \vec{R}) d^3r \right\} \varphi_n(\vec{R}) \quad (3.29)$$

a expressão 3.28 torna-se

$$\left[-\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + E_n(\vec{R}) \right] \varphi(\vec{R}) = E \varphi(\vec{R}) + \sum \zeta_{nm}(\vec{R}, \nabla) \varphi_n(\vec{R}). \quad (3.30)$$

onde, $\sum \zeta_{nm}(\vec{R}, \nabla) \varphi_n(\vec{R})$ mistura os diferentes índices m e n referentes a diferentes funções de estado em Φ . Este termo pode ser tratado como uma perturbação, pois o seu valor relativo é apenas da ordem de 10^{-2} . Suprimindo o termo ζ_{nm} na equação 3.30, temos:

$$\left[-\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + E_n(\vec{R}) \right] \varphi(\vec{R}) = E \varphi(\vec{R}), \quad (3.31)$$

essa expressão representa a equação de Schrödinger independente do tempo para o movimento dos núcleos de posição $\vec{R}$ quando estão no estado φ_n . O potencial efetivo oriundo do hamiltoniano eletrônico é definido por $E_n(\vec{R})$ e o operador energia cinética correspondente ao núcleo é dado por $-\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2$. Os coeficientes suprimidos ζ_{nm} , descritos na equação 3.29 acoplam

diferentes estados eletrônicos. Isto significa que a aproximação de Born-Oppenheimer não depende apenas do fato do núcleo atômico ser mais massivo do que o elétron, mas de forma geral a aproximação tem validade desde que não haja um significativo acoplamento entre diferentes estados eletrônicos.

3.1.4 Aproximações de Hartree e Hartree-Fock

A aproximação de Hartree considera que o potencial sentido por um elétron é um potencial de campo médio gerado por todos os núcleos e outros elétrons. O problema então é determinar o campo médio e a função de estado para o elétron. Mas estas projeções não são independentes, mesmo o potencial médio sentido pelos elétrons depende dos estados de todos os outros elétrons, que por sua vez depende do campo médio sentido pelos elétrons. Assume-se que a função de estado dos elétrons é um simples produto dos orbitais:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)\dots\varphi_N(\vec{r}_N). \quad (3.32)$$

Agora é necessário encontrar o potencial médio no qual um elétron se move. Em um ponto $\vec{r}$ a densidade de carga média devido ao j-ésimo elétron em unidades atômicas deve ser $-|\varphi_j(\vec{r}')|^2$, assim, pela lei de Coulomb, o outro elétron apresentará uma energia potencial da seguinte forma

$$\int d^3r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\varphi_j(\vec{r}')|^2, \quad (3.33)$$

devido ao potencial de interação com o j-ésimo elétron. O i-ésimo elétron deverá se mover em um potencial médio dado por

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{j \neq i} |\varphi_j(\vec{r}')|^2 - \sum_m \frac{Z}{|\vec{r} - \vec{R}_m|}. \quad (3.34)$$

Desta forma, podemos encontrar o orbital $\varphi_i(\vec{r})$ do i-ésimo elétron resolvendo a equação de Schrödinger para uma partícula

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_i(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}). \quad (3.35)$$

As equações 3.34 e 3.35 são conhecidas como equações de Hartree e podem ser derivadas do princípio variacional usando a equação 3.32 como função tentativa tal que esse conjunto de equações devem ser solucionadas numericamente de forma iterativa. A função de estado descrita na equação 3.32 não é antissimétrica, de forma que não satisfaz o princípio da exclusão de Pauli.

Para obter funções de estado antissimétricas utilizamos a expressão:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (3.36)$$

essa equação é conhecida como determinante de Slater e o fator $1/\sqrt{N!}$ é devido a condição de normalização da função de estado. O termo $(\vec{r}_1)$ denota as coordenadas espaciais e de spin da partícula, $\psi_i(\vec{r}_j)$ é chamado de spin-orbital e é constituído pelo produto do orbital espacial $\phi_i(\vec{r}_j)$ com as funções de spin $\alpha_i(\sigma_j)$ correspondentes ao spin “up” ou “down”. Os spin-orbitais formam um conjunto ortonormal, tal que

$$\int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) = \delta_{ij}. \quad (3.37)$$

Esta forma de obter a função de estado de um sistema constituído de férmions foi sugerida por Heisenberg e Dirac, e aplicada ao problema multieletrônico por Slater [92]. A utilização do determinante de Slater como função tentativa no método variacional, leva a um novo conjunto de equações conhecidas como equações de Hartree-Fock:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_i(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) - \sum_j \psi_j(\vec{r}) \int d\vec{r}' \frac{\psi_i^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}')}{\vec{r} - \vec{r}'} = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (3.38)$$

O potencial obtido na aproximação de Hartree é expresso através do termo $V_i(\vec{r})$. O potencial de troca e correlação é expresso pelo terceiro termo da equação 3.38 e é uma consequência da antissimetria da função de onda. Esse termo indica a correlação entre elétrons de spins paralelos.

O determinante de Slater melhora a solução para o problema de N-elétrons, entretanto, não dá a solução exata. Uma parte dos efeitos de correlação entre os elétrons é perdido devido a variação do potencial colombiano exato visto por um elétron quando os outros se movimentam. Isto acontece porque o determinante de Slater leva em conta o fator de troca e correlação entre dois elétrons paralelos, mas o potencial coulombiano sentido por um elétron varia quando os outros elétrons se deslocam. Consequentemente, gera um erro de correlação que é solucionado usando nessa teoria a função de estado exata dada por

$$|\Phi\rangle = C_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ra} C_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b, r<s} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c, r<s<t} C_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (3.39)$$

onde $|\Psi_a^r\rangle$, $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$, $|\Psi_{abc}^{rst}\rangle$, ..., são determinantes de Slater baseados no determinante usado na aproximação de Hartree-Fock $|\Psi_0\rangle$, porém substituindo um ou mais orbitais ocupados (índices $a, b, c, \dots$) por orbitais virtuais desocupados (índices $r, s, t, \dots$). Desta maneira, Ψ_a^r representa um determinante para um estado excitado, onde o elétron que ocupava o orbital Ψ_a transitou para o orbital virtual Ψ_r , e assim por diante.

Se pudéssemos obter a energia total exata não relativística do sistema através do método variacional e da função de onda exata, seria possível determinar a energia de correlação exata através da diferença entre a energia total exata não relativística e a energia total obtida pelo

método de Hartree-Fock. Contudo, apenas parte dessa energia de correlação é determinada, já que o cálculo exato não é possível, de forma que utiliza-se o *método da interação de configurações*. Neste método, a solução para o problema de N-elétrons é obtida truncando a série 3.39 e usando-a como função tentativa no método variacional. O problema por trás desse procedimento é o alto custo computacional, fazendo com que esse método seja viável apenas para sistemas simples, com poucos átomos.

3.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

O desenvolvimento da mecânica quântica se intensificou a partir do surgimento da equação de Schrödinger (1926). Esta é a equação que determina a função de onda do sistema, contendo as informações que determinam o estado do sistema (36). No ano seguinte, Thomas (1927) e Fermi (1927) propuseram uma aproximação baseada apenas na densidade eletrônica e, em 1964, a partir dos dois teoremas de Hohenberg e Kohn, foi estabelecido o formalismo da teoria do funcional da densidade, DFT. Eles mostraram que as propriedades do estado fundamental de um sistema podem ser determinadas conhecendo-se a densidade eletrônica no estado fundamental. Isto leva a uma vantagem óbvia, em um sistema com N elétrons, por exemplo, sua função de onda contém 3N variáveis (4N variáveis se levarmos em conta o spin), enquanto sua densidade eletrônica depende de 3 variáveis, ou 4 considerando spin (37). Em suma, a equação de Schrödinger para N elétrons pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica que possui um número bem menor de variáveis. O sucesso dessa teoria se dá, basicamente, pelo equilíbrio entre custo computacional e precisão nos resultados (38). Essa teoria rendeu o Prêmio Nobel aos seus criadores, Walter Kohn e a John Pople, que implementou a teoria computacionalmente.

3.2.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

Um dos primeiros modelos da DFT foi o de Thomas-Fermi, que foi o primeiro modelo a introduzir a densidade eletrônica para descrever a energia no estado fundamental. No entanto, esse modelo não gerava resultados satisfatórios. Porém, isso mudou quando em 1964 Hohenberg e Kohn mostraram através de dois teoremas, que a partir da densidade eletrônica do sistema no estado fundamental, podemos definir a sua energia e outras propriedades de maneira exata (39). Esses teoremas podem ser aplicados a alguns sistemas multieletrônicos com os núcleos fixos, sujeitos a um potencial $V_{ext}(\vec{r})$, que apresenta o hamiltoniano do seguinte tipo:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (3.40)$$

3.2.2 Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema: *A densidade de carga $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons é determinada de maneira unívoca, a menos de uma constante aditiva, a partir*

do potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$.

Para que isso ocorra a função de onda eletrônica deve ser normalizada, portanto, $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ e considerando que a densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$ e a energia E podem ser escritas da seguinte forma:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{\langle \Psi | \rho(\vec{r}) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = N \frac{\int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \sum_{\sigma_1} |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)|^2}{\int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)|^2}, \quad (3.41)$$

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{int} \rangle + \int d^3r V_{int}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + E_{II}, \quad (3.42)$$

onde estas expressões estão em termos de funções de onda de muitos corpos, de forma que E_{II} é a energia de interação do núcleo-núcleo, $\hat{T}$ é a energia cinética eletrônica e $\hat{V}_{int}$ a repulsão interna elétron-elétron. Agora, imaginando que existam dois potenciais externos distintos $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ e $V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$ os quais diferem por mais de uma constante, porém conduzem a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ de estado fundamental.

Desta forma, os potenciais são obtidos a partir dos hamiltonianos $\hat{H}^{(1)}$ e $\hat{H}^{(2)}$ e eles possuem duas funções de onda para o estado fundamental de $\Psi^{(1)}$ e $\Psi^{(2)}$ que levam para a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ para o estado fundamental. Considerando que $\Psi^{(2)}$ não seja o estado fundamental de $\hat{H}^{(1)}$, assim podemos escrever:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (3.43)$$

Se o estado fundamental da inequação acima é não-degenerado, então não há possibilidade de encontrar uma auto-energia menor do que a do estado fundamental. Isso quando a auto-função não é a do estado fundamental de $\hat{H}^{(1)}$, condição colocada por Hohenberg e Kohn. Logo, podemos reescrever o último termo da equação (3.43),

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}). \end{aligned} \quad (3.44)$$

Assim,

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}), \quad (3.45)$$

mas, se considerarmos $E^{(2)}$ do mesmo jeito de $E^{(1)}$, encontraremos a mesma equação (3.43), apenas vai trocar os índices (1) e (2). Vejamos:

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (3.46)$$

Pegando o último termo da equação, façamos o seguinte,

$$\begin{aligned}\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= E^{(1)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}).\end{aligned}\quad (3.47)$$

Assim, podemos escrever a equação (3.46) da seguinte forma:

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}). \quad (3.48)$$

Então, se compararmos a equação (3.45) com a (3.48), vamos obter uma equação contraditória.

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}. \quad (3.49)$$

Esse é o resultado esperado, pois não podemos ter potenciais externos diferentes por mais de uma constante. Consequentemente eles geram a mesma densidade de carga do estado fundamental não-degenerado. De maneira geral, o potencial externo é determinado unicamente pela densidade a menos de uma constante.

3.2.3 Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

O segundo teorema: *a energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia $E_0[\rho_0(\vec{r})]$, obtido a partir da densidade exata do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$. Qualquer densidade diferente $\rho'(\vec{r}) \neq \rho_0(\vec{r})$ conduzirá a uma energia $E_0[\rho'(\vec{r})]$ maior do que a energia do estado fundamental, $E_0[\rho'(\vec{r})] > E_0[\rho_0(\vec{r})]$.*

Podemos provar esse teorema se definirmos o funcional de energia $E(\rho)$ em relação à densidade $\rho(\vec{r})$ e conhecermos o significado do funcional. A prova dessa teoria é restrita à densidade $\rho_0(\vec{r})$ do estado fundamental do hamiltoniano com o mesmo potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Assim, cada densidade determina um chamado "V-representável". Isso já foi visto no primeiro teorema, onde para cada $\rho(\vec{r})$ está associado um hamiltoniano $\hat{H}$, um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ e uma função de onda Ψ , desde que $\rho(\vec{r})$ seja especificado. Deste modo podemos expressar todas as propriedades do sistema como um funcional, incluindo o funcional da energia total.

$$\begin{aligned}E_{HK}[\rho] &= T[\rho] + V_{int}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{II} \\ &= F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{II},\end{aligned}\quad (3.50)$$

onde $F_{HK}[\rho]$ é o funcional definido em (3.50) incluindo todas as energias internas (V_{int}), cinética (T) e potencial do sistema de interação do elétron.

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{int}[\rho]. \quad (3.51)$$

O funcional universal de Hohenberg-Kohn fornece a menor energia do sistema,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{int}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{int} | \Psi \rangle. \quad (3.52)$$

Entretanto, não existe uma forma exata ou aproximada para $F_{HK}[\rho]$ que possa ser aplicado a qualquer sistema. No entanto, ainda não foram definidos os funcionais da energia cinética $T[\rho]$ e nem o da interação elétron-elétron $V_{int}[\rho]$ que estão contidos em $F_{HK}[\rho]$. Mas, temos conhecimento do termo clássico $V_{int}[\rho]$ que é a interação coulombiana, escrita do seguinte modo:

$$V_{int}[\rho] = E_{Hartree}[\rho] + E_{ncl}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{ncl}[\rho], \quad (3.53)$$

onde $E_{ncl}[\rho]$ é a interação elétron-elétron não-clássica contendo todas as propriedades de correlação de auto-interação, correlação de Coulomb e de troca. O maior desafio da DFT é encontrar expressões simples para os funcionais que não temos conhecimento, ou seja, $T[\rho]$ e $E_{ncl}[\rho]$ (40).

Em um único estado fundamental, o funcional de energia de Hohenberg-Kohn é igual ao valor esperado do hamiltoniano. Isso quando consideramos um sistema com a densidade fundamental $\rho^{(1)}(\vec{r})$. Então podemos expressar a energia $E^{(1)}$ como:

$$E^{(1)} = E^{(HK)}[\rho^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle, \quad (3.54)$$

mas, se tivermos uma densidade diferente $\rho^{(2)}(\vec{r})$ que está associada a uma função de onda $\Psi^{(2)}$, vamos obter que a $E^{(2)}$ é maior que $E^{(1)}$, como vimos na equação (3.43) do teorema 1. Portanto:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}, \quad (3.55)$$

ou seja, o teorema de Hohenberg-Kohn nos mostra que em qualquer estado, exceto o estado fundamental, a energia total obtida da equação (3.50), será sempre maior que a energia do estado fundamental. Desde que os estados sejam não-degenerados.

De maneira mais simples, o segundo teorema de Hohenberg-Kohn torna possível o uso do princípio variacional para encontrar a densidade do estado fundamental. Existem outras possibilidades para a densidade eletrônica, porém o problema é resolvido por minimização. Encontra-se a densidade do estado fundamental quando encontramos a densidade para a qual a energia é mínima. Porém, esse método é limitado à energia do estado fundamental, eles não nos mostram como encontrar a energia do sistema. Discutiremos mais adiante o método proposto por W. Kohn e L. J. Sham. Esse método nos permite calcular a energia do sistema (41).

3.2.4 Equações de Kohn-Sham

W.Kohn e Lu.J.Sham, desenvolveram em 1965 as equações que obtêm a densidade do estado fundamental do sistema, que ficou popularmente conhecida como equação de Kohn-Sham.

A equação de Kohn-Sham pode ser interpretada como sendo a equação de Schrödinger para um sistema fictício composto por partículas não-interagentes, de modo que a densidade eletrônica produzida seja a mesma do sistema real que é composto pelas partículas reais interagentes. Para encontrarmos a equação é necessário dividir a energia cinética $T[\rho]$ em duas partes: uma que representa a energia cinética das partículas não-interagentes $T_s[\rho]$ e outras que representa a correlação eletrônica $U_c[\rho]$. Também escrevemos a energia potencial de interação elétron-elétron como uma soma da energia de Hartree $V_H[\rho]$ e a interação de troca. Assim podemos escrever a equação (3.50) da seguinte forma:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + V_{ext}[\rho]. \quad (3.56)$$

Assim,

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + V_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.57)$$

onde, $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação, expressa por:

$$E_{xc}[\rho] = U_c[\rho] + V_x[\rho]. \quad (3.58)$$

A partir dos teoremas de Hohenberg-Kohn, é possível achar a energia total do estado fundamental através do método da minimização da energia $E[\rho]$. Se levarmos em conta o vínculo de ortogonalidade dos estados do sistema de partículas não interagentes, a equação (3.57), em relação à densidade eletrônica pode ser escrita como:

$$\int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} = \delta_{ij}. \quad (3.59)$$

Desta forma, utilizamos os multiplicadores de lagrange, de ε_i , obtemos:

$$\mathcal{L}[\rho] = E[\rho] - \sum_i^n \varepsilon_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (3.60)$$

podemos minimizar $\mathcal{L}$ considerando o auto-estado de $\Psi(\vec{r})$. Logo,

$$\frac{\delta \mathcal{L}[\rho]}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} = 0. \quad (3.61)$$

Assim, da equação (3.60), temos:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} \left[\sum_i^n \varepsilon_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \right], \quad (3.62)$$

usando a equação (3.57) temos:

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} + \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} \left[\sum_i^n \varepsilon_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \right], \quad (3.63)$$

lembrando que a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e a energia cinética $T_s[\rho]$ são dados por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}), \quad (3.64)$$

$$T_s[\rho] = \sum_i^n \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \Psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (3.65)$$

temos que,

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}), \quad (3.66)$$

$$\frac{\delta}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} \left[\sum_i^n \varepsilon_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \right] = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}). \quad (3.67)$$

Então, podemos reescrever a equação (2.57) da seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + \left[\frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}). \quad (3.68)$$

Dos termos da equação (3.68), tiramos as seguintes informações:

$$T_s(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}); \quad (\text{energia cinética}) \quad (3.69)$$

$$v_H(\vec{r}) = \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}; \quad (\text{potencial de Hatree}) \quad (3.70)$$

$$v_{ext}(\vec{r}) = \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}; \quad (\text{potencial externo}) \quad (3.71)$$

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (\text{potencial de troca e correlação}) \quad (3.72)$$

A soma dos três potenciais acima, fornece o potencial de Kohn-Sham (potencial efetivo), dado por:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}). \quad (3.73)$$

Assim, a equação (3.68) pode ser reescrita como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}), \quad (3.74)$$

onde,

$$v_{ef}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (3.75)$$

desta forma, podemos escrever a equação (3.64) como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\Psi_i^*(\vec{r})|^2. \quad (3.76)$$

As equações (3.74), (3.75) e (3.76), são chamadas de equação de Kohn-Sham. E os orbitais são representados como $\Psi_i(\vec{r})$, bem como os autovalores são representados por ε_i . Essas equações foram obtidas de forma exata, sem parametrização (39).

Através das equações de Kohn-Sham podemos obter a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes por meio da densidade de um sistema com elétrons não-interagentes. As equações de Kohn-Sham também devem ser resolvidas da forma auto-consistente, como mostra a Fig.6.

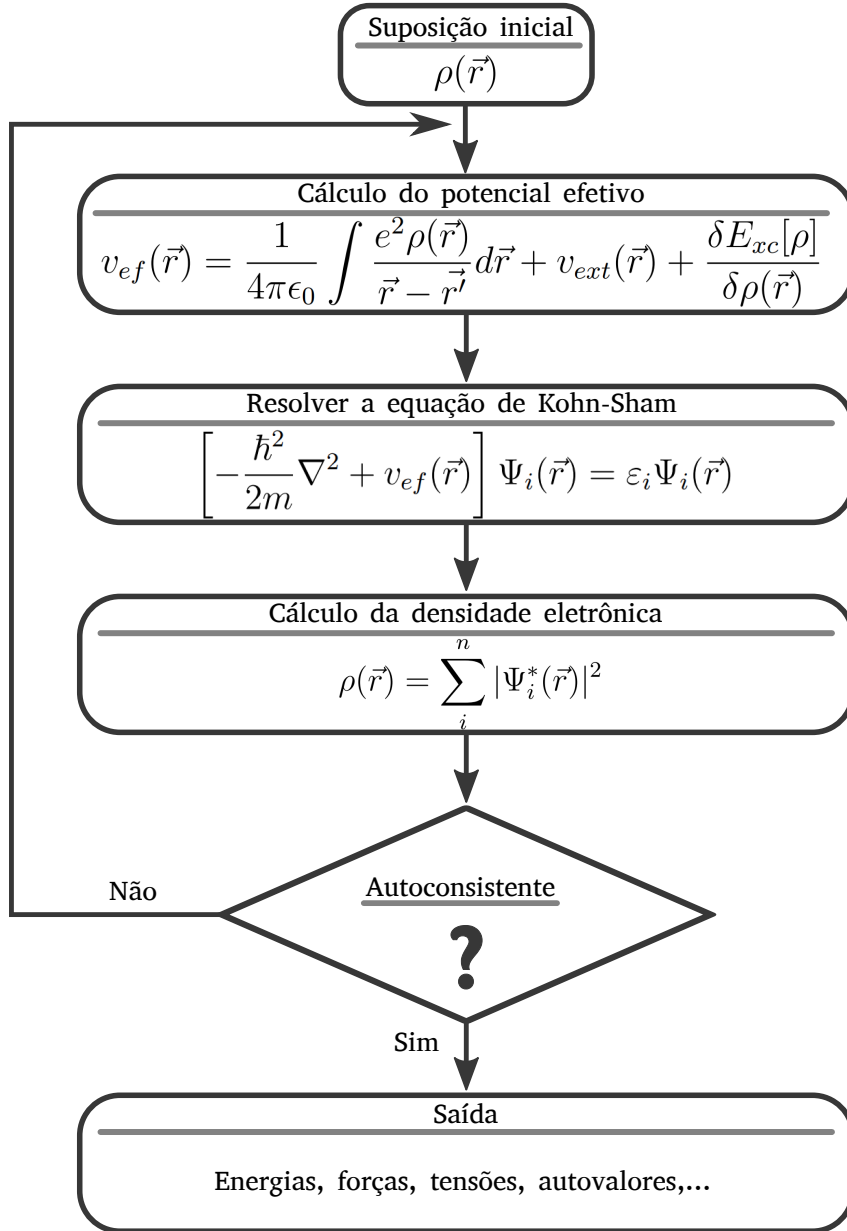


Figura 6 – Algoritmo do loop de auto-consistência da resolução das equações de Kohn-Sham.

3.2.5 Aproximações dos potenciais de troca e correlação

Ainda não conhecemos a expressão exata para funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ que é composto por: Energia cinética, energia de troca, a energia de correlação coulombiana e a de correção de auto-interação. Assim, só poderemos utilizar as equações de Kohn-Sham se determinarmos uma boa aproximação para o termo de troca e correlação. Vamos discutir nesse trabalho algumas das aproximações mais utilizadas para descobrir o termo desconhecido de troca e correlação, são elas: A aproximação da Densidade Local (LDA, do inglês, Local Density Approximation) e um aperfeiçoamento chamado de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, do inglês, *Generalized Gradient Approximation*) (40).

3.2.6 Aproximação da Densidade Local – LDA

A aproximação da Densidade Local é a forma mais simples de determinar o funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$. Nela consideramos a densidade eletrônica como um gás de elétrons uniforme, onde em todo o seu volume a densidade é constante. Ou seja, a aproximação LDA é válida para quando o sistema tem uma densidade $\rho(\vec{r})$ quase constante, desta forma, a energia $E_{xc}[\rho]$ depende apenas da densidade local, e portanto, podemos escrever o funcional de troca e correlação da seguinte forma:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) d^3r, \quad (3.77)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica no ponto r e $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de troca e correlação por partícula em um gás homogêneo com densidade $\rho(\vec{r})$. $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))$ é formado pela soma do termo de troca $\varepsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r}))$ e o termo de correlação $\varepsilon_c^{hom}(\rho(\vec{r}))$. A partir da equação:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (3.78)$$

podemos escrever o potencial de troca e correlação como:

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left(\int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) d^3r \right). \quad (3.79)$$

Derivando o potencial através da regra da cadeia, temos:

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}^{hom} \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r})} + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{hom} + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (3.80)$$

Agora, trocando ε_{xc}^{hom} pelos termos da energia de troca ε_x^{hom} e energia de correlação ε_c^{hom} , vamos obter:

$$\varepsilon_{xc}^{hom} = \varepsilon_x^{hom} + \varepsilon_c^{hom}. \quad (3.81)$$

A partir do operador de Hartree, obtemos a energia de troca:

$$\varepsilon_x^{hom} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.82)$$

e o termo referente a correlação ε_c^{hom} foi estimada por Ceperley e Alder (1980):

$$\varepsilon_c^{hom} = \begin{cases} -1432/1 + 1.9529r_s^{\frac{1}{2}} + 0.3334r_s, & r_s \geq 1 \\ -0.0480 + 0.0311\ln(r_s) - 0.0116r_s + 0.0020\ln(r_s), & r_s < 1 \end{cases} \quad (3.83)$$

onde r_s é o raio de Wigner-Seitz introduzido através de parametrização, ele pode ser interpretado como a distância média entre os elétrons do sistema não-interagentes. A função dele é diminuir o custo computacional e sua implementação mais simples, assim:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3}. \quad (3.84)$$

Podemos concluir que essa aproximação não é boa para descrever o sistema. Pois, em um sistema real a densidade eletrônica não é uniforme. Os melhores resultados para essa aproximação é quando se está calculando estruturas de bandas e a energia em sólidos por exemplo os metais (31, 42).

3.2.7 Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA

Pode-se dizer que a Aproximação do Gradiente Generalizado é uma melhoria da LDA. Agora além da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ no ponto r , ela apresenta o gradiente dentro da função característica de troca e correlação que representa a variação da densidade eletrônica que deixou de ser constante. Assim, o termo de troca e correlação pode ser escrito da seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f_{xc}(\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \nabla\rho^\alpha(\vec{r}), \nabla\rho^\beta(\vec{r}))d^3r, \quad (3.85)$$

onde ρ^α é a densidade de spin α e ρ^β é a do spin β . Como na LDA, a energia E_{xc}^{GGA} da GGA é formada pela soma de dois termos: o termo de troca E_x^{GGA} e o termo de correlação E_c^{GGA} . Então, escrevemos a energia como:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (3.86)$$

Temos que os resultados obtidos na GGA são satisfatórios se comparados ao experimental. Entretanto, para conseguirmos achar as fórmulas para os termos de troca e correlação, precisamos de um conhecimento mais aprofundado da matemática, pois as manipulações são muito complexas.

Podemos expressar o termo de troca E_x^{GGA} como:

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \sum_{\sigma} \int f_{xc}(s_{\sigma})\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\vec{r})d^3r. \quad (3.87)$$

A densidade eletrônica reduzida para o spin σ é o argumento da função f_{xc} , assim,

$$s_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma(\vec{r})|}{\rho_\sigma^{\frac{4}{3}}(\vec{r})}, \quad (3.88)$$

onde s_σ é um parâmetro que representa a falta de homogeneidade local do sistema.

A melhoria no comportamento do funcional E_x^{GGA} vem se desenvolvendo cada vez mais, isso graças aos inúmeros trabalhos com o objetivo de aperfeiçoá-las. Essas modificações comportamentais se dão através de novos funcionais, correções nos funcionais existentes e até na composição de novos. Os funcionais mais conhecidos são: Perdew-Wang (PWC), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), Lee-Yang-Parr-Becke (LYPB), Perdew e Becke. Iremos abordar o funcional Perdew-Burke-Ernzerhof, pois foi o único entre esses utilizados neste trabalho (42).

3.2.7.1 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

Em 1996, Perdew, Burke e Ernzerhof apresentaram em seus trabalhos uma simplificação para o funcional de troca e correlação na aproximação GGA. Eles estabeleceram que os parâmetros da função característica do gradiente são constantes. Neste caso, a função numérica não é empírica, desta forma $f_x(s) = f_x^{PBE}(s)$, assim

$$f_x^{PBE}(s) = -1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k'}}, \quad (3.89)$$

onde as constantes $\mu = 0.21951$ e $k = 0.804$. Entretanto, podemos representar a energia E_c^{PBE} como:

$$\int E_c^{PBE}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho \varepsilon_c(r_s, \zeta) + H^{PBE}(r_s, \zeta, t) d^3r, \quad (3.90)$$

vamos ter os seguintes termos:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.91)$$

$$\zeta = \frac{(\rho^\alpha - \rho^\beta)}{\rho}, \quad (3.92)$$

$$t = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{2k_s \varphi \rho}, \quad (3.93)$$

$$k_s = \left(\frac{4k_F}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.94)$$

$$\varphi = \frac{1}{2} \left[(1 + \zeta)^{\frac{2}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{2}{3}} \right], \quad (3.95)$$

e

$$H^{PBE} = \gamma \varphi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (3.96)$$

sendo

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \{ -\varepsilon_c^{hom} / \gamma \varphi^3 \} - 1 \right]^{-1}, \quad (3.97)$$

onde $\gamma = 0.031091$, $\beta = 0.066725$ e o gradiente s e t medem a taxa de variação de $\rho(\vec{r})$ na escala de comprimento de onda de Fermi local $2\pi/k_F$ e o comprimento de blindagem de Thomas-Fermi local $1/k_s$.

3.3 A Teoria de Pseudopotenciais

O cálculo de estrutura eletrônica é muito complexo, por isso é preciso introduzir a teoria de pseudopotenciais. Sua justificativa física está no fato que pode-se dividir em dois tipos os estados eletrônicos, presentes nas moléculas e sólidos, que são os de caroço e os de valência. Os estados eletrônicos de caroço podem ser desconsiderados nos cálculos de estrutura eletrônica, pois são mais próximos aos núcleos e fortemente ligados, permanecendo quase sem alterações quando se coloca os átomos em diferentes ambientes químicos. Entretanto, os estados de valência são os responsáveis pelas ligações químicas com os outros átomos, desta forma, é necessário substituir o potencial causado pelos elétrons de caroço e o forte potencial iônico por um pseudopotencial que atua em uma pseudo função de onda de valência.

A transferibilidade é a característica mais importante que os pseudopotenciais devem ter, onde um pseudopotencial calculado para determinado átomo possa ser reutilizado quando o átomo estiver em outro ambiente. Assim, é possível ter uma boa representação dos elétrons de valência.

Os autovalores de valência reais devem ser iguais ao pseudo, e as funções de onda reais e pseudo devem ser iguais para distâncias maiores que o raio de corte r_{core} definido, portanto

$$\epsilon_l^{ps} = \epsilon_l^{real} \quad (3.98)$$

e

$$\Psi_l^{ps}(r) = \Psi_l^{real}(r). \quad (3.99)$$

Isso quando $r > r_{core}$. Também, suas derivadas de Ψ_l^{ps} e Ψ_l^{real} devem ser as mesmas no ponto $r = r_{core}$.

Da condição anterior temos que,

$$\int_0^r r^2 |\Psi^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^r r^2 |\Psi^{real}(r)|^2 dr, \quad r > r_{core}, \quad (3.100)$$

isto é, a carga que tem na esfera de raio r_{core} é igual às duas funções de onda. Através do teorema de Gauss, essa propriedade assegura que o potencial eletrostático produzido fora do raio de corte, seja idêntico para a distribuição de carga tanto real quanto pseudo.

As derivadas em relação à energia e a derivada logarítmica das funções real e pseudo devem concordar para $r > r_{core}$. Isso assegura que o pseudopotencial é o único responsável por produzir as propriedades de espalhamento, já que a diferença entre a função de onda incidente e espalhada está relacionado com a derivada logarítmica da função de onda. Essa propriedade pode ser representada da seguinte forma(43):

$$2\pi \left[(r\Psi)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln \Psi \right] = 4\pi \int_0^R \Psi^2 r^2 dr. \quad (3.101)$$

Para realizar cálculos ab-initio a nível atômico, deve-se determinar uma configuração atômica de referência. Portanto, é considerado uma blindagem atômica esférica e os cálculos serão feitos pelo processo de auto-consistência por meio da resolução da equação radial de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(n, r) \right] r\Psi_l = \epsilon_l r\Psi_l, \quad (3.102)$$

onde, $V(n, r)$ é a soma dos potenciais iônicos de Hartree e de troca e correlação na aproximação da densidade local ou de gradiente generalizado:

$$V(n, r) = -\frac{Z}{r} + V_H + V_{xc}. \quad (3.103)$$

Adiante, são feitas algumas transformações em V e nas funções de onda para se obter pseudo funções de onda sem nós (44)(45), satisfazendo as condições anteriores.

Sabendo a pseudo função de onda, é possível determinar o pseudopotencial pela inversão da equação de Kohn-Sham:

$$V^{ps} = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\Psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r\Psi_l^{ps}]. \quad (3.104)$$

Deve-se retirar a blindagem dos elétrons de valência, pois o potencial tem que ser utilizado em diferentes ambientes químicos. Isso é feito pela subtração do potencial de Hartree e o potencial de troca e correlação, gerando um pseudopotencial iônico:

$$V_{ion,l}^{ps} = V_l^{ps}(r) - V_H^{ps}(r) - V_{xc}^{ps}(r). \quad (3.105)$$

Depois dessa etapa o pseudopotencial iônico é dividido em uma parte local, coulombiana de longo alcance e independente de l , e uma parte semi-local, de curto alcance e dependente de l , desta forma pode-se escrever o pseudopotencial iônico na forma de operador:

$$\hat{V}_{ion}^{ps} = V_{ion,local}^{ps}(r) + V_{sl}(r) \sum_l V_{sem,l} |l\rangle \langle l|. \quad (3.106)$$

Para raios grandes, a parte local $V_{ion,local}^{ps}(r)$ da equação 3.106 tem o comportamento de $-Z_{valencia}/r$. A parte semi-local $\sum_l V_{sem,l} |l\rangle \langle l|$ deve ser trocada por algum valor de l que deverá ser escolhido de maneira que reduza o espalhamento atômico. Utilizando o procedimento sugerido por Kleinman-Bylander pode-se transformar o potencial semi-local em um potencial não local (45),

$$V_{nao-local,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{sl}(r)\Psi_l^{ps}(r)\rangle \langle \Psi_l^{ps}(r)V_{sl}(r)|}{\langle \Psi_l^{ps}(r)|V_{sl}(r)|\Psi_l^{ps}(r)\rangle}, \quad (3.107)$$

onde $\Psi_l^{ps}(r)$ é a pseudo função de onda que contém o momento angular para o qual o pseudopotencial foi calculado. O termo semi-local escrito na forma da equação 3.107 permite uma economia de tempo computacional considerável.

3.4 Abordagem Microscópica para Função Dielétrica

A interação entre o campo eletromagnético externo e os elétrons de Bloch dentro de um semicondutor são calculados semi-classicamente. Nesta aproximação o campo elétrico é tratado classicamente, ou seja, não há quantização do mesmo. Enquanto, os elétrons são tratados de acordo com a mecânica quântica (elétrons de Bloch). Embora seja uma aproximação simples,

os resultados gerados por ela estão em perfeito acordo com os tratamentos quânticos padrões, fornecendo bons resultados até emissões espontâneas (46, 47).

O Hamiltoniano de um elétron não perturbado é descrito pela equação:

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}), \quad (3.108)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética para um elétron e $\vec{r}$ é a energia potencial. Incluindo a interação entre o campo eletromagnético e a matéria através do acoplamento mínimo, temos:

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{(-e\vec{A})}{c}, \quad (3.109)$$

onde: $\vec{A}$ é o potencial vetor, c é a velocidade da luz no vácuo, e é a carga elementar, negativa porque se trata de elétrons e $\vec{p}$ é o momento do elétron. Substituindo a equação 3.109 em 3.108, encontraremos a seguinte equação.

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{(-e\vec{A})}{c} \right)^2 + V(\vec{r}). \quad (3.110)$$

Desenvolvendo o termo entre parêntese, encontraremos a seguinte equação,

$$\left(\vec{p} + \frac{(-e\vec{A})}{c} \right)^2 = \vec{p} \cdot \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e}{c} \vec{A} \cdot \vec{p} + \left(\frac{e}{c} \right)^2 \vec{A} \cdot \vec{A}. \quad (3.111)$$

Substituindo 3.111 na equação 3.110, obtemos:

$$H = \frac{1}{2m} \vec{p} \cdot \vec{p} + \frac{e}{2mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e}{2mc} \vec{A} \cdot \vec{p} + \left(\frac{e^2}{2mc^2} \right) \vec{A} \cdot \vec{A} + V(\vec{r}). \quad (3.112)$$

Admitindo apenas propriedades óticas lineares, ou seja, $\vec{A} \cdot \vec{A} = 0$ Assim, com essa condição, o penúltimo termo da equação se anula. Portanto,

$$H = \frac{1}{2m} \vec{p} \cdot \vec{p} + \frac{e}{2mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e}{2mc} \vec{A} \cdot \vec{p} + V(\vec{r}). \quad (3.113)$$

Agora, devemos encontrar uma relação entre o segundo e terceiro termo da equação 3.113. Para isso, vamos lembrar da definição do operador momento $\vec{p}$.

$$\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}. \quad (3.114)$$

Atuando $\vec{p} \cdot \vec{A}$ em uma função genérica, temos:

$$(\vec{p} \cdot \vec{A})f(\vec{r}) = -i\hbar(\vec{\nabla} \cdot \vec{A})f(\vec{r}) = -i\hbar\vec{A} \cdot (\vec{\nabla}f(\vec{r}) + [-i\hbar(\vec{\nabla} \cdot \vec{A})f(\vec{r})]). \quad (3.115)$$

Aplicando por simplicidade, as condições $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ e $\phi = 0$. O divergente do potencial vetor se anula ($\vec{\nabla} \cdot \vec{A}$) no último termo da equação 3.115. Deste modo, encontramos a seguinte condição:

$$(\vec{p} \cdot \vec{A})f(\vec{r}) = -i\hbar\vec{A} \cdot (\vec{\nabla}f(\vec{r})), \quad (3.116)$$

ou,

$$\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}. \quad (3.117)$$

Substituindo a equação 3.117 em 3.113, temos:

$$H = \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}}{2m} + \frac{e}{mc}\vec{A} \cdot \vec{p} + V(\vec{r}). \quad (3.118)$$

Considerando,

$$H_0 = \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}}{2m} + V(\vec{r}), \quad (3.119)$$

temos:

$$H = H_0 + \frac{e}{mc}\vec{A} \cdot \vec{p}, \quad (3.120)$$

onde, H_0 é o Hamiltoniano não perturbado, m é a massa do elétron e o termo extra descreve a interação da radiação (onda eletromagnética) com a matéria (46, 47). O hamiltoniano de interação elétron-radiação é expresso pela equação a seguir:

$$H_{eR} = \frac{e}{mc}\vec{A} \cdot \vec{p}. \quad (3.121)$$

Da regra de ouro de Fermi, temos:

$$R = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k_c, k_v} |\langle c|H_{eR}|v \rangle|^2 \delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega), \quad (3.122)$$

onde R é a probabilidade de transição por tempo, $|\langle c|H_{eR}|v \rangle|^2$ são os elementos da matriz de interação, δ é a função delta de Dirac e $\hbar\omega$ é a energia da luz incidente no material. Conhecendo

os elementos da matriz de interação podemos calcular a probabilidade de transição por tempo. Usaremos, a partir desse momento, a notação de Dirac utilizada na mecânica quântica(46).

A equação 3.121 na notação de Dirac fica,

$$|\langle c|H_{eR}|v\rangle|^2 = \left| \left\langle c \left| \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \right| v \right\rangle \right|^2, \quad (3.123)$$

substituindo $\vec{A} = A\hat{n}$ na equação 3.123, temos

$$|\langle c|H_{eR}|v\rangle|^2 = \frac{e^2}{m^2c^2} |A|^2 |\langle c|\hat{n} \cdot \vec{p}|v\rangle|^2, \quad (3.124)$$

onde $|\langle c|\hat{n} \cdot \vec{p}|v\rangle|^2$ são os elementos da matriz momento. Em muitos casos esses elementos são fracamente dependentes de $\vec{k}$, logo, podemos substituir $|\langle c|\hat{n} \cdot \vec{p}|v\rangle|^2$ por $|P_{vc}|^2$.

$$|\langle c|H_{eR}|v\rangle|^2 = \frac{e^2}{m^2c^2} |A|^2 |P_{vc}|^2. \quad (3.125)$$

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

$$A = -\frac{E}{2q} \left[e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right], \quad (3.126)$$

onde ω é a frequência angular, E é a amplitude do campo elétrico da onda eletromagnética e q é o vetor de onda da onda eletromagnética. Assim, substituindo a equação 3.126 na equação 3.125, temos

$$|\langle c|H_{eR}|v\rangle|^2 = \frac{e^2}{m^2c^2q^2} \left| \frac{E}{2} \right|^2. \quad (3.127)$$

Considerando que,

$$\omega^2 = q^2c^2, \quad (3.128)$$

temos

$$|\langle c|H_{eR}|v\rangle|^2 = \frac{e^2}{m^2\omega^2} \left| \frac{E}{2} \right|^2, \quad (3.129)$$

onde ω é a frequência angular da radiação incidente. Substituindo a equação 3.129 na equação 3.122, teremos

$$R' = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{m\omega} \right) \left| \frac{E(\omega)}{2} \right|^2 \sum_k |P_{vc}|^2 \delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega). \quad (3.130)$$

As transições eletrônicas que ocorrem para um mesmo vetor de onda $\vec{k}$ são conhecidas como transições verticais ou diretas. Contudo, há outro tipo de transição eletrônica conhecida como transição indireta, neste tipo há diretamente o efeito da vibração da rede (fônons) intervindo no fenômeno. Desse modo, a transição ocorre em vetores de onda $\vec{k}$ diferentes.

Assim, a equação 3.130 não descreve transições indiretas, apenas transições diretas. Desta forma, as transições indiretas em comparações as diretas são algumas ordem de grandezas menores, assim sendo, podemos utilizar a equação acima 3.130 para fazer boas estimativas para sistemas que contém transições indiretas.

Se restringimos a soma em $\vec{k}$ apenas dentro da célula unitária, diminuiremos um somatório. Assim, R' nos fornecerá a taxa de transição de absorção por volume unitário. Então, temos por finalidade encontrar a parte imaginária e real da função dielétrica. Visto que grande parte das propriedades óticas dos sólidos e cristais podem ser investigadas a partir deles (46, 47). A potência do campo elétrico perdida P' devido a absorção em um volume unitário do meio é simplesmente a probabilidade de transição por volume unitário, multiplicado pela energia de cada fóton, assim

$$P' = R' \hbar\omega. \quad (3.131)$$

A potência perdida pode ser escrita em termos da constante de absorção α e da parte imaginária da função dielétrica do meio. Observa-se que a taxa de diminuição na energia do feixe incidente por unidade de volume é dado pela equação abaixo,

$$-\frac{dI}{dt} = -\left(\frac{dI}{dx}\right) \left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{c}{n} \alpha I, \quad (3.132)$$

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

$$\frac{\epsilon_i \omega I}{n^2} = \frac{dI}{dt}, \quad (3.133)$$

temos que

$$R' \hbar\omega = \frac{\epsilon_i \omega I}{n^2} \quad (3.134)$$

$$R' \hbar\omega = \frac{\epsilon_i \omega}{n^2} \left[\frac{n^2}{8\pi} (E(\omega)) \right] \quad (3.135)$$

e portanto,

$$R'\hbar = \frac{\epsilon_i}{8\pi} |E(\omega)|. \quad (3.136)$$

Substituindo a equação 3.136 na equação 3.130, encontraremos a seguinte equação:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2}{V} \left(\frac{2\pi e}{m\omega} \right)^2 \sum_v \sum_c \sum_{\vec{k}} |P_{cv}|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \times [f(E_v(\vec{k})) - f(E_c(\vec{k}))] \quad (3.137)$$

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

A equação 3.137 descreve a parte imaginária da função dielétrica, dentro da aproximação do momento de dipolo. A maioria dos parâmetros estudados são escritos em função de ε_2 , por exemplo, o coeficiente de absorção ótico.

A função dielétrica ε é constituída por uma parte real ε_1 e uma parte imaginária ε_2 . Através das relações de Kramers-Kronig podemos relacioná-las, assim

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{(\omega')^2 - \omega^2}, \quad (3.138)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3.139)$$

onde P significa o valor principal da integral.

O coeficiente de aniquilação pode ser obtido através de seguinte equação:

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right]^{1/2}. \quad (3.140)$$

O sólido ou cristal tem seu coeficiente de absorção α calculado através da equação 3.140,

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa \quad (3.141)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz incidente no vácuo. Nota-se que o coeficiente de absorção é diretamente proporcional ao coeficiente de aniquilação. Já que ambos os coeficientes

estão relacionados a atenuação da intensidade da luz dentro do material. Para o cálculo do índice de refração, utilizaremos a seguinte equação:

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right]^{1/2}. \quad (3.142)$$

O coeficiente de reflectância R é determinado por meio da equação

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (3.143)$$

onde depende apenas dos coeficientes de aniquilação κ e da refração n . A condutividade ótica σ é calculada através da seguinte equação:

$$\sigma = \frac{1}{4\pi} \omega \varepsilon_2(\omega) \quad (3.144)$$

Observemos que a condutividade ótica depende da frequência da luz incidente ω no sólido e da parte imaginária da função dielétrica ε_2 (46).

3.5 SIESTA

Todas as informações que constam neste capítulo são baseadas na versão estável do programa SIESTA, versão 4.1-b3 e licença acadêmica.

Neste estudo, realizamos cálculos de estrutura eletrônica como implementado no código SIESTA (Iniciativa Espanhola para Simulações Eletrônicas com Muitos Átomos) que é um programa gratuito baseado na teoria padrão do funcional densidade DFT e escrito em linguagem fortran 95/90 e 77. O programa suporta as aproximações GGA ou LDA para o funcional de troca-correlação para cálculos com ou sem spin.

O SIESTA trabalha com bases localizadas formadas por uma combinação linear de orbitais atômicos de alcance finito. Essas bases permitem calcular elementos de matriz do hamiltoniano de Kohn-Sham com o custo computacional que escala linearmente com o tamanho do sistema. Isso reduz o custo computacional, consequentemente o tempo de cálculo e fornece resultados com precisão satisfatória.

3.5.1 Orbitais Atômicos

Para encontrar os orbitais atômicos numéricos utilizados no SIESTA resolve-se a equação radial de Schrödinger para pseudo-átomos isolados em uma simetria radial com a mesma aproximação para sólidos e moléculas. As funções de base localizadas devem ser determinadas

utilizando condições de contorno, ou multiplicando-se os orbitais do átomo livre por uma dada função de corte. Obtidos os orbitais localizados, que necessariamente são zero além do raio de corte, três condições devem ser obedecidas: O número de orbitais por átomo; O alcance dos raios de corte dos orbitais; A forma de confinamento dos orbitais atômicos numéricos.

Como base o SIESTA emprega os orbitais atômicos numéricos com diversos tamanhos, por exemplo, base simples SZ (single- ζ), ou com bases mais completas DZ (double- ζ) ou a base DZP (double- ζ + polarização). A base SZ ou base mínima, possui somente uma função radial por momento angular, apenas para os estados ocupados na valência do átomo isolado. Desta forma, esta base requer um pequeno número de funções para descrever os elétrons de um átomo. A base SZ é bastante útil na descrição qualitativa das ligações químicas e traz uma boa descrição para a banda de valência. Para uma maior flexibilidade na parte angular utiliza-se uma segunda função por momento angular. Isso ocorre para a configuração DZ onde a função radial da base é constituída por duas funções radiais.

A vantagem de se usar orbitais atômicos estritamente localizados é que eles se anulam acima de um determinado valor do raio de corte. A questão é encontrar uma maneira sistemática de definir todos os raios das funções de base, uma vez que tanto a exatidão como a eficiência computacional dependem deles. O método usual no qual todos os raios são definidos em uma só função é a correção de energia (*PAO.EnergyShift*), isto é, um incremento de energia sofrido pelo orbital quando está confinado. Tal processo aumenta a curvatura do orbital e sua energia cinética. Limitando-se todos os raios de maneira que este incremento seja o mesmo para todos os orbitais, gera-se uma base que evita a transferência de carga.

As funções de base devem se adaptar à forma do pseudopotencial na região próxima ao núcleo. Isso é obtido utilizando como base as soluções do hamiltoniano de Kohn-Sham para o pseudopotencial correspondente ao átomo livre. A forma dos orbitais para os raios maiores que o raio de corte depende da maneira pela qual se produz o confinamento. O potencial confinante em sua forma mais usual é importante porque evita problemas de descontinuidade abruptos, anulando-se a região do caroço, sendo contínuo assim em todas suas derivadas, a partir de um raio de corte interno r_i e divergindo em r_c , assegurando assim uma localização suave.

Para maiores detalhes recomenda-se a leitura específica sobre bases e/ou o manual do SIESTA que pode ser encontrado em sua página na web (48).

Abaixo, apresentaremos alguns dos principais parâmetros que foram utilizados no SIESTA durante o período do doutoramento. O critério de escolha desses parâmetros foi de acordo com os valores padrões que o SIESTA propõe e, em alguns casos, utilizamos da experiência do grupo de pesquisa em empregá-los.

Utilizamos o tamanho da base DZP (Duplo- ζ e Polarização) através do comando *PAO.BasisSize*. Para o tipo da base adotamos o *split* quando utilizamos o comando *PAO.BasisType*. Já para o valor do raio de corte foi empregado o valor de 0.01 Ry (Rydberg) por meio do comando *PAO.EnergyShift*. Para bases multi- ζ o comando *PAO.SplitNorm* é empregado para definir um

raio adequado no emprego do tipo de base de valência. O valor padrão é 0.15.

Em nossos cálculos de estrutura eletrônica, utilizamos a teoria do funcional da densidade, com tratamento de troca e correlação dado pela aproximação de gradiente generalizado GGA parametrizado por Perdew, Burke e Ernzerhof como implementado no código SIESTA. Estes parâmetros foram escolhidos pois são observados, frequentemente, na literatura em cálculos similares aos realizados nesta tese, além de ser bastante utilizado entre os membros do grupo de pesquisa. A interação entre núcleo iônico e elétrons de valência é dada pelo pseudopotencial de norma conservada de Troullier-Martins, na forma fatorada de Kleinman-Bylander. O critério de convergência dos cálculos autoconsistentes é de 10^{-5} eV para a energia total e densidade eletrônica. A otimização completa de todas as posições atômicas é realizada com uma força atômica inferior a 0.01 eV/Å.

4 Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas dos PhaCBNs

Neste capítulo, apresentamos os principais resultados do nosso estudo. Discutimos os efeitos que a dopagem de nitreto de boro causa na estabilidade estrutural, nas propriedades eletrônicas e nas propriedades ópticas da estrutura do Phagrafeno.

4.1 Métodos

As estruturas Phagrafeno e PhaBN foram utilizadas como modelo para a proposta de novos materiais, que chamamos de PhaCBNs. Todas as estruturas foram construídas, inicialmente, substituindo um par de átomos de carbono no Phagrafeno por um par de átomos de boro e nitrogênio até que a estrutura estivesse completamente formada por esses dois elementos. O Phagrafeno apresenta uma célula unitária composta por 20 átomos de carbono em uma estrutura formada por pentágonos, hexágonos e heptágonos, como mostrado na Fig. 7-(a) por um retângulo preto tracejado. Com o objetivo de construir os PhaCBNs, consideramos células unitárias com 20 átomos, mas com diferentes arranjos atômicos. Assim, os PhaCBNs são redes bidimensionais formadas por átomos de carbono, boro e nitrogênio com hibridização sp^2 . Além disso, eles têm números diferentes de ligações $B - N$, $C - C$, $B - C$, $N - C$, $B - B$ e $N - N$. Escolhemos investigar dezenove estruturas, onde tomamos como critério maximizar o número de ligações $B - N$ e $C - C$ e minimizar o número de ligações $B - C$, $N - C$, $B - B$ e $N - N$. Todas as estruturas são mostradas na Fig. 7, onde cada estrutura é nomeada de acordo com o número de átomos de cada elemento, por exemplo, a célula unitária $(p) - C_4B_8N_8$, contém quatro átomos de carbono, oito de boro e nitrogênio. Para o caso de mais de uma estrutura possuir o mesmo número de elementos, adiciona-se um número para diferenciá-los.

Utilizamos para nossos cálculos das estruturas descritas na Fig. 7, o código SIESTA de acordo com o formalismo da teoria do funcional da densidade. Os cálculos foram realizados dentro da aproximação de gradiente generalizado usando o funcional de troca e correlação PBE. Para otimizar os cálculos, consideramos os pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins, na forma fatorada de Kleinman-Bylander. Além disso, utilizamos como base o conjunto de orbitais padrão duplo- ζ (DZP). A energia de corte adotada para a convergência foi de 500 Ry com uma amostragem de pontos K no espaço recíproco usando o parâmetro Monkhorst-Pack $14 \times 14 \times 1$. Para evitar a interação entre as camadas, um vácuo de 20 Å foi adicionado na direção perpendicular ao plano. No processo de otimização em busca da menor energia total, tanto os vetores da rede quanto as posições atômicas foram totalmente relaxados até que a força máxima atuante em cada átomo fosse menor que 0,01 eV/Å. Após a conclusão

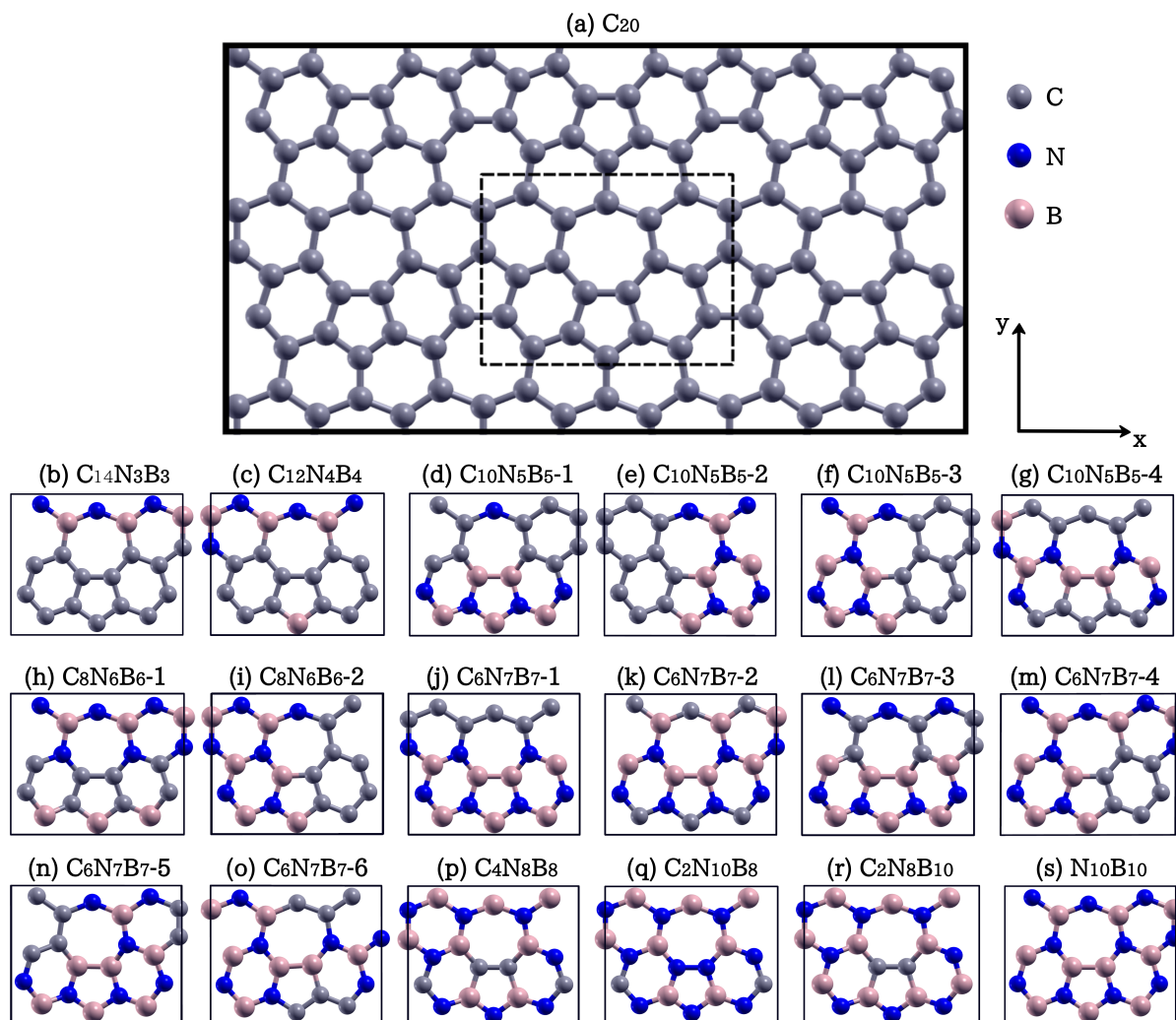


Figura 7 – Representação das Células unitária retangulares das estruturas PhaCBN. As esferas cinza, azul e rosa representam átomos de carbono, nitrogênio e boro, respectivamente.

da otimização, calculamos as energias de formação por átomos e as propriedades eletrônicas e ópticas dos PhaCBNs (22).

4.2 Estabilidade Estrutural

Na Fig. 8 são mostradas as estruturas relaxadas para os vários tipos de PhaCBNs, que foram apresentadas na Fig. 7. É importante ressaltar que não houve nenhuma restrição no processo de relaxação da estrutura. Ou seja, consideramos em nossos cálculos, para todas as estruturas aqui estudadas, o parâmetro variável da célula como verdadeiro. Portanto, nossas otimizações resultaram em uma quantidade substancial de tensões estruturais, de modo que a maioria das estruturas relaxadas apresentaram algum tipo de deformação superficial. Além disso, é importante chamar a atenção para o fato de que todas as monocamadas híbridas, apresentadas na Fig. 8, tem 20 átomos na célula unitária.

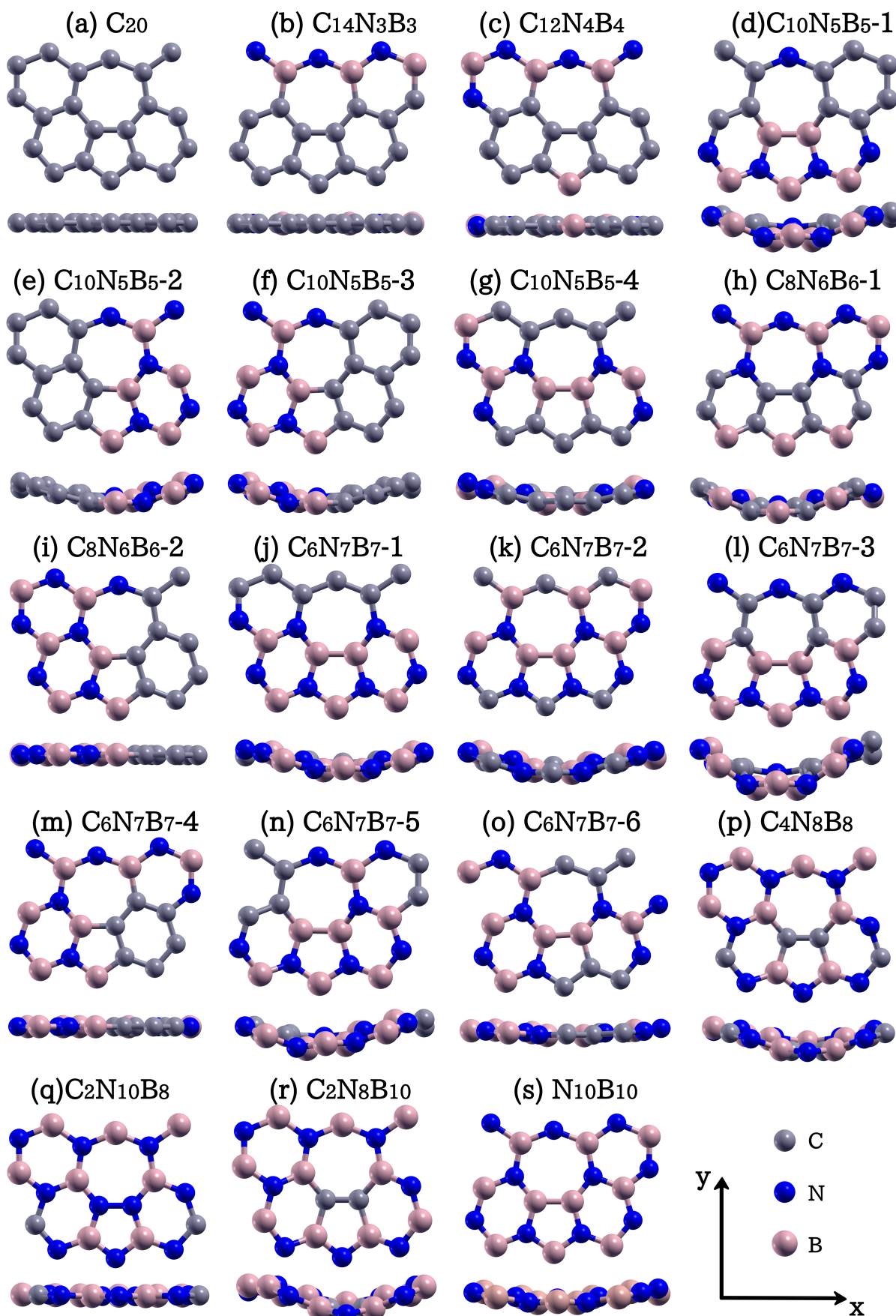


Figura 8 – Representação das estruturas PhaCBNs relaxadas após o processo de otimização, considerando como entrada os PhaCBNs da Fig. 7.

Primeiramente, com o objetivo de avaliar nossa abordagem, obtivemos os vetores de rede da monocamada (*a*) – C_{20} , o Phagrafeno. Após relaxação, os vetores apresentaram os seguintes valores: $|a| = 8,159 \text{ \AA}$ e $|b| = 6,687 \text{ \AA}$, estando de acordo com os resultados obtidos na literatura (12). Por outro lado, para as demais estruturas, os vetores de rede sofreram variações no comprimento de até $\pm 5\%$ quando comparados aos parâmetros de rede da monocamada (*a*). A partir dos resultados obtidos após o relaxamento, descobrimos que cinco dos PhaCBNs permaneceram planos (ver Fig. 8). É possível verificar que nessas estruturas, em geral, o número de ligações $C - C$ e $B - N$ é maximizado, enquanto é minimizado o número de ligações $B - B$ ou $N - N$. Por outro lado, estruturas que apresentam maior grau de deformação superficial, apresentam um grande número de ligações $B - C$, $N - C$, $B - B$ e $N - N$, por exemplo, (*l*) – $C_6N_7B_7 - 3$. Assim, podemos concluir que a deformação da superfície, das estruturas dos PhaCBNs, está fortemente associada ao número de ligações $B - C$, $N - C$, $B - B$ e $N - N$ distribuídas pela célula unitária. É possível verificar, que comportamento semelhante já foi verificado em outros sistemas, como por exemplo nas Refs. (49, 50).

Analisaremos a estabilidade energética das monocamadas mostradas na Fig. 8, através da energia de formação. Portanto, utilizamos a abordagem dos potenciais químicos apropriados para cada uma das estruturas, onde chamamos de μ_C , μ_B e μ_N para potenciais químicos de carbono, boro e nitrogênio, respectivamente. Para casos onde o número de átomos de boro é diferente dos de nitrogênio, precisamos calcular a energia de formação para os ambientes ricos em boro ou nitrogênio. Assim, usamos a fase gasosa do nitrogênio (N_2) para determinar o potencial químico μ_N em um ambiente rico em nitrogênio, enquanto para o boro usamos a fase metálica $\alpha - \text{boro}$, como um ambiente rico em boro para o cálculo de μ_B . O potencial químico do carbono μ_C é encontrado através da monocamada infinita de Phagrafeno. Todos os potenciais químicos, das estruturas citadas, foram obtidos a partir do cálculo das energias totais através do SIESTA.

Os potenciais químicos μ_B e μ_N estão ligados pela condição de equilíbrio termodinâmico através da equação:

$$\mu_{BN} = \mu_B + \mu_N \quad (4.1)$$

onde μ_{BN} , é o potencial químico obtido através do cálculo da energia da monocamada h-BN infinita e vale -362,30 eV, tanto para um ambiente rico em boro quanto em nitrogênio. A partir deste resultado é possível determinar o potencial químico do boro (μ_B), para um ambiente rico em nitrogênio, ou o potencial químico do nitrogênio (μ_N), para um ambiente rico em boro. De forma análoga, podemos obter o potencial químico das ligações ($C - C$) em uma monocamada de Phagraphene. Portanto, a energia de formação por átomo para as monocamadas de PhaCBNs pode ser escrita como (51):

$$E_{form/A} = \frac{E_T - n_C\mu_C - n_B\mu_B - n_N\mu_N}{n_A} \quad (4.2)$$

onde E_T é a energia total obtida do código SIESTA, n_C , n_B e n_N são as quantidades de átomos

Tabela 1 – Cálculo da energia de formação por átomo, $E_{form/A}$, para as estruturas PhaCBN em ambientes rico em B e rico em N. R_b e W_b são as ligações químicas regulares e erradas, respectivamente.

Estruturas	$E_{form/A}(eV/A)$	$E_{form/A}(eV/A)$	R_b	W_b	R_b/W_b
	Ambiente rico em B	Ambiente rico em N			
(a) C_{20}	0	0	--	--	--
(b) $C_{14}N_3B_3$	0.309	0.309	24	6	4
(c) $C_{12}N_4B_4$	0.369	0.369	22	8	2.75
(d) $C_{10}N_5B_5 - 1$	0.568	0.568	20	10	2
(e) $C_{10}N_5B_5 - 2$	0.367	0.367	24	6	4
(f) $C_{10}N_5B_5 - 3$	0.367	0.367	24	6	4
(g) $C_{10}N_5B_5 - 4$	0.545	0.545	20	10	2
(h) $C_8N_6B_6 - 1$	0.498	0.498	18	12	1.5
(i) $C_8N_6B_6 - 2$	0.304	0.304	24	6	4
(j) $C_6N_7B_7 - 1$	0.519	0.519	22	8	2.75
(k) $C_6N_7B_7 - 2$	0.570	0.570	16	14	1.14
(l) $C_6N_7B_7 - 3$	0.764	0.764	16	14	1.14
(m) $C_6N_7B_7 - 4$	0.289	0.289	24	6	4
(n) $C_6N_7B_7 - 5$	0.518	0.518	22	8	2.75
(o) $C_6N_7B_7 - 6$	0.451	0.451	22	8	2.75
(p) $C_4N_8B_8$	0.390	0.390	22	8	2.75
(q) $C_2N_{10}B_8$	0.531	0.185	25	5	5
(r) $C_2N_8B_{10}$	0.187	0.533	25	5	5
(s) $N_{10}B_{10}$	0.364	0.364	28	2	14

de carbono, boro e nitrogênio, respectivamente. μ_C , μ_B e μ_N são os potenciais químicos mencionados anteriormente. Finalmente, $n_A = 20$, é a quantidade total de átomos presentes nas estruturas.

Na Tabela 1 são mostrados os valores de energia de formação para todas as estruturas apresentadas na Fig. 8. A partir dos resultados encontrados, notamos que existe uma relação entre $E_{form/A}$, e o número de ligações químicas "regulares" ($C - C$ e $B - N$) e "erradas" ($B - C$, $N - C$, $B - B$ e $N - N$) que compõem as estruturas. Desta forma, com o objetivo de quantificar este efeito, definimos os parâmetros (R_b) e (W_b), para ligações químicas regulares e erradas, respectivamente. Na Tabela 1 são apresentados os valores de R_b , W_b e R_b/W_b para cada estrutura investigada na Fig. 8. A partir da Tabela 1, observamos que a energia de formação aumentou, conforme aumentou o número de ligações erradas, o que pode ser verificado a partir dos valores de R_b/W_b . Ou seja, os maiores valores para esta relação indicam as menores energias de formação, enquanto os menores valores indicam as maiores energias de formação. Esses resultados estão de acordo com outros tipos de materiais híbridos compostos por átomos de carbono, boro e nitrogênio descritos na literatura (52, 53, 54). É importante ressaltar que os parâmetros (R_b) e (W_b) podem ser aplicados em sistemas semelhantes, que envolvem dopagem/substituição química.

De acordo com a Tabela 1, é possível observar que o composto C_{20} , Phagrafeno, apresenta energia de formação nula, pois o estamos tomando como referência para os nossos cálculos. Da Tabela 1, nota-se que $(q) - C_2N_{10}B_8$ e $(r) - C_2N_8B_{10}$ são as monocamadas com maior razão R_b/W_b . Portanto, (q) tem o valor mais baixo para a $E_{form/A}$ em um ambiente rico em N, enquanto (r) tem o menor valor da $E_{form/A}$, para um ambiente rico em B. Isso significa que em um processo de síntese que ocorre em um meio rico em N, a monocamada (q) é a mais provável de se formar, e para um meio rico em B, a monocamada (r) é a mais provável. Seguindo esse raciocínio, podemos considerar as monocamadas (b) , (e) , (f) , (i) e (m) como as próximas mais estáveis, pois apresentam o mesmo valor para R_b/W_b e os menores valores de $E_{form/A}$ após as monocamadas (q) e (r) . As monocamadas com as maiores $E_{form/A}$, acima de 0,5 eV/átomo, quando comparadas com (a) , foram $(k) - C_6N_7B_7 - 2$ e $(l) - C_6N_7B_7 - 3$. Este resultado já era esperado visto que estas duas estruturas possuem a menor razão R_b/W_b , ou seja, o número de ligações atômicas "erradas", nestes casos é maximizado.

Pelo que já foi mostrado, podemos concluir que a incorporação das ligações $B - C$, $N - C$, $B - B$ e $N - N$ na estrutura do carbono aumenta a energia de formação quando comparado ao Phagrafeno. Desta forma, a estabilidade está diretamente associada a uma diminuição de ligações "erradas" na estrutura. Além disso, descobrimos que as duas estruturas mais estáveis ((q) e (r)) exibem ligações $B - B$ ou $N - N$ no pentágono, mas nunca os dois tipos de ligação. Este resultado é diferente daquele obtido para monocamadas hexagonais híbridas (52, 53). Portanto, podemos concluir que em estruturas com pentágonos e heptágonos, ligações $B - B$ e $N - N$, aumentando a estabilidade, do ponto de vista energético, quando comparadas com estruturas híbridas hexagonais. Em suma, podemos inferir que a presença de pentágono e heptágono na estrutura hexagonal diminui o efeito das ligações $B - B$ e $N - N$ na estabilidade quando comparado ao seu efeito nas estruturas hexagonais.

Outra forma de avaliar a estabilidade energética dos PhaCBNs é através do comprimento de ligação. Em nossos cálculos, as estruturas mais estáveis apresentaram comprimentos de ligação $C - C$ e $B - N$ de 1,43 e 1,41 Å, respectivamente. Para o caso das estruturas mais instáveis, por exemplo, Fig. 8-(l), descobrimos que as ligações $C - C$ variaram seus comprimentos de 1,40 a 1,51 Å, enquanto as ligações $B - N$ variaram de 1,42 a 1,50 Å. É importante ressaltar que todos esses valores estão próximos dos medidos experimentalmente, sendo eles, 1,45 Å para a ligação $B - N$ (55) e 1,42 Å para a ligação $C - C$ (56). Para estruturas que continham ligações $B - B$ e $N - N$, observamos que seus comprimentos de ligação quase não mudaram, mantendo valores sempre em torno de 1,61 Å para a ligação $B - B$ e 1,44 Å para a ligação $N - N$. Para o caso das ligações $B - C$ e $N - C$, seus comprimentos são intermediários entre os obtidos para $B - N$ e $C - C$. Eles variam de 1,40 a 1,53 Å para a ligação $B - C$ e de 1,39 a 1,45 Å para a ligação $N - C$. Portanto, podemos verificar que as estruturas mais estáveis apresentaram comprimentos de ligação mais próximos dos valores experimentais e com pouca variação entre os tamanhos das ligações. Além disso, também observamos que a inclusão de ligações "erradas" apresentam comprimentos de ligação maiores que as ligações "certas", o que induz certa deformação nas

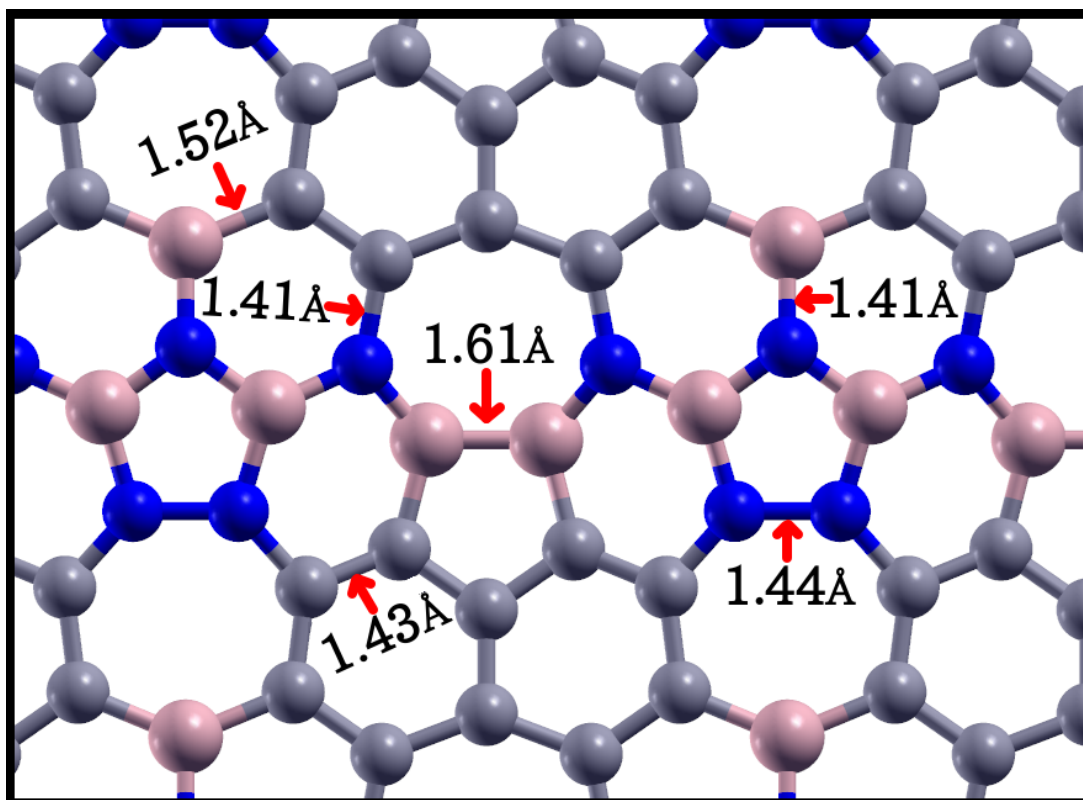


Figura 9 – Representação do comprimento de ligação entre os diferentes tipos de átomos para monocamada (g) – $C_{10}N_5B_5$.

monocamadas de PhaCBN, causando instabilidade ao sistema. Como forma de visualização, é apresentado na Fig. 9 os comprimentos médios de ligação para a monocamada (g), que é representativo para todos os casos discutidos anteriormente.

Com o objetivo de investigar a estabilidade dinâmica dos PhaCBNs, calculamos o espectro de dispersão de fônons através do código SIESTA, usando o funcional de troca e correlação GGA-PBE, para todas as monocamadas descritas na Fig. 10. Para esses cálculos, consideramos o seguinte caminho, no espaço recíproco, $\Gamma \rightarrow K \rightarrow M \rightarrow \Gamma$, onde $\Gamma = (0, 0; 0, 0; 0, 0)$, $K = (0, 5; 0, 0; 0, 0)$ e $M = (0, 5; 0, 5, 0)$, que são os pontos de alta simetria, para a célula unitária das monocamadas aqui estudadas. Dentre todas as estruturas investigadas, (b), (c), (e), (f), (i), (m), (q) e (s) não apresentam frequências imaginárias, indicando uma possível estabilidade em $T = 0$ K. No caso das monocamadas (a) e (r), é possível verificar pequenas frequências imaginárias próximas ao ponto Γ (menores que 0.1%), que devem estar associadas aos artefatos computacionais. Portanto, é possível corrigir esse problema modificando a rede ou melhorando os parâmetros computacionais para abranger energias mais altas (57). No entanto, tal procedimento acarreta um aumento no custo computacional. Para as monocamadas (h) e (p), as frequências negativas são bastante evidentes, indicando uma provável instabilidade. Além disso, nossa previsão de estabilidade estrutural com base nas frequências de fônons calculadas está de acordo com os resultados da energia de formação, lembrando que as monocamadas com os menores valores de energia de formação são aquelas que apresentam apenas frequências

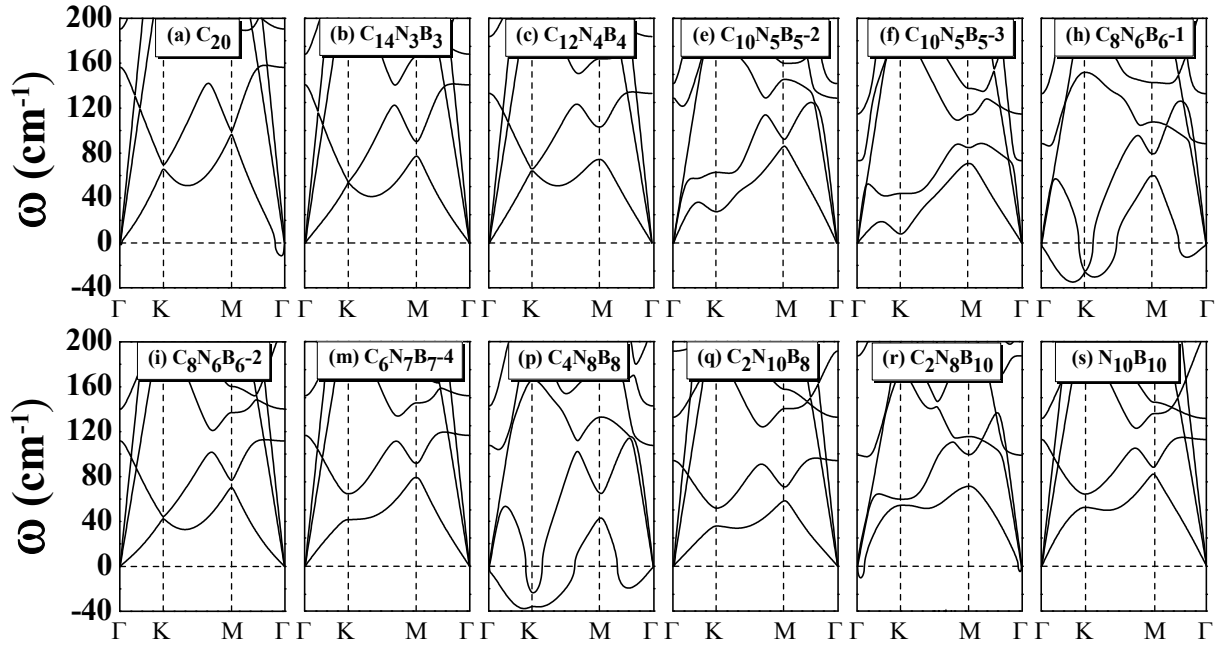


Figura 10 – Resultados da dispersão de fônons para as estruturas otimizadas de PhaCBNs.

positivas. A dispersão de fônons para algumas estruturas não é mostrada devido a problemas de convergência nos cálculos, indicando também possíveis instabilidades estruturais.

A partir dos cálculos de estabilidade e frequência de fônons, concluímos que as estruturas (q) – $C_2N_{10}B_8$ e (r) – $C_2N_{10}B_8$ são as mais prováveis de serem sintetizadas experimentalmente, pois têm as menores energias de formação e exibem estabilidade dinâmica. O resultado para a monocamada (s) – $N_{10}B_{10}$ está de acordo com a literatura (58), onde é mostrado que esta estrutura é estável em $T = 0$ K. Portanto, estamos confiantes de que as estruturas (q) e (r) são potencialmente sintetizáveis, uma vez que não apresentam frequências de fônons negativas, e apresentam valores de energia de formação inferiores ao obtido para a monocamada (s).

4.3 Propriedades Eletrônicas

Nesta seção, investigamos as propriedades eletrônicas, Figs. 11 e 12, para todas as monocamadas PhaCBN. Onde, primeiramente, realizamos cálculos para as monocamadas (a) – C_{20} e (s) – $N_{10}B_{10}$, que serão utilizadas como parâmetro de comparação.

Para uma compreensão melhor da estrutura eletrônica de um material é necessário analisar a sua estrutura de bandas. A Fig. 11 mostra a estrutura de bandas para todas as estruturas aqui mencionadas. As linhas horizontais pontilhadas, em vermelho, representam o nível de Fermi, que foi deslocado para zero. Além disso, os pontos de alto simetria escolhidos para descrever a primeira zona de Brillouin foram $\Gamma = (0, 0, 0, 0, 0, 0)$, $L = (0, 5, 0, 0, 0, 0)$, $M = (0, 5, 0, 5, 0, 0)$ e $K = (0, 0, 0, 0, 0, 5)$, de acordo com a Ref. (59).

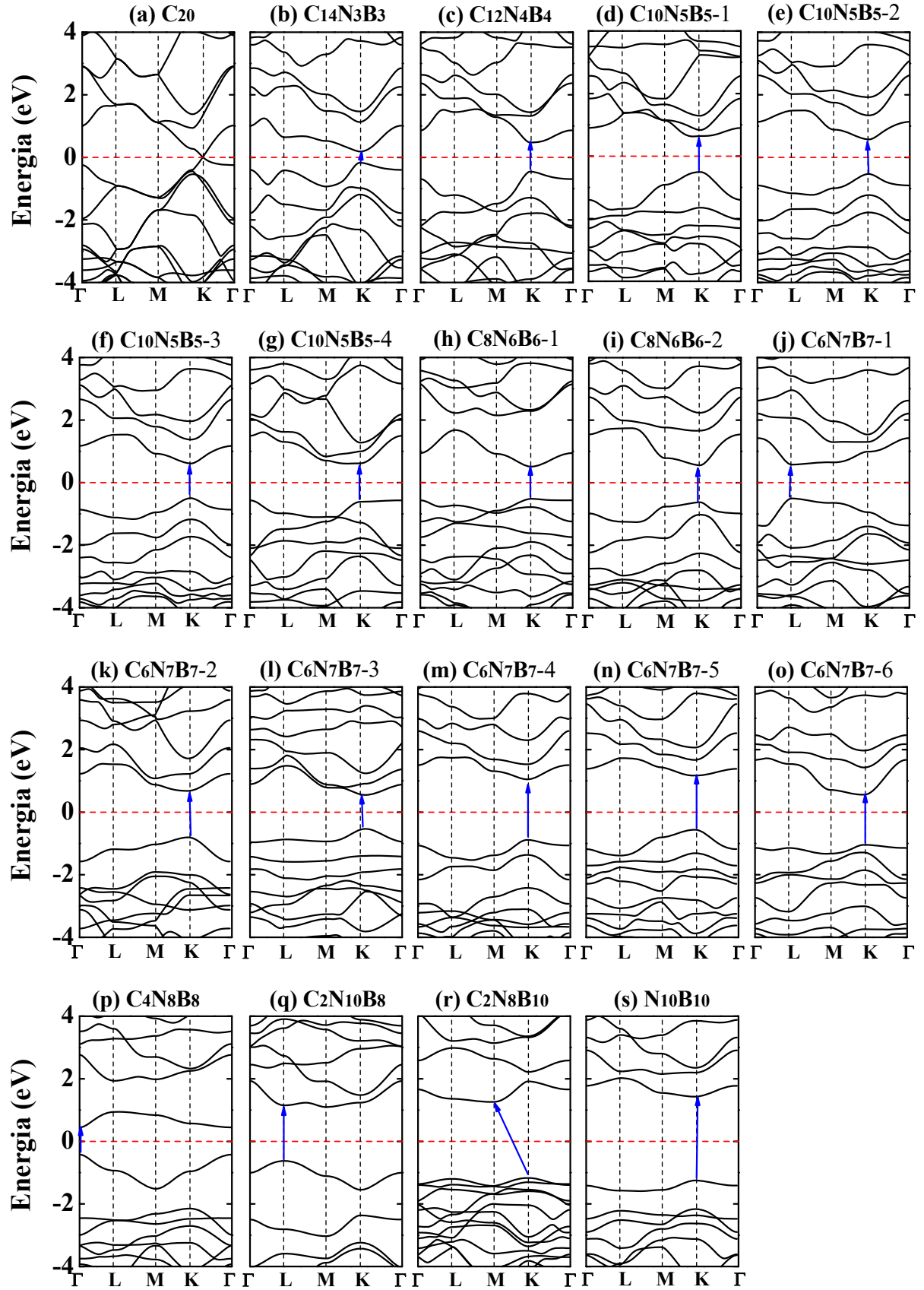


Figura 11 – Estruturas de bandas calculadas para as monocamadas mostradas na Fig. 7. A energia de Fermi é indicada pela linha horizontal pontilhada em vermelho e foi deslocada para zero. As setas azuis indicam os tipos de transições fundamentais para as estruturas.

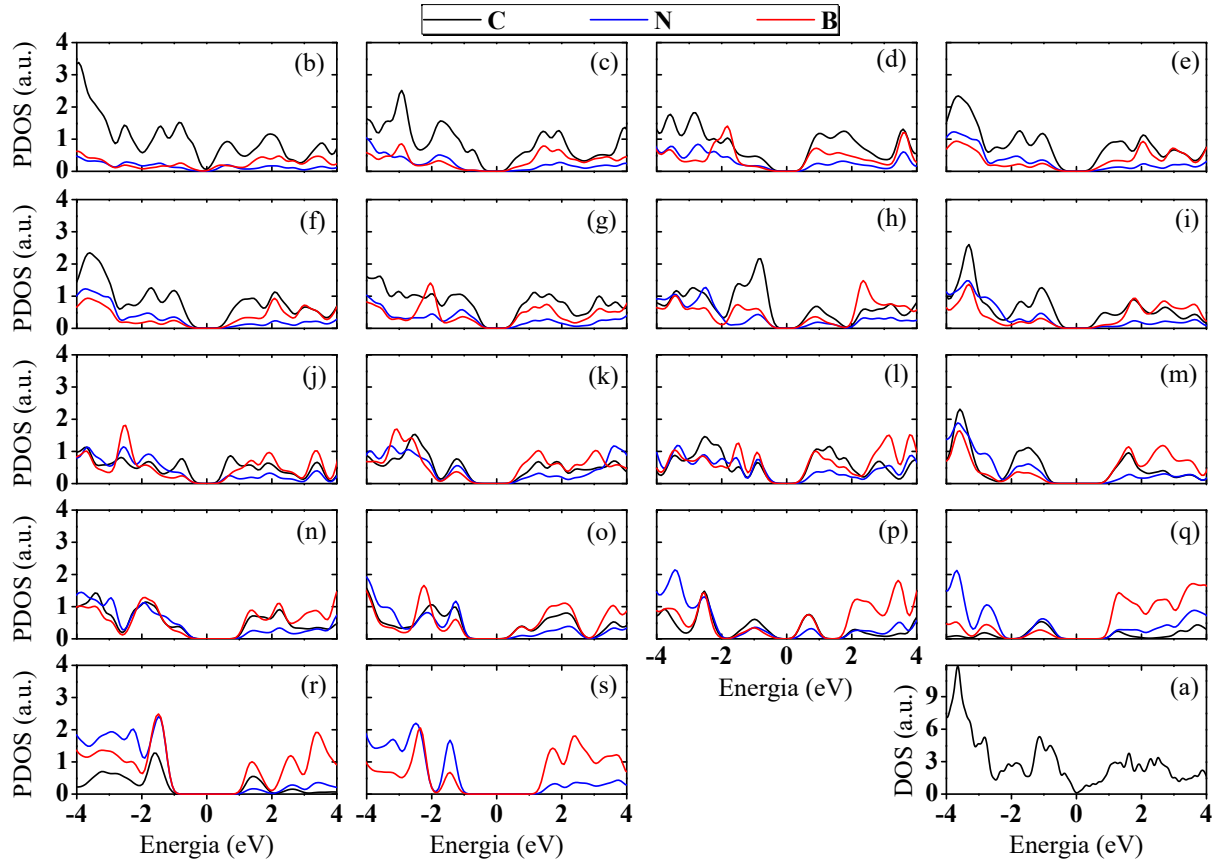


Figura 12 – Resultado da densidade de estados projetada (PDOS) para todos PhaCBN. A energia de Fermi foi deslocada para o zero.

Com o objetivo de verificar nossos resultados, realizamos, inicialmente, o cálculo da estrutura de bandas para as monocamadas (a) e (s), ver Fig. 11. Os valores de gap obtidos para as duas monocamadas foram de 0,0 eV e 2,76 eV, respectivamente, que estão em concordância com o resultado obtido na literatura (12, 21). Além disso, os cálculos realizados para as demais estruturas apresentam valores de gap variando de 0,33 eV, monocamada (b), até 2,41 eV, monocamada (r). Portanto, em geral, todos os PhaCBNs se comportam como semicondutores, com gap direto. Porém, a monocamada (r) apresenta o valor mínimo de energia da banda de condução, no ponto M, e o valor máximo de energia da banda de valência, no ponto K, caracterizando uma transição indireta (ver Fig. 11–(r)). Nota-se também que os valores de gap para os PhaCBNs são sempre maiores que o valor do gap para a monocamada (a), e menores que o valor do gap para a monocamada (s), que tomamos como referência. Essas variações nos valores do gap, quando comparadas com as monocamadas de Phagrafeno e PhaBN, estão associadas à relação entre o número de ligações $C - C$ e $B - N$ nas monocamadas de PhaCBN. Como podemos ver na Fig. 7, à medida que o número de ligações $C - C$ diminui, enquanto o número de ligações $B - N$ aumenta, o valor do gap também aumenta. Com isso, a princípio, pode ser possível ajustar a largura do gap, em monocamadas de PhaCBNs, através do controle da relação entre o número de átomos de carbono e o número de átomos de boro e nitrogênio.

Tabela 2 – Gap eletrônico (E_{gap}) e óptico (E_{opt}) calculados para as monocamadas de PhaCBN.

Estruturas	$E_{gap}(eV)$	$E_{opt}(eV)$
(a) C_{20}	0	—
(b) $C_{14}N_3B_3$	0,33	0,31
(c) $C_{12}N_4B_4$	0,92	0,91
(d) $C_{10}N_5B_5 - 1$	1,10	1,07
(e) $C_{10}N_5B_5 - 2$	1,09	1,07
(f) $C_{10}N_5B_5 - 3$	1,11	1,05
(g) $C_{10}N_5B_5 - 4$	1,20	1,05
(h) $C_8N_6B_6 - 1$	1,05	1,05
(i) $C_8N_6B_6 - 2$	1,16	1,12
(j) $C_6N_7B_7 - 1$	1,09	1,01
(k) $C_6N_7B_7 - 2$	1,49	1,42
(l) $C_6N_7B_7 - 3$	1,09	1,16
(m) $C_6N_7B_7 - 4$	1,92	1,95
(n) $C_6N_7B_7 - 5$	1,73	1,81
(o) $C_6N_7B_7 - 6$	1,59	1,41
(p) $C_4N_8B_8$	0,87	0,87
(q) $C_2N_{10}B_8$	1,85	1,76
(r) $C_2N_8B_{10}$	2,43	2,43
(s) $N_{10}B_{10}$	2,76	2,66

Na Tab. 2, podemos verificar que as monocamadas híbridas (b), (c) e (p) apresentaram os menores valores para o gap de energia, 0,33, 0,92 e 0,87 eV, respectivamente. Nos casos das monocamadas (b) e (c), encontram-se uma relação maior entre os números das ligações $C - C$ quando comparadas às ligações $B - N$, o que explica o comportamento da energia do gap. Porém, não é verdade no caso da monocamada (p), onde a relação entre os números das ligações $C - C$ é pequena quando comparada às ligações $B - N$. Nesse caso, temos um par de átomos de carbono que se comporta como um estado doador, ao substituir um par de átomos de boro, ou um estado aceitador, ao substituir um par de átomos de nitrogênio. Isso justifica o aparecimento de dois estados localizados no gap da região, como podemos ver na Fig. 11-(p), levando assim a uma redução na energia do gap quando comparado ao PhaBN. Em suma, a partir de nossos resultados, podemos pensar que as estruturas bidimensionais PhaCBNs se apresentam como boas candidatas para serem aplicadas em dispositivos eletrônicos, como por exemplo, transistores.

A contribuição de cada átomo para o comportamento eletrônico das monocamadas híbridas descritas na Fig. 7, pode ser visualizada a partir da densidade de estados projetada (PDOS), que é mostrado na Fig. 12. Portanto, é possível verificar que os átomos que apresentam maior contribuição para os estados eletrônicos nas bandas de condução e de valência, para as estruturas de (b) até (g), são os átomos de carbono. Neste caso, podemos inferir que os orbitais p_z , que são delocalizados, são os que apresentam a maior contribuição para a variação dos valores no gap de energia dessas estruturas. Entretanto, para as estruturas de (h) até (s), que apresentam maiores concentrações de átomos de boro e nitrogênio, a contribuição dos orbitais p_z associados

aos átomos de carbono diminui, e aumenta a contribuição associada aos átomos de boro e nitrogênio. Além disso, é possível ver, Fig. 12–(q), que os estados nas bandas de valência são devidos, em sua maioria, aos orbitais p_z dos átomos de nitrogênio, enquanto que os estados nas bandas de condução estão associados aos orbitais $2p$ dos átomos de boro. Este comportamento também pode ser observado em outros tipos de nanoestruturas, com estequiometria BCN, como monocamadas hexagonais (60, 61), Nanotubos (62), Grafenilenos (54) e Nanocones (63).

Para maior compreensão da contribuição de cada átomo no comportamento eletrônico das monocamadas híbridas descritas, que são mostradas na Fig. 12, calculamos a densidade de estados localizada (LDOS), para algumas estruturas representativas, que são mostradas na Fig. 13. Portanto, podemos ver, que no caso da estrutura (b), os estados que contribuem para uma diminuição do valor do gap de energia, quando comparado ao PhaBN, tanto na banda de valência quanto na banda de condução, são os orbitais p_z do átomo de carbono. O mesmo comportamento pode ser observado nos casos das Figs. 13–(e, p), onde os orbitais p_z dos átomos de carbono são os principais contribuintes para a presença de estados próximos ao nível de Fermi. Por outro lado, no caso da Fig. 13–(q), podemos verificar que os estados no topo da banda de valência, estão associados a orbitais p_z do átomo de nitrogênio, enquanto os estados no fundo da banda de condução, são associados aos orbitais $2p$ do átomo de boro.

Para fins de completude, realizamos um cálculo de polarização de spin, para todas as monocamadas de PhaCBN, aqui investigadas. Verificamos a partir de nossos resultados, que a polarização total do spin é nula para todas as estruturas PhaCBN investigadas. Na Fig. 14 é possível verificar o comportamento da densidade de estados para spin up e down. Além disso, podemos ver, na Fig. 14, que não há spins desemparelhados, levando a um spin líquido nulo. Tais resultados são os mesmos obtidos para as monocamadas híbridas de grafenilenos (54).

4.4 Propriedades Ópticas

Nesta seção, analisamos as propriedades ópticas das estruturas híbridas que apresentaram as menores energias de formação, Tabela 1, bem como frequências positivas para o espectro de dispersão de fônons, Fig. 10. Tal escolha se deve ao fato de que estas monocamadas de PhaCBN podem, em princípio, ser sintetizadas experimentalmente. Esperamos que as propriedades ópticas aqui apresentadas possam, num futuro próximo, ser úteis para uma comparação direta com os resultados experimentais. Tal estratégia foi proposta com sucesso em outras contribuições, como por exemplo na Ref. (64).

Realizamos cálculos para polarizações paralelas (E_Y) e perpendiculares (E_Z) ao plano das monocamadas PhaCBN. Tais resultados, para as partes real e imaginária da função dielétrica complexa, são mostrados na Fig. 15, onde escolhemos tomar como variável independente a energia do fóton. Observamos, a partir da Fig. 15, que a maioria das estruturas apresentam fraca anisotropia, sendo que os valores de polarização (E_Z) são ligeiramente maiores que os de

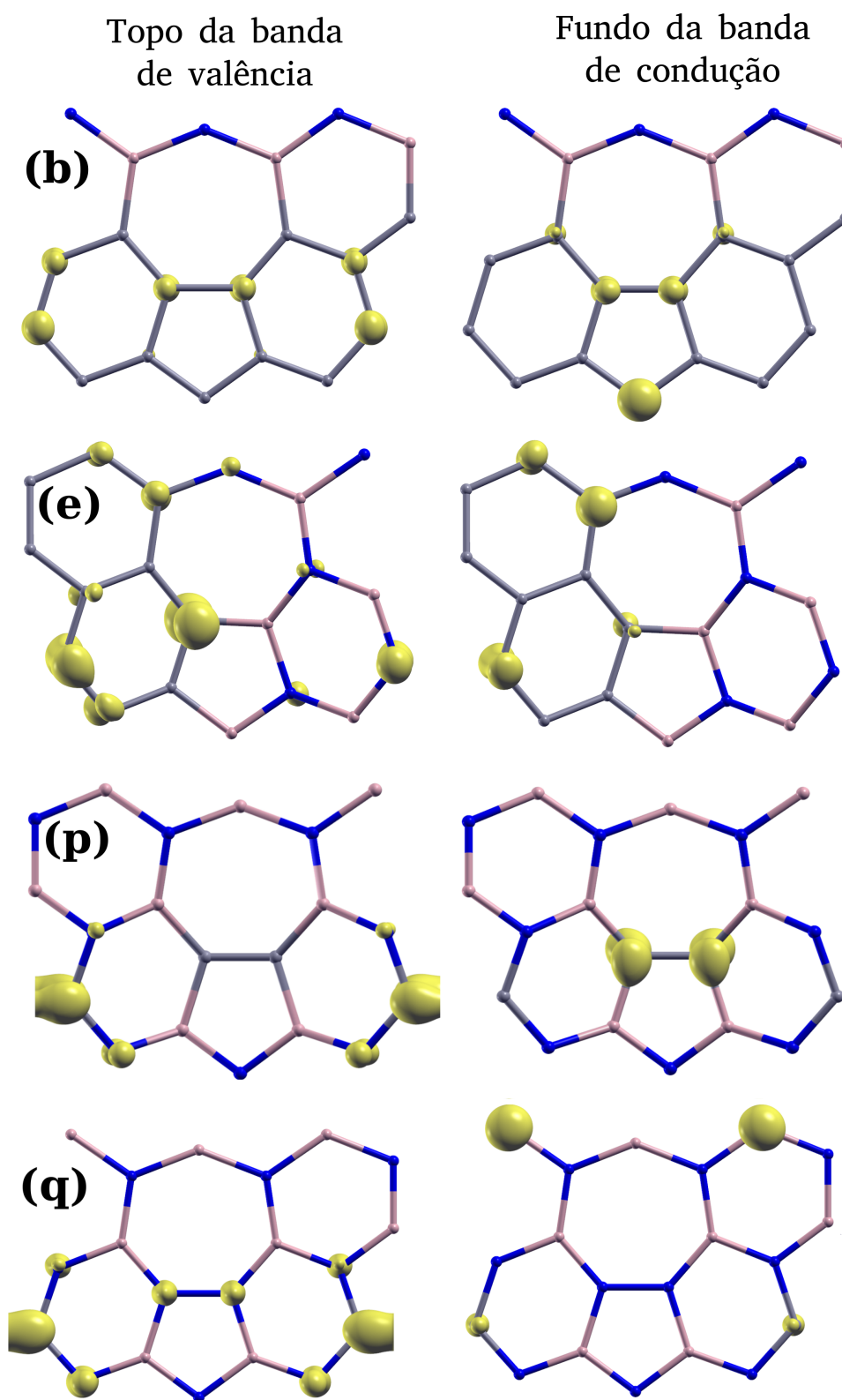


Figura 13 – A densidade local de estados (LDOS) associada ao fundo da banda de condução e ao topo da banda de valência para os PhaCBN selecionados. Bastões cinza, rosa e azul representam os átomos de carbono, boro e nitrogênio, respectivamente.

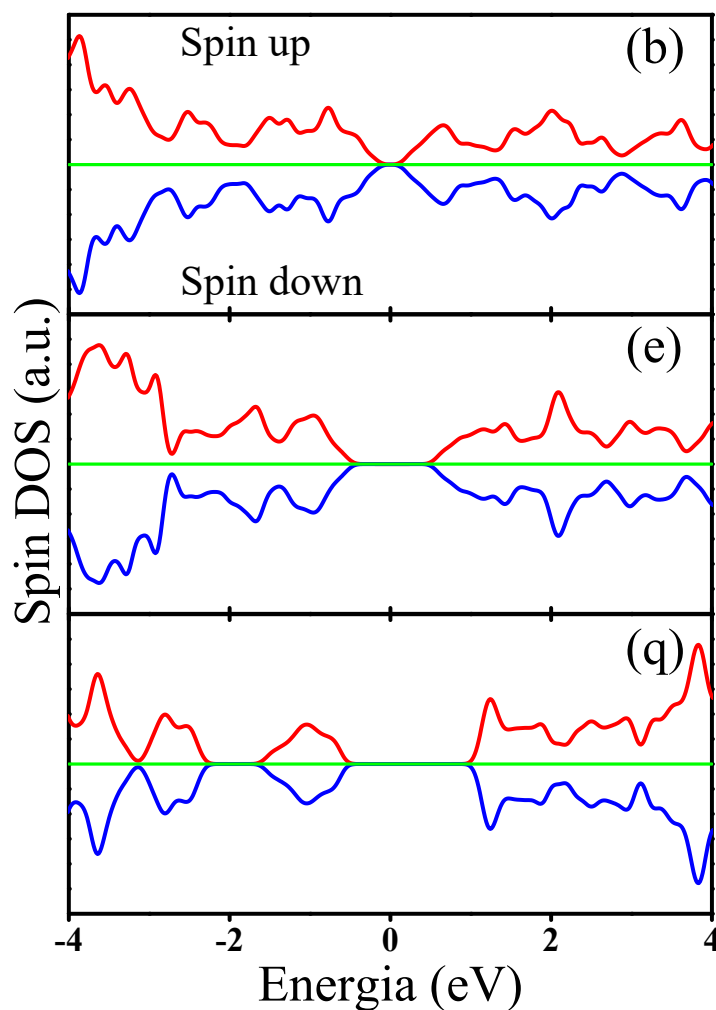


Figura 14 – Densidades de estados (spin up e down) para os PhaCBN selecionados. O spin total é zero para todas as estruturas investigadas.

polarização (E_Y). Esse comportamento também foi encontrado nas demais propriedades ópticas, como veremos a seguir.

Gostaríamos de chamar a atenção para o fato de que, adicionalmente, o método aqui utilizado DFT-GGA ou DFT-LDA, que tem sido utilizado por Giancarlo Cappellini e colaboradores (65), onde tem obtido resultados razoáveis para perda de energia, quando comparados com resultados experimentais. Entretanto, existem outras abordagens para calcular as propriedades ópticas dos sistemas periódicos. Em particular, um método importante, que foi desenvolvido por M. Rohlfing e Steven G. Louie, é a chamada abordagem unificada ab initio, que inclui a interação entre quasieletrons e quasiburacos nos cálculos de propriedades ópticas para sistemas periódicos. Neste método foi apresentada uma nova abordagem onde foi corrigida a deficiência apresentada por ambas as estruturas de bandas e pela transição elétron-buraco livre no cálculo de propriedades ópticas (66).

Da parte real da função dielétrica complexa (ver Fig. 15-(a)), é possível obter os valores das constantes dielétricas estáticas, também conhecidas como permissividade relativa dos materiais,

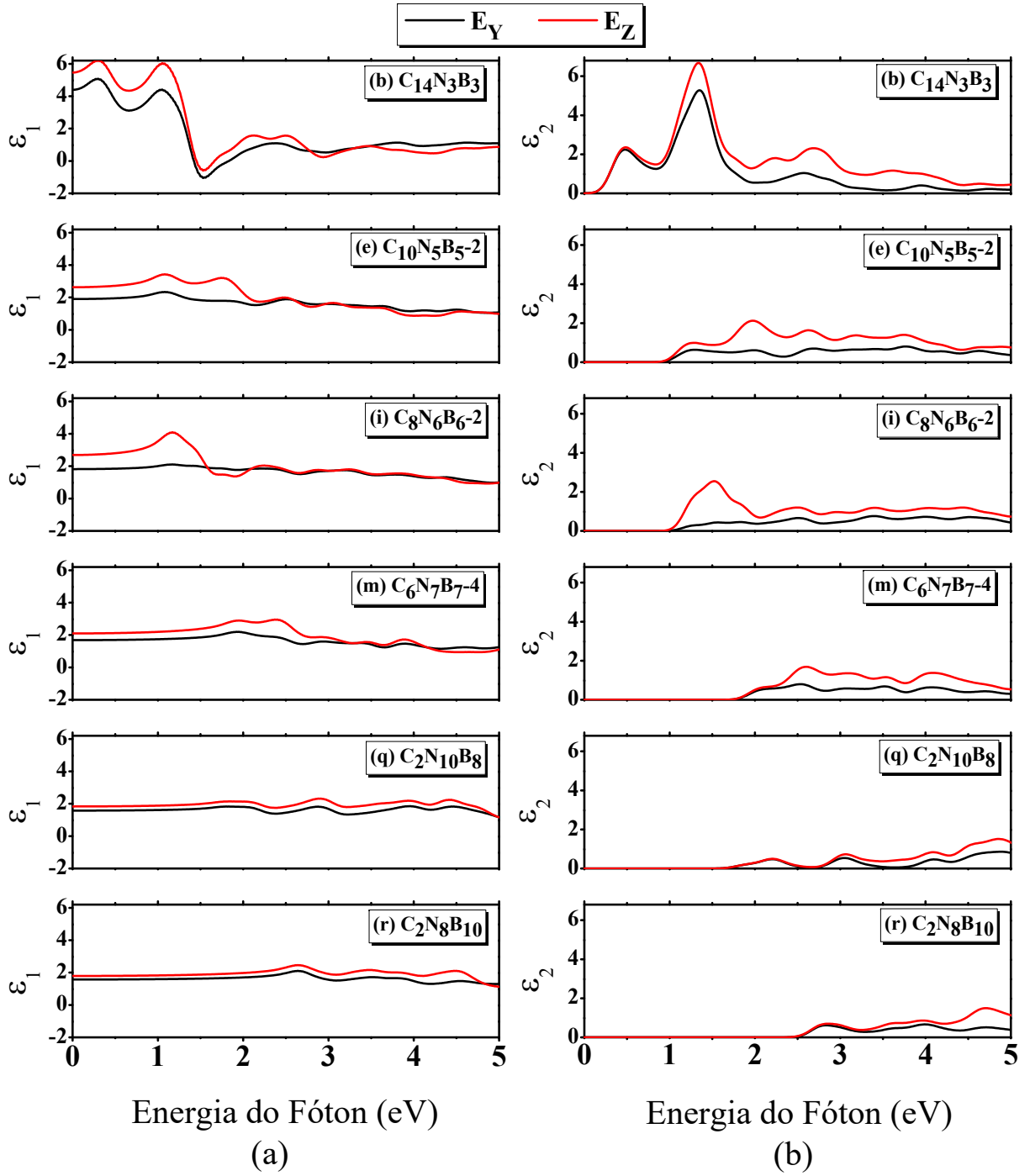


Figura 15 – (a) Parte real e (b) parte imaginária da função dielétrica complexa em função da energia do fóton, para as estruturas de PhaCBN. E_Y e E_Z denotam as polarizações do campo elétrico.

Tabela 3 – Valores das constantes dielétrica estática para estruturas PhaCBNs. E_Y e E_Z denotam as polarizações do campo elétrico.

Constante dielétrica estática		
Estruturas	E_Y	E_Z
(b) $C_{14}N_3B_3$	4,39	5,46
(e) $C_{10}N_5B_5 - 2$	1,90	2,63
(i) $C_8N_6B_6 - 2$	1,82	2,69
(m) $C_6N_7B_7 - 4$	1,68	2,10
(q) $C_2N_{10}B_8$	1,57	1,83
(r) $C_2N_8B_{10}$	1,57	1,79

ou seja, ε_0 . Esta constante corresponde ao valor de ε_1 no limite, onde a energia do fóton é próxima de zero. Na Tabela 3 estão presentes os valores de ε_0 das seis estruturas mais estáveis, dentre todas as PhaCBN investigadas nesta contribuição. Observa-se que a constante dielétrica ε_0 quando submetida às direções paralela e perpendicular da onda eletromagnética, apresentam valores, que dependem do número de átomos de carbono nas estruturas. Podemos ver na Tabela 3, que as monocamadas com maior concentração de carbono, em relação ao número de átomos de boro e nitrogênio, apresentam os maiores valores para a constante dielétrica, 4,39 e 5,46, enquanto as estruturas com menor concentração de carbono, comparadas aos átomos de boro e nitrogênio, apresentam valores de 1,57 e 1,79 para constante dielétrica. Ou seja, novamente, também podemos verificar que a razão entre o número de ligações $C - C$ e $B - N$ desempenha um papel importante nas propriedades dielétricas das monocamadas de PhaCBN.

O espectro de absorção óptica é uma grandeza importante para estimar em qual região de energia o meio absorve, o que permite avaliar se o material, por exemplo, pode ser utilizado para aplicações, como uma célula fotovoltaica. Portanto, um fator importante é o coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$, que indica o valor da frequência de luz que a monocamada híbrida é capaz de absorver. Em outras palavras, quanto menor o coeficiente de absorção de um material, menos luz será absorvida. Os coeficientes de absorção, para as direções (E_Y) e (E_Z) em função da energia do fóton, para os PhaCBNs mais estáveis, são mostrados na Fig. 16-(a). Podemos ver que para a maioria das monocamadas, os primeiros picos de absorção estão em torno de 2,5 eV (cerca de 500 nm), enquanto os maiores picos de absorção estão na faixa de 13,5 eV (cerca de 90 nm), exceto para a estrutura (b) – $C_{14}N_3B_3$, onde o primeiro pico de absorção ocorreu por volta de 1,5 eV (cerca de 800 nm).

Na Fig. 16-(b) é mostrado um destaque para as curvas dos coeficientes de absorção, $\alpha(\omega)$, na faixa de 0-5 eV, com o objetivo de analisar detalhadamente a absorção na região do visível do espectro eletromagnético, que corresponde a energias de aproximadamente 1,6 eV (700 nm) até 3,2 eV (400 nm). A partir da análise dos gráficos, é possível verificar que as monocamadas (q) – $C_2N_{10}B_8$ e (r) – $C_2N_8B_{10}$ absorvem muito pouco na região do visível, apresentando a maior absorção na região ultravioleta (UV). No caso das estruturas (e) – $C_{10}N_5B_5 - 2$, (i) – $C_8N_6B_6 - 2$ e (m) – $C_6N_7B_7 - 4$ é mostrado que os picos de absorção estão na faixa visível, o que indica

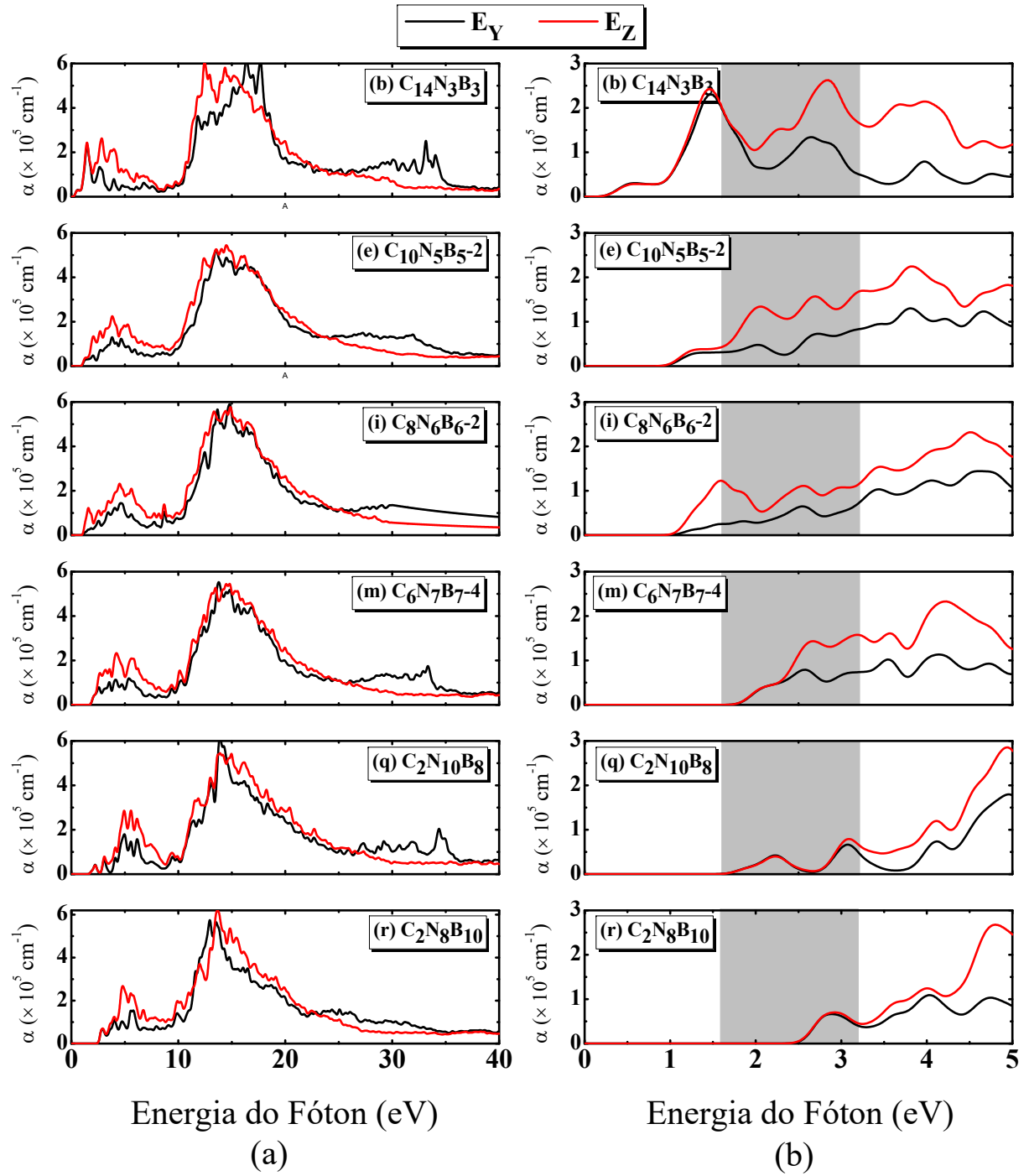


Figura 16 – Coeficientes de absorção em função da energia dos fótons, para as estruturas de PhaCBN. E_Y e E_Z denotam as polarizações do campo elétrico.

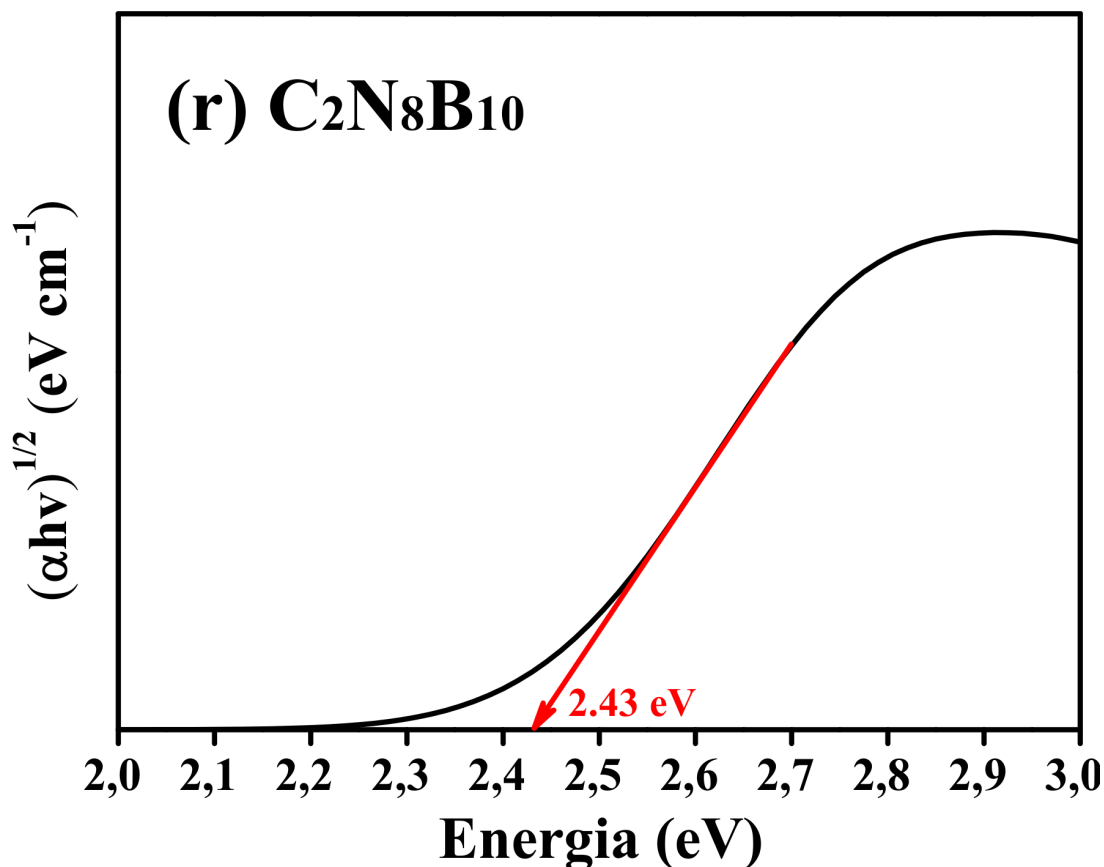


Figura 17 – Gráfico de Tauc para a monocamada (r) – $C_2N_8B_{10}$. O gap óptico corresponde ao valor da energia onde a tangente à região linear da curva encontra o eixo x.

que tais compostos podem ter possíveis aplicações em materiais optoeletrônicos, como células solares (67). Por outro lado, o composto (b) – $C_{14}N_3B_3$ absorve tanto na região do visível quanto na região do infravermelho. Os materiais que absorvem na faixa do infravermelho são ótimos para aplicações em sensores de calor, entretanto o (b) – $C_{14}N_3B_3$ pode não ser adequado, pois também absorve na região visível.

A partir do gráfico do coeficiente de absorção, podemos estimar o valor da energia do gap óptico, usando o método Tauc plot (68), conforme mostrado na Fig. 17 para a monocamada (q) – $C_2N - 10B_8$. Para realizar tais cálculos, utilizamos a região do coeficiente de absorção indicada na Fig. 16-(b). Na terceira coluna da Tabela 2 são apresentados os valores das energias do gap óptico para todos os PhaCBN. Observamos que houve pouca diferença entre gap eletrônico e óptico para a maioria das estruturas. As monocamadas (g) e (o) foram as que apresentaram maior diferença entre os gap, com variação de 0,15 e 0,18, respectivamente.

Na Fig. 18-a são mostrados os índices de refração, para seis estruturas selecionadas, em função da energia do fóton. Os valores do índice de refração estático (Valor do índice de refração para frequência quase zero) para as estruturas (b), (e), (i), (m), (q) e (r) são, respectivamente: 2,10, 1,38, 1,34, 1,30, 1,25 e 1,25 para incidência do campo elétrico paralelo; 2,38, 1,67, 1,69, 1,41, 1,30 e 1,30 para incidência do campo elétrico perpendicular. Assim como a função

dielétrica real, os valores do índice de refração estático, também dependem da concentração na relação entre as ligações $C - C$ e $B - N$ nas estruturas PhaCBN. Ou seja, estruturas com grande concentração de carbono apresentam valores de índice de refração maiores que aquelas com baixa concentração.

Na Fig. 18-(b) são apresentados os resultados de reflectância das mesmas estruturas investigadas, como no caso do índice de refração. Podemos ver que a reflectância é muito pequena para todas as estruturas, independentemente da direção da radiação eletromagnética. Além disso, é possível verificar que na região do espectro visível se localizam os maiores picos de reflectância. Mais especificamente para energia em torno de 1,5 eV (cerca de 1800 nm).

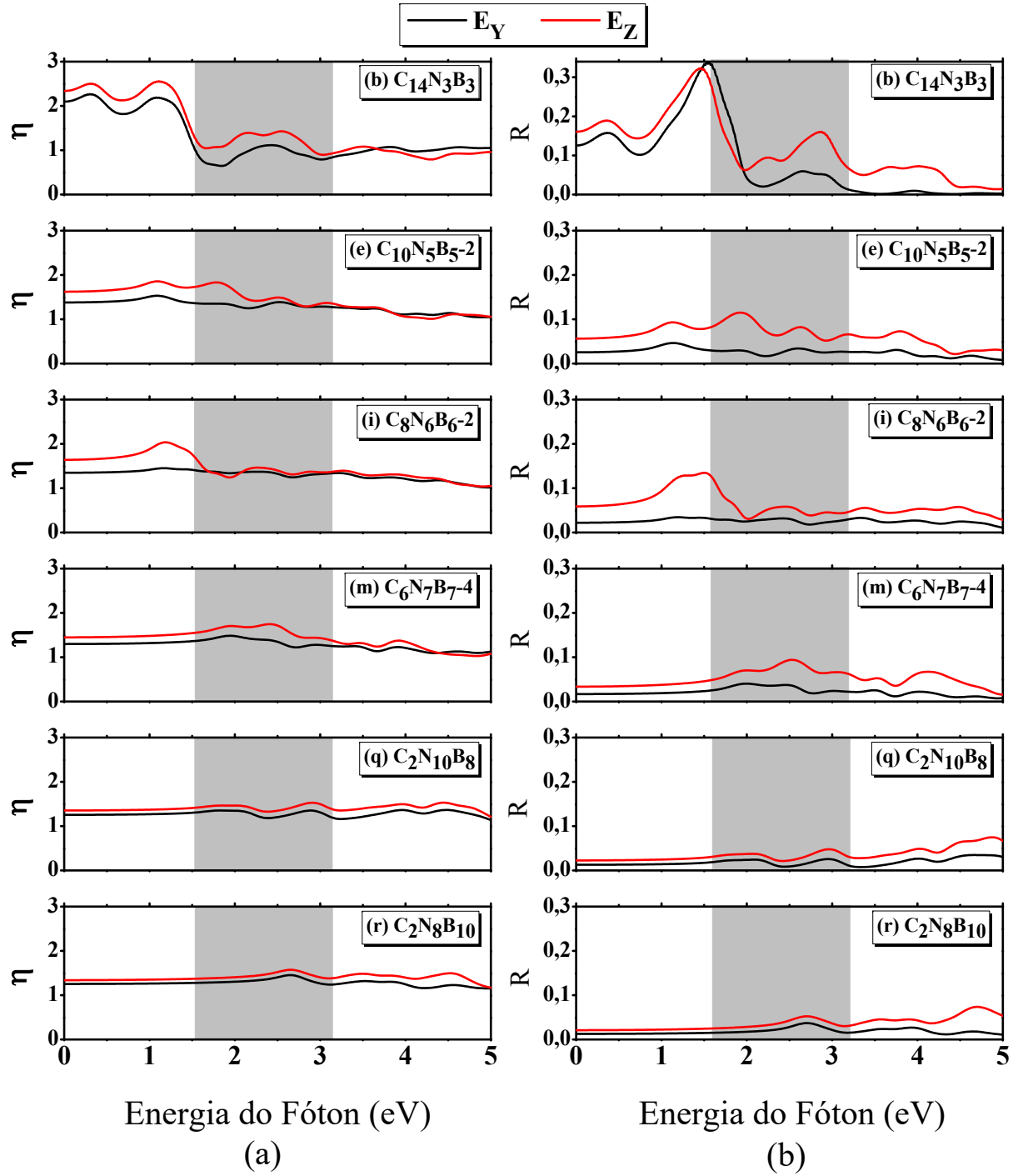


Figura 18 – (a) Índices de refração e (b) reflectância em função da energia do fóton, para as estruturas de PhaCBNs. E_Y e E_Z denotam as polarizações do campo elétrico.

5 Caracterização da Monocamada de PAI-BN

5.1 Estrutura e métodos

Em 2020, um novo alótropo de carbono 2D, denominado PAI-grafeno, foi proposto teoricamente usando simulação computacional (14). Devido à sua hibridização sp^2 , o PAI-grafeno é energeticamente comparável ao grafeno e mais favorável que a maioria das estruturas planas de carbono propostas anteriormente, tal como, SW-grafeno (69) e Phagrafeno (70). Além disso, a banda de valência e condução se encontram em um único ponto em cima do nível de Fermi, tornando o PAI-grafeno um semicondutor de gap nulo. A célula unitária desse alótropo contém 24 átomos e é composto por 5-6-7 anéis de carbono, semelhante às duas estruturas mencionadas anteriormente.

Semelhante ao capítulo anterior, usando a estrutura do PAI-grafeno como modelo para propor um novo material, o PAI-BN. Essa estrutura 2D, totalmente plana, é formada por átomos de boro e nitrogênio que se ligam apenas por ligações σ , na qual a quantidade de átomos dos dois elementos são iguais, sendo 12 átomos de boro e 12 de nitrogênio. Assim como o PAI-grafeno, o PAI-BN também apresenta anéis pentagonais, hexagonais e heptagonais em sua conformação. Neste trabalho, através de cálculos de primeiros princípios, investigamos as propriedades eletrônicas e ópticas do PAI-BN, bem como, fônons e dinâmica molecular até 1500 K.

A estrutura do PAI-BN está representada na Fig. (19). Os parâmetros de rede iniciais da célula unitária ortorrômbica são dados por: $|a| = 9,216 \text{ \AA}$, $|b| = 7,369 \text{ \AA}$ e $|c| = 20 \text{ \AA}$, onde c é a distância que separa uma monocamada da outra. Esse distanciamento evita interações entre as camadas subsequentes, evitando distorções dos resultados associados a essas interações. Para a realização dos cálculos de primeiros princípios, foi utilizado o código SIESTA baseado no formalismo da teoria do funcional da densidade. Os principais parâmetros de convergências são os mesmos que foram mencionados no capítulo anterior.

5.2 Estabilidade

Analizamos a estabilidade energética do PAI-BN através da energia de formação. A análise foi realizada seguindo o procedimento baseado na determinação prévia de potenciais químicos adequados, à temperatura zero. É importante mencionar que cálculos adicionais de DFT foram realizados para a determinação de todos os potenciais químicos usando procedimentos semelhantes aos adotados no capítulo anterior. De acordo com esta abordagem, a energia de formação

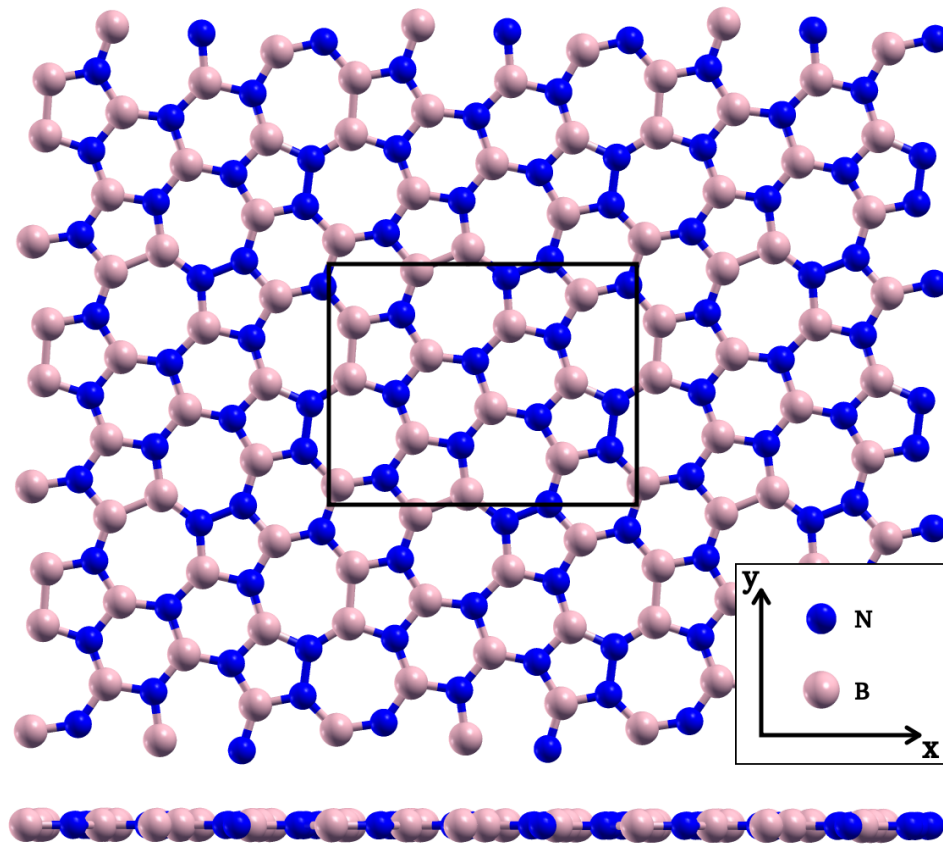


Figura 19 – Estrutura cristalina do PAI-BN. As esferas azul e rosa representam átomos de nitrogênio e boro, respectivamente. A moldura retangular indica a célula unitária. Na parte inferior temos uma vista lateral do PAI-BN.

obtida para a monocamada PAI-BN, no valor de 0,365 eV/átomo, é ligeiramente maior que a monocamada de h-BN e tão favorável quanto o PhaBN (0,335 eV/átomo) (58, 21).

Para confirmar a estabilidade dinâmica, calculamos o espectro de dispersão de fônon utilizando uma supercélula 2×2 , como pode ser visto na Fig. 20. Para esse cálculo, consideramos o seguinte caminho no espaço recíproco, $\Gamma \rightarrow L \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$, onde $\Gamma = (0, 0; 0, 0; 0, 0)$, $L = (0, 5; 0, 0; 0, 0)$, $M = (0, 5; 0, 5; 0, 0)$ e $K = (0, 0; 0, 0; 0, 5)$, são os pontos de alta simetria, para a célula unitária do PAI-BN. Já é bem estabelecido, na literatura, que uma estrutura é dinamicamente estável quando não apresenta frequências imaginárias na estrutura de bandas de fônons. Portanto, a Fig. 20 mostra que não há modos com frequências imaginárias para o PAI-BN, indicando que a monocamada é dinamicamente estável.

Em seguida, realizamos simulações de dinâmica molecular ab-initio (AIMD) em uma supercélula 2×2 para investigar a estabilidade térmica do PAI-BN em temperaturas de 300K, 1000K e 1500K. O sistema foi desenvolvido com o código SIESTA usando um intervalo de tempo de 1fs no conjunto NPT, um barostato Parrinello–Rahman que controla as componentes da pressão no plano e um termostato Nose-Hoover controlando a temperatura. Este procedimento é

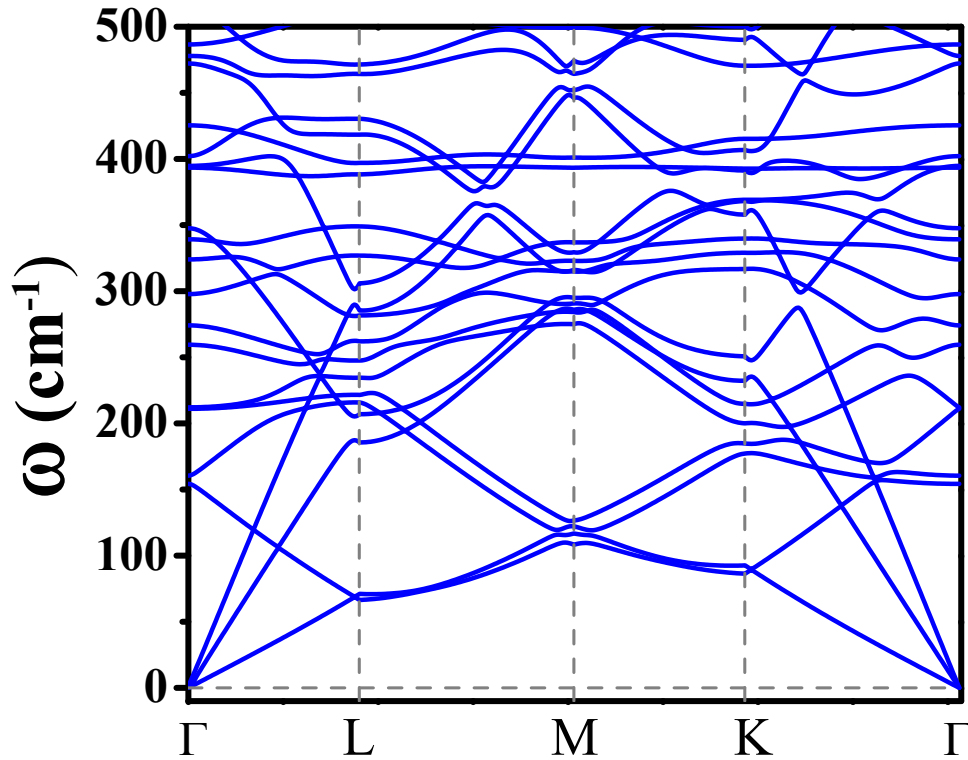


Figura 20 – Resultado da dispersão de fônons para a estrutura otimizada do PAI-BN.

frequentemente aplicado para estudar a estabilidade térmica de diversos materiais (71, 72, 73). O sistema evoluiu durante 4 ps após o aquecimento da estrutura nas respectivas temperaturas. Os cálculos para $T=300$ K e $T=1000$ K, mostram que as estruturas estão bem preservadas e nenhuma ligação foi quebrada durante a simulação, como podemos ver na Fig. 21, sugerindo que a monocamada de PAI-BN é estável nessas temperaturas. Entretanto, para $T=1500$ K, podemos ver que algumas ligações foram quebradas, ocorrendo principalmente nos pentágonos, como ilustrado na Fig. 21. Este resultado mostra que a 1500 K a monocamada de PAI-BN começa a se deteriorar.

Dado todas essas características, acreditamos que o PAI-BN é uma estrutura estável, visto que apresenta energia de formação um pouco superior a do h-BN, não apresenta frequências imaginárias no espectro de dispersão de fônons e é dinamicamente estável até temperaturas próximas a 1000 K.

5.3 Propriedades Eletrônicas

Nesta seção, investigamos as propriedades eletrônicas do PAI-BN. A estrutura de bandas e a densidade de estados total (DOS) são mostradas na Fig. 22. O nível de Fermi, deslocado para o zero, é representado pela linha horizontal pontilhada em vermelho. Além disso, usamos a Ref. (59), para descrever os caminhos de energia dentro da primeira zona de Brillouin (ZB). Desta forma, escolhemos os mesmos pontos de alta simetria presentes no espectro de dispersão

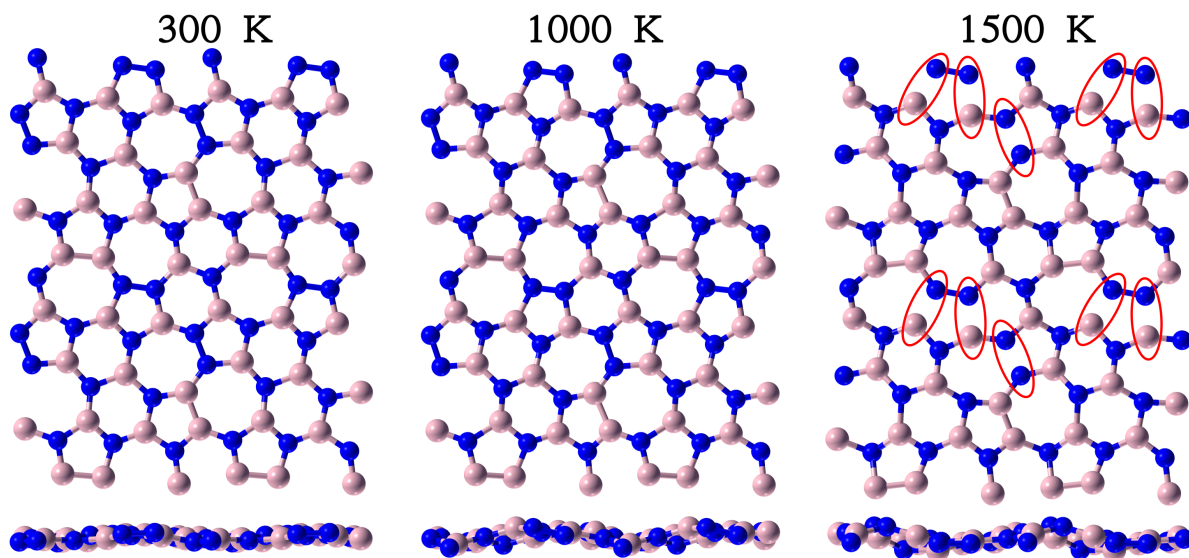


Figura 21 – Cálculo de dinâmica molecular ab-initio para as seguintes temperaturas: $T = 300$ K, $T = 1000$ K e $T = 1500$ K. Os círculos vermelhos indicam as ligações quebradas.

de fônons.

Podemos observar, a partir da Fig. 22, que o PAI-BN apresenta um comportamento semicondutor de gap largo, com valor de 2,50 eV. Este valor é muito inferior ao obtido para uma monocamada de h-BN, que apresenta um gap de aproximadamente 6 eV. Tal redução pode estar associada às ligações $B - B$ e $N - N$ devido à presença de pentágonos e heptágonos nesta nova estrutura. Ou seja, o par de defeitos pentagonais e heptagonais presentes na estrutura do PAI-BN induz o aparecimento de estados delocalizados dentro do gap de energia do h-BN, levando à redução do gap. Uma possível explicação para esse comportamento é que, no caso das ligações $B - B$, um átomo de boro assume a posição do átomo de nitrogênio, portanto, comporta-se como um estado aceitador. Por outro lado, no caso das ligações $N - N$, o átomo de nitrogênio assume o lugar do boro, comportando-se, portanto, como uma impureza doadora no sistema. Em outras palavras, os estados da região gap próximos à banda de valência estão associados aos átomos de boro das ligações $B - B$, enquanto os estados próximos à banda de condução estão associados aos átomos de nitrogênio das ligações $N - N$.

Para reforçar a afirmação anterior, construímos uma estrutura com menor concentração de defeitos, que pode ser observada na célula unitária da Fig. 23-a. É possível ver, na Fig. 23-b, a estrutura de bandas e o DOS para a nova estrutura, onde observamos que o gap de energia aumentou para 2,75 eV. No limite onde o número de defeitos chega a zero, esses estados delocalizados tendem a ser absorvidos nas bandas de valência e condução, fazendo com que o comportamento isolante do h-BN retorne.

A densidade de estados projetada (PDOS), Fig 22, mostra a contribuição de cada átomo para o comportamento eletrônico da monocamada de PAI-BN. Portanto, é possível verificar que os orbitais p_z dos átomos de nitrogênio apresentam a maior contribuição para os estados eletrônicos

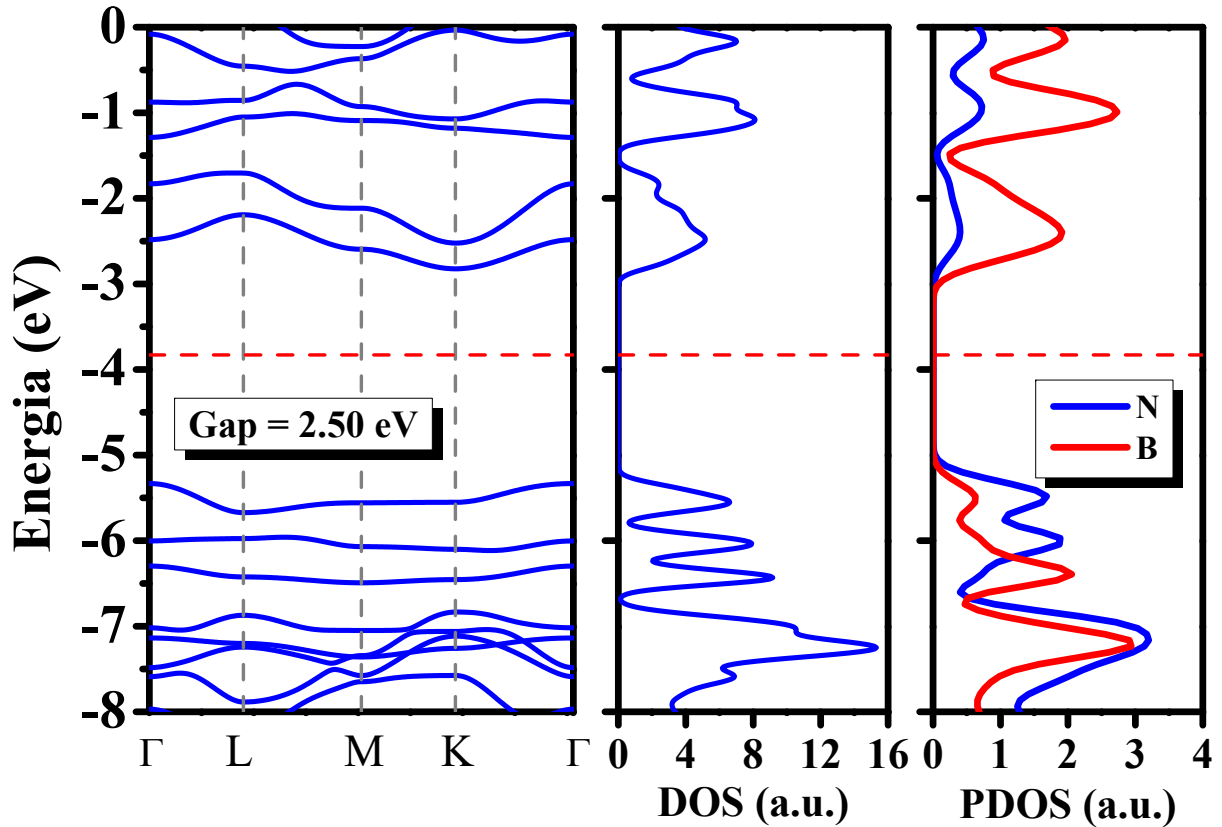


Figura 22 – Cálculo de estruturas de bandas, densidade de estados e PDOS para a monocamada de PAI-BN. A energia de Fermi é indicada pela linha horizontal pontilhada em vermelho e foi deslocada para zero.

na banda de valência, enquanto que os estados nas bandas de condução estão associados aos orbitais $2p$ de átomos de boro.

Se tomarmos como referência a monocamada h-BN, podemos ver na Fig. 22, que a maioria dos níveis associados ao átomo de nitrogênio são deslocalizados e estão abaixo do nível de Fermi, enquanto os níveis associados, em sua maioria ao átomo de boro, estão deslocalizados acima do nível de Fermi. Ou seja, os estados dos átomos de nitrogênio são estados profundos e estão disponíveis para condução do tipo n. Enquanto estados associados ao átomo de boro, é o estado associado a um buraco positivo, que está disponível para condução tipo-p.

Para uma melhor visualização da contribuição de cada átomo, no comportamento eletrônico do PAI-BN, é mostrada a densidade de estado localizada (ver Fig. 24). Podemos reafirmar que os estados no topo da banda de valência estão associados aos orbitais p_z do átomo de nitrogênio, enquanto os estados no fundo da banda de condução estão associados aos orbitais $2p$ do átomo de boro. Este comportamento é o mesmo observado em estruturas contendo nitreto de boro, como por exemplo, os PhaCBNs (22), PhaBN (58) e grafenilenos (54).

Para fins de completude, realizamos um cálculo de polarização de spin para a monocamada aqui investigada. Verificamos, a partir de nossos resultados, que a polarização de spin total é

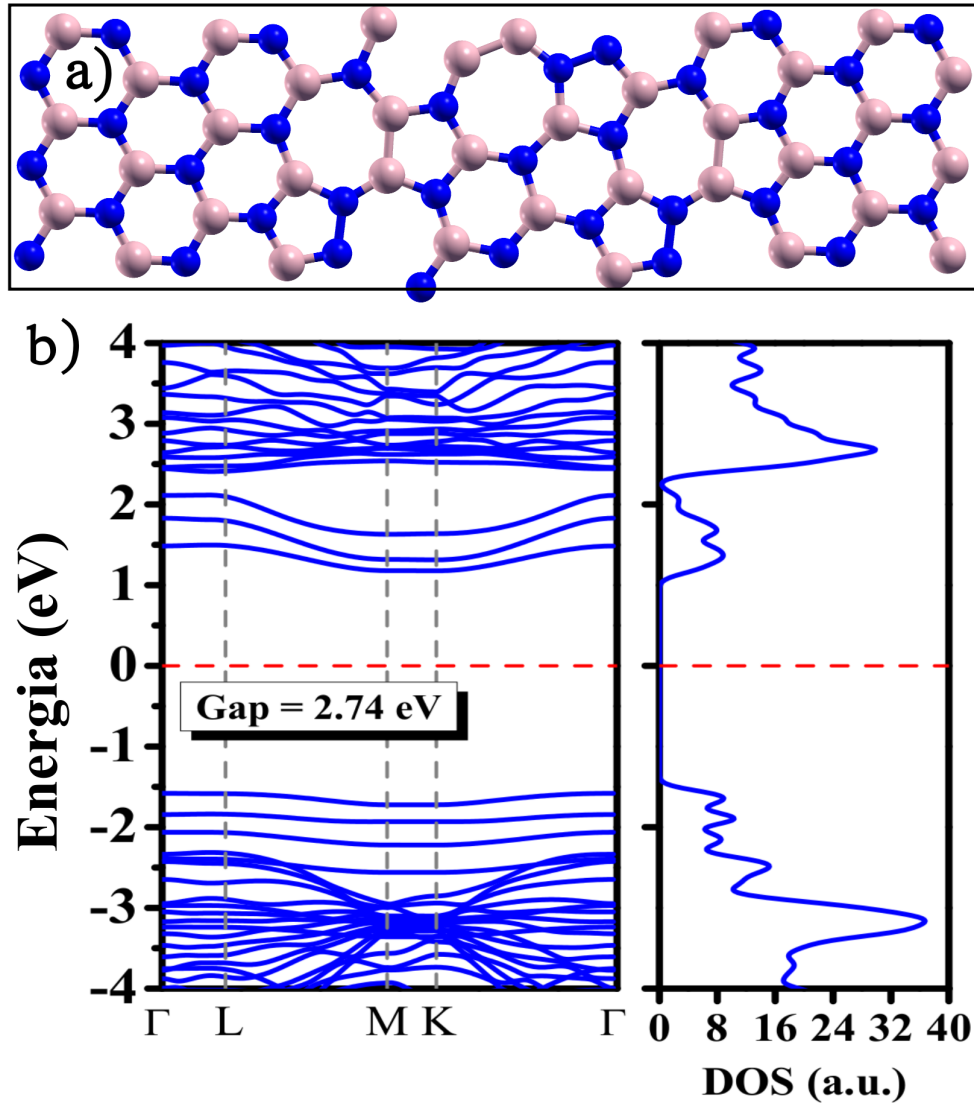


Figura 23 – Estrutura em banda e densidade de estados de uma estrutura com menor densidade de defeitos pentagonais e heptagonais. (a) A célula unitária da estrutura. (b) A estrutura eletrônica revelando um gap de energia de 2,74 eV.

nula para o PAI-BN. Na Fig. 25 é possível verificar o comportamento da densidade de estados para spin up e down. Além disso, podemos ver, Fig. 25, que não existem quaisquer spins desemparelhados, levando a um spin nulo. Tais resultados são semelhantes aos obtidos para as monocamadas híbridas de PhaCBN, discutidas no capítulo anterior.

5.4 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas da monocamada de PAI-BN, como a função dielétrica real e imaginária, coeficiente de absorção óptica, índice de refração e reflectância foram calculadas para diferentes direções de polarização e também a direção policristalina. Esperamos que as propriedades ópticas aqui estudadas possam, futuramente, ser úteis para uma comparação direta com os resultados experimentais.

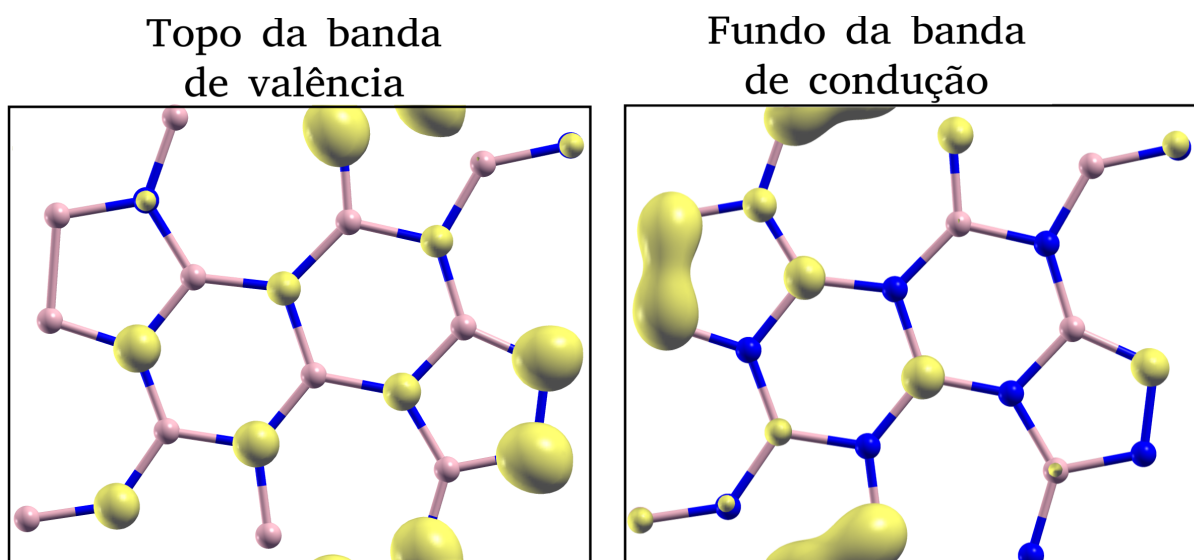


Figura 24 – A densidade local de estados (LDOS) associada ao fundo da banda de condução e ao topo da banda de valência para o PAI-BN. Os bastões rosa e azul representam os átomos de boro e nitrogênio, respectivamente.

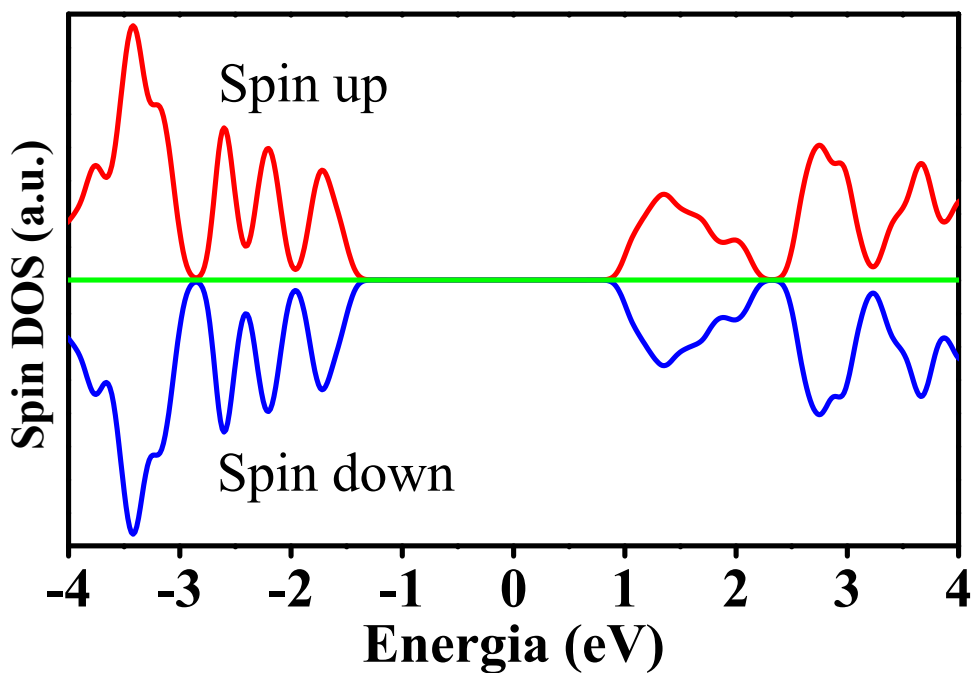


Figura 25 – Densidades de estados (spin up e down) para o PAI-BN. O spin total é zero para a estrutura investigada.

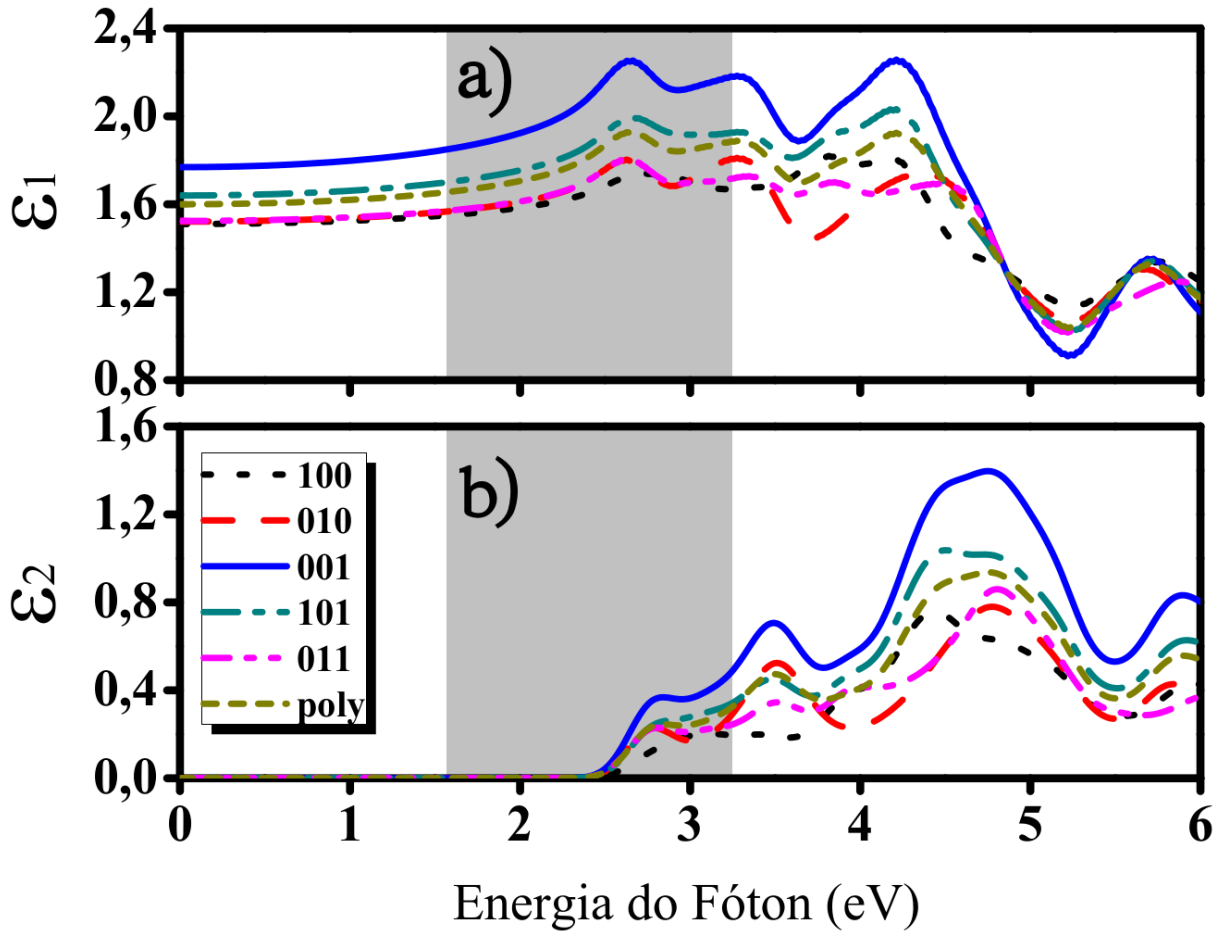


Figura 26 – (a) Parte real e (b) parte imaginária da função dielétrica complexa em função da energia do fóton Para a estrutura do PAI-BN.

Para as diferentes direções do campo elétrico, as partes reais e imaginárias da função dielétrica complexa são mostradas na Fig. 26, onde escolhemos tomar como variável independente a energia do fóton. Observamos que o PAI-BN apresenta anisotropia fraca, enquanto a direção [001] têm valores ligeiramente maiores que as outras direções. Esse comportamento também é encontrado nas demais propriedades ópticas, como veremos a seguir.

Através da parte real da função dielétrica, Fig. 26-a, obtemos os valores da permissividade relativa dos materiais, ϵ_0 , que corresponde ao valor de ϵ_1 no limite onde a energia do fóton tende a zero. Observamos que os valores de ϵ_0 mudam quando submetida as diferentes direções do campo elétrico, na qual, a direção [001] apresenta o maior valor ($\epsilon_0 = 1,76$), enquanto [100], [010] e [011] apresentam os menores valores ($\epsilon_0 = 1,52$). É importante mencionar aqui que estamos identificando as direções cristalinas usando o índice de Miller, com os três números representando os três eixos [xyz]. Desta forma, por exemplo, o [001] indica uma polarização na direção z, enquanto [101] uma polarização na direção que faz um ângulo de 45° entre os eixos x e z.

Nós calculamos o coeficiente de absorção óptica para determinar em qual região do espectro

eletromagnético o PAI-BN absorve. Isso nos permite avaliar se a monocamada pode ser usada para aplicações, como por exemplo, em diodos ópticos (74, 75). O coeficiente de absorção para às diferentes direções de polarização, em função da energia do fóton, é mostrado na Fig. 27-a. Escolhemos uma faixa de energia de 0 a 6 eV, com o objetivo de analisar o espectro visível, que corresponde a energias de aproximadamente 1,6 eV (700 nm) a 3,2 eV (400 nm). Constatamos que para todas as direções de polarização o PAI-BN é transparente tanto para luz visível quanto o infravermelha, entretanto a luz ultravioleta exibe forte absorção óptica. Para as direções de polarização [001], [101] e poli, a luz é principalmente absorvida no UV-B (4 a 5 eV) e nas menores energias da região UV-C (após 5 eV) do espectro eletromagnético. Esse material pode, em princípio, ser usado como filtro protetor UV-B.

Na Fig. 27-b são mostrados os índices de refração, para diferentes direções de polarização, em função da energia do fóton. O valor do índice de refração estático (o valor do índice de refração na energia zero) para as direções [100], [010], [001], [101], [011] e poly são 1,22, 1,23, 1,33, 1,28, 1,23 e 1,26 ,respectivamente. Novamente observamos que a direção [001] é a que apresenta o maior valor em relação às outras direções. Isso nos mostra que a incidência perpendicular ao plano é a que tem o melhor aproveitamento das propriedades ópticas. Na Fig. 27-c são apresentados os resultados para reflectância para as mesmas direções de polarização investigadas no índice de refração. Podemos ver que a refletância do PAI-BN é muito pequena, independente da direção de radiação eletromagnética. Além disso, podemos verificar que na região do ultravioleta, estão localizados os maiores picos de reflectância. Mais especificamente para energia em torno de 4,5 eV (cerca de 280 nm).

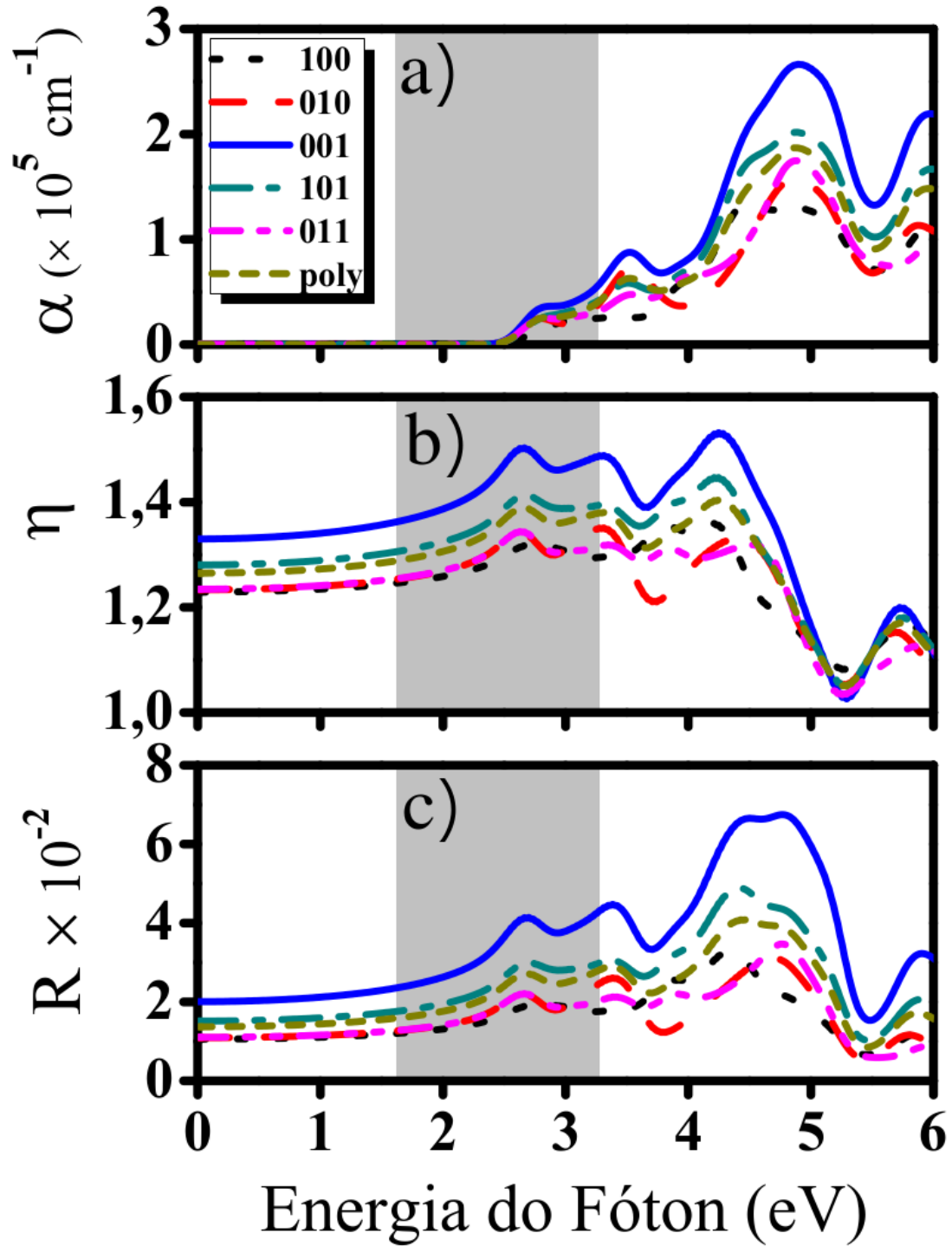


Figura 27 – (a) Coeficientes de absorção, (b) Índices de refração e (c) Reflectância em função da energia do fóton Para a estrutura do PAI-BN.

6 Considerações Finais

Nesta tese, realizamos cálculos de primeiros princípios, por meio da teoria do funcional da densidade, para investigar a influência dos defeitos substitucionais nas propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais das monocamadas híbridas.

Nas propriedades estruturais, no trabalho dos PhaCBNs, observamos que a estabilidade energética das monocamadas híbridas sofreu um pequeno aumento de energia, quando comparada à monocamada pura, Phagrafeno. Além disso, descobrimos que tal estabilidade depende do local onde os átomos de boro e nitrogênio foram substituídos. A partir de nossos cálculos, pudemos verificar que as estruturas $(q) - C_2N_{10}B_8$ e $(r) - C_2N_8B - 10$ foram as que apresentaram as menores energias de formação quando comparadas a todas as estruturas investigadas. Também mostramos, entre todas as monocamadas, que as monocamadas (q) e (r) permaneceram estáveis durante os cálculos de dispersão de fônons.

A partir dos cálculos eletrônicos das monocamadas, usando a abordagem GGA-PBE, determinamos que os PhaCBNs são estruturas semicondutoras, com intervalos de banda maiores que o Phagrafeno e menores que PhaBN. Além disso, encontramos valores de gap de energia que variam de 0.33 eV até 2.41 eV. Essa variação nos valores do gap de energia, quando comparadas com as monocamadas de Phagrafeno e PhaBN, estão associadas à relação entre o número de ligações $C - C$ e $B - N$ nas monocamadas de PhaCBNs. Através da densidade de estados projetada, observamos que a contribuição dos orbitais $2p$ dos átomos de boro e os orbitais p_z dos átomos de nitrogênio aumentam à medida que a quantidade de átomos de carbono diminui na estrutura. Também observamos que todas as estruturas apresentaram spin zero.

No caso das propriedades ópticas, mostramos que os maiores picos no espectro de absorção estão na região do ultravioleta. Além disso, foram observados alguns picos na região do visível para as seis estruturas investigadas. Encontramos também, através do coeficiente de absorção, os valores dos gap ópticos, onde estão de acordo com os gap eletrônicos. Além disso, descobrimos que a refletividade de todas as estruturas é muito baixa. Em suma, a partir dos resultados obtidos, esperamos que tais monocamadas híbridas sejam fortes candidatas, num futuro próximo, para aplicação em dispositivos eletrônicos e células solares.

Em outro trabalho, estudamos as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas da estrutura PAI-BN. Com relação à estabilidade estrutural, nossos cálculos de energia de formação mostraram que o PAI-BN apresenta uma pequena diferença em energia, quando comparada à monocamada de h-BN. O cálculo da dispersão de fônons mostrou uma região de frequência bem definida, indicando a estabilidade mecânica deste sistema. Além disso, a estrutura permaneceu estável durante as simulações de dinâmica molecular *ab initio*, suportando temperaturas superiores a 1000 K.

A partir dos cálculos eletrônicos, também usando a abordagem GGA-PBE, determinamos que o PAI-BN é um semicondutor com um gap de 2.50 eV , que é cerca da metade do gap do h-BN. Foi demonstrado que a redução do valor do gap ocorre devido à presença de novos estados eletrônicos nesta região, que são induzidos por defeitos pentagonais e heptagonais na estrutura. No caso das propriedades ópticas, verificamos que o PAI-BN é transparente à luz visível e infravermelha e os maiores picos, no espectro de absorção, estão na região do ultravioleta, significando que o PAI-BN pode ser usado como filtro UV. Além disso, mostramos que os níveis de refletividade da estrutura são muito baixos. Portanto, a partir dos resultados obtidos, esperamos que o PAI-BN seja um candidato promissor para aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

Referências

- 1 THERE'S Plenty o Room at the Bottom. Disponível em <<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>> Acesso em novembro de 2022.
- 2 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*. [S.l.]: World Scientific, 2010. p. 11–19.
- 3 KOÓS, M. et al. Carbon: The future material for advanced technology applications. *Top. Appl. Phys.*, v. 100, p. 447, 2005.
- 4 GONÇALVES, R. d. F. et al. Estudo do crescimento de nanofitas de céria dopada com gadolínio por sistema de aquecimento por micro-ondas. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 59, p. 426–430, 2013.
- 5 HARRIS, P. J. Carbon nanotube composites. *International materials reviews*, Taylor & Francis, v. 49, n. 1, p. 31–43, 2004.
- 6 WUDL, F. Fullerene materials. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 7, p. 1959–1963, 2002.
- 7 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, Nature Publishing Group, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.
- 8 MINTMIRE, J. W.; DUNLAP, B. I.; WHITE, C. T. Are fullerene tubules metallic? *Physical review letters*, APS, v. 68, n. 5, p. 631, 1992.
- 9 SAITO, R. et al. Electronic structure of graphene tubules based on c 60. *Physical Review B*, APS, v. 46, n. 3, p. 1804, 1992.
- 10 WILDER, J. W. et al. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 391, n. 6662, p. 59–62, 1998.
- 11 N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. Solid state physic. Harcourt College Publishers, 1976.
- 12 OGANOV, A. R. Phagraphene, a low-energy graphene allotrope composed of 5,6,7 carbon rings with distorted dirac cones. *NanoLetters*, vol. 1, p. 1–5, 2017.
- 13 WANG, Z. et al. Phagraphene: a low-energy graphene allotrope composed of 5–6–7 carbon rings with distorted dirac cones. *Nano letters*, ACS Publications, v. 15, n. 9, p. 6182–6186, 2015.
- 14 CHEN, X. et al. *Carbon*, v. 170, p. 477–486, 2020. ISSN 0008-6223.
- 15 SAJJAD, M.; MORELL, G.; FENG, P. Advance in novel boron nitride nanosheets to nanoelectronic device applications. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 5, n. 11, p. 5051–5056, 2013.
- 16 WAN, S. et al. Facile fabrication of boron nitride nanosheets–amorphous carbon hybrid film for optoelectronic applications. *Rsc Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 25, p. 19236–19240, 2015.

- 17 RIBEIRO, R.; PERES, N. Stability of boron nitride bilayers: Ground-state energies, interlayer distances, and tight-binding description. *Physical Review B*, APS, v. 83, n. 23, p. 235312, 2011.
- 18 WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KANDA, H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 6, p. 404–409, 2004.
- 19 XUE, J. et al. Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 4, p. 282–285, 2011.
- 20 DEAN, C. R. et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 10, p. 722–726, 2010.
- 21 PONTES, J.; AZEVEDO, S. Structural, electronic, and optical properties of the pai-bn monolayer: a first-principles study. *Chemical Physics Impact*, Elsevier, p. 100074, 2022.
- 22 PONTES, J.; PINTO, A.; AZEVEDO, S. Structural, electronic, and optical properties of the phacbns monolayers. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 136, p. 115007, 2022.
- 23 KOUVETAKIS, J. et al. Novel aspects of graphite intercalation by fluorine and fluorides and new b/c, c/n and b/c/n materials based on the graphite network. *Synthetic metals*, Elsevier, v. 34, n. 1-3, p. 1–7, 1989.
- 24 MAYA, L. Aminoborane polymers as precursors of c-n-b ceramic materials. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 71, n. 12, p. 1104–1107, 1988.
- 25 MONTASSER, K.; HATTORI, S.; MORITA, S. Transparent b c n h thin films formed by plasma chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 117, n. 4, p. 311–317, 1984.
- 26 GONÇALVES, R.; AZEVEDO, S.; MACHADO, M. Structural and electronic properties of bxcynz nanoribbons: A first principles study. *Solid State Communications*, v. 175-176, p. 132–138, 2013. ISSN 0038-1098. Special Issue: Graphene V: Recent Advances in Studies of Graphene and Graphene analogues.
- 27 AZEVEDO, S. et al. Electronic structure of defects in a boron nitride monolayer. *The European Physical Journal B*, Springer, v. 67, n. 4, p. 507–512, 2009.
- 28 MELO, A. Teoria do funcional da densidade. *Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física*, 2009.
- 29 GUEDES, A. M. Espectrometria raman, uv, dos e circular dicroísmo de alcaloides do cigarro. 2011. 74 folhas. *Dissertação (Mestre em Ciências-Física) Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Física, Belém,, 2011.*
- 30 JUNIOR, J. R. d. L. Estudo teórico e experimental de cfcs e hcfc's isolados em matrizes criogênicas. *Tese (Doutor em Química) - Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, Programa de Pós-graduação em Química, João Pessoa - PB*, v. 155 folhas, 2008.
- 31 OLIVEIRA, A. C. Estudo teórico de efeitos da adsorção de hidrogênio sobre a superfície (beta)sic(001)c(2x2) terminada em carbono via teoria do funcional da densidade. *Dissertação (Mestre em Física) - Universidade Federal da Bahia*, v. 90 folhas, 2008.

- 32 FÁVERO, P. P. Análise da representatividade de nanopartículas via teoria do funcional da densidade. *Tese (Doutor em Física) – Universidade de Brasília, Brasília*, v. 265 folhas, 2009.
- 33 PINTO, H. M. Estudo das propriedades físicas do oxicarboneto de titânio usando a teoria do funcional da densidade. *Dissertação (Mestre em Física) - Universidade do Minho, Escola de Ciências, Guimarães - Portugal*, v. 59 folhas, 2008.
- 34 PEREIRA, L. d. J. M. Estudo teórico do c60 sólido intercalado com FeCl_3 e CrO_3 . *Dissertação (Mestre em Física) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-graduação em Física, São Luís*, v. 55 folhas, 2008.
- 35 DIAS, R. F. Investigação por métodos de primeiros princípios do metanol. *Dissertação (Mestre em Física dos Materiais) Universidade Federal de Ouro Preto, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Curso de Pós-graduação em Física dos Materiais, Ouro Preto - MG*, v. 66 folhas, 2008.
- 36 HOHENBERG P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, vol. 136, p. 864–871, 1964.
- 37 KOHN W.; SHAM, L. J. Self consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review A*, vol. 140, p. 1133–1138, 1965.
- 38 ATOMS., D. functional theory of 3d-transition element. Harris, j.; Jones, R. O. *J. Chem. Phys.*, vol. 68, p. 2785–2789, 1981.
- 39 FRAZÃO, N. F. e. a. Estudo de estrutura eletrônica de nanofitas de nitreto de boro utilizando cálculos de primeiros princípios. 2009.
- 40 DUARTE, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. *Quim. Nova*, vol. 24, p. 501–508, 2001.
- 41 SILVA, A. R. Teoria do funcional da densidade exata para o modelo de Hubbard de dois sítios. *Dissertação (Mestre em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Vale do São Francisco, UNIVASF, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Juazeiro - BA*, v. 108 folhas, 2009.
- 42 CEPERLEY D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, vol. 45, p. 566–569, 1980.
- 43 BACHELET, D. R. H. e. M. S. G. B. *Phys. Rev. B*, v. 84, p. 4199, 1982.
- 44 BULANDER, L. K. e D. M. *Phys. Rev. Lett*, v. 48, p. 1425, 1982.
- 45 GONZE, R. S. e. M. S. x. *Phys. Rev B*, v. 44, p. 8503, 1991.
- 46 YU P. Y.; CARDONA, M. Fundamentals of semiconductors: Physics and materials properties. Alemanha: Springer-Verlag, 1996.
- 47 FOX, M. Optical properties of solids. Reino Unido. Oxford University Press, 2001.
- 48 <https://departments.icmab.es/leem/siesta/CodeAccess/index.html>; acessado em dezembro de 2022.

- 49 MOCCI, P.; CARDIA, R.; CAPPELLINI, G. Inclusions of si-atoms in graphene nanostructures: a computational study on the ground-state electronic properties of coronene and ovalene. In: IOP PUBLISHING. *Journal of Physics: Conference Series*. [S.l.], 2018. v. 956, n. 1, p. 012020.
- 50 MOCCI, P.; CARDIA, R.; CAPPELLINI, G. Si-atoms substitutions effects on the electronic and optical properties of coronene and ovalene. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 20, n. 11, p. 113008, 2018.
- 51 AZEVEDO, S. Effect of substitutional atoms in carbon nanocones. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 325, n. 3-4, p. 283–286, 2004.
- 52 AZEVEDO, S. Energetic and electronic structure of bc₂n compounds. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, Springer, v. 44, n. 2, p. 203–207, 2005.
- 53 AZEVEDO, S. et al. A theoretical investigation of defects in a boron nitride monolayer. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 18, n. 49, p. 495707, 2007.
- 54 FREITAS, A. et al. B x c y n z hybrid graphenylene: Stability and electronic properties. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 44, p. 24847–24856, 2018.
- 55 JIN, C. et al. Fabrication of a freestanding boron nitride single layer and its defect assignments. *Physical review letters*, APS, v. 102, n. 19, p. 195505, 2009.
- 56 HEYROVSKA, R. Atomic structures of graphene, benzene and methane with bond lengths as sums of the single, double and resonance bond radii of carbon. *arXiv preprint arXiv:0804.4086*, 2008.
- 57 MORTAZAVI, B. et al. Exploring phononic properties of two-dimensional materials using machine learning interatomic potentials. *Applied Materials Today*, Elsevier, v. 20, p. 100685, 2020.
- 58 PONTES, J. et al. Electronic, optical, vibrational and thermodynamic properties of phabn structure: a first principles study. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 188, p. 110210, 2021.
- 59 SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational materials science*, Elsevier, v. 49, n. 2, p. 299–312, 2010.
- 60 FREITAS, A. et al. First-principles calculations of bc₄n nanostructures: stability and electronic structure. *Applied Physics A*, Springer, v. 108, n. 1, p. 185–193, 2012.
- 61 DU, A. et al. C-bn single-walled nanotubes from hybrid connection of bn/c nanoribbons: prediction by ab initio density functional calculations. *Journal of the American chemical society*, ACS Publications, v. 131, n. 5, p. 1682–1683, 2009.
- 62 AZEVEDO, S.; KASCHNY, J. Effect of bn domains on the stability and electronic structure of carbon nanotubes. *Solid state communications*, Elsevier, v. 168, p. 11–14, 2013.
- 63 AZEVEDO, S.; MACHADO, M. First-principles study of structural and electronic properties of bxnycz nanocones. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 20, n. 11, p. 115709, 2009.

- 64 MOCCI, P. et al. Time-dependent density functional theory investigation on the electronic and optical properties of poly-c, si, ge-acenes. *ACS omega*, ACS Publications, v. 5, n. 27, p. 16654–16663, 2020.
- 65 CAPPELLINI, G. et al. Optical properties of bn in cubic and layered hexagonal phases. *Physical Review B*, APS, v. 64, n. 3, p. 035104, 2001.
- 66 ROHLFING, M.; LOUIE, S. G. Electron-hole excitations in semiconductors and insulators. *Physical review letters*, APS, v. 81, n. 11, p. 2312, 1998.
- 67 YANG, L.-M.; PUSHPA, R. Tuning electronic and optical properties of a new class of covalent organic frameworks. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 13, p. 2404–2416, 2014.
- 68 TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966.
- 69 YIN, H. et al. *Physical Review B*, APS, v. 99, n. 4, p. 041405, 2019.
- 70 WANG, Z. et al. *Nano letters*, ACS Publications, v. 15, n. 9, p. 6182–6186, 2015.
- 71 TROMER, R. M. et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 37, p. 21147–21157, 2020.
- 72 MONTES, E.; SCHWINGENSCHLÖGL, U. *Physical Review B*, APS, v. 94, n. 3, p. 035412, 2016.
- 73 SILVA, D.; AZEVEDO, S.; KASCHNY, J. *The European Physical Journal B*, Springer, v. 94, n. 1, p. 1–11, 2021.
- 74 FAN, L. et al. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 335, n. 6067, p. 447–450, 2012.
- 75 TOCCI, M. D. et al. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 66, n. 18, p. 2324–2326, 1995.

7 Produção Científica



Contents lists available at ScienceDirect

Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physa



Structural, electronic, and optical properties of the PhaCBNs monolayers

J.M. Pontes*, A.K.M. Pinto, S. Azevedo

Departamento de Física, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, Caixa Postal 5008, 58051-970, João Pessoa, PB, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
PhaCBNs
Semiconductor
Density functional theory (DFT)

ABSTRACT

We have investigated the electronic, optical, and vibrational properties of several structures known as PhaCBNs, using first principles calculations through the formalism of the density functional theory (DFT). We have found that some of these structures are stable, whereas present positive phonon frequencies and low formation energies. It is shown from the electronic structure that PhaCBNs have presented a semiconductor behavior, with an energy gap ranging from 0.33 eV to 2.41 eV. In addition, we have found from results for optical absorption, that some structures present absorption peaks in the visible region and quite low reflectivity levels. Therefore, from these results, we can think on the possible applications of these PhaCBN monolayers in electronic and optoelectronic devices.

1. Introduction

Graphene is among the two-dimensional (2D) materials most investigated, due to the great number of interesting properties [1], as for example, high electrical and thermal conductivity, and excellent mechanical resistance [2–4]. The success in the synthesis of graphene, in 2004, by Andre Geim and Konstantin Novoselov [5], have contributed to the search for new two-dimensional materials. Therefore, the amount of new materials proposed and synthesized has been growing every year [6,7]. The two-dimensional materials are characterized by having a variety of properties and new phenomena that can be used in many applications. Regarding their electronic properties, they can be generally classified as metallic [8], semimetallic [1], semiconductors [9,10], insulators [11], and superconductors [12].

The discovery of new carbon compounds has been of fundamental importance for the increase of studies on 2D materials, composed of boron (B) and nitrogen (N) atoms, due to similarities among these atoms in the hexagonal compounds. Among these materials, we can cite the case of hexagonal Boron Nitride (h-BN) and PhaBN [13–15]. Boron nitride and carbon structures are similar in some aspects, such as their molecular conformation, malleability, and other characteristics [16]. However, the fundamental difference due to these structures is their electronic properties, since graphene is a zero-gap semiconductor material and while h-BN is an insulator with a gap of approximately 6 eV [1, 17]. In addition, Controlled introduction of boron nitride substitutional defects in graphene-related materials is generally used to adjust their electronic, optical, magnetic, and physicochemical properties [18,19].

The Phagraphene is a new carbon allotrope, theoretically proposed in 2015 by Zhenhai Wang and co-workers [20]. Its flat structure is

constituted of three different carbon rings, composed of pentagons, hexagons, and heptagons. Due to its hybridization sp^2 , Phagraphene presents stability comparable to that of graphene and is energetically more favorable than other carbon allotropes proposed in previous works [21]. Since it was proposed, Phagraphene has attracted much attention, therefore have increasing significantly the search for understanding these new compounds [22–35]. The PhaBN, in turn, arose from the discovery of Phagraphene and presents the same configuration, but it is composed of boron and nitrogen atoms. This structure was also theoretically proposed, and present an energy gap of 2.76 eV, is thus characterized as a wide gap semiconductor material [15].

The Phagraphene and PhaBN structures were used, as a model, for the proposal of new materials, that we called as PhaCBNs or hybrid Pha. These 2D structures are formed by carbon, boron, and nitrogen atoms, that make single and double bonds to each other. All structures were built by replacing initially the carbon atoms in the Phagraphene with boron and nitrogen atoms until the structure was finally completely formed by these two elements. PhaCBNs also have three types of rings in their crystalline structure, similar to Phagraphene. We have investigated the electronic, optical, and vibrational properties of PhaCBNs, from first-principles calculations. It is observed that such structures present an energy gap, that varying from 0.33 to 2.41 eV, depending on the configuration of carbon, boron, and nitrogen in monolayer. In addition, we have that the incorporation of boron and nitrogen atoms, in a carbon lattice, did not affect the stability when compared to the pristine structure. Therefore, from these results, we can assume that PhaCBNs can be applied in possible electronic and optoelectronic applications.

* Corresponding author.

E-mail address: jessempufcg@gmail.com (J.M. Pontes).

<https://doi.org/10.1016/j.physe.2021.115007>

Received 30 June 2021; Received in revised form 17 September 2021; Accepted 7 October 2021

Available online 16 October 2021

1386-9477/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.



Structural, electronic, and optical properties of the PAI-BN monolayer: A first-principles study

J.M. Pontes^{*}, S. Azevedo

Departamento de Física, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, Caixa Postal 5008, João Pessoa, 58051-970, PB, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

PAI-BN
Electronic properties
Optical properties
2D material
Semiconductor

ABSTRACT

We have applied first-principles calculations to investigate the structural, electronic, and optical properties of the boron nitride structure, PAI-BN, which is composed of pentagonal, hexagonal, and heptagonal rings. We have found that this structure exhibits dynamic and thermal stability and its energy is slightly higher than that obtained for hexagonal boron nitride (h-BN) monolayer. Our calculations for the electronic structure have shown that PAI-BN presents a bandgap of 2.50 eV, which is approximately half that of the h-BN bandgap, thus presenting a semiconductor behavior. Furthermore, we have found, from optical absorption results, that PAI-BN is transparent in the infrared and visible regions, absorbing only in the ultraviolet region. Therefore, based on these results, we can consider the possibility of applications of this nanostructure in electronic and optoelectronic devices.

1. Introduction

Dimensionality is one of the most important parameters that define the properties of solids. Carbon atoms exhibit a rich diversity of hybridization forms, allowing the many carbon allotropes to exist in zero-dimensional (0D) [1], one-dimensional (1D) [2], two-dimensional (2D) [3–5], and three-dimensional (3D) [6,7] forms. The 2D materials have received a lot of attention for their unique structural properties, fascinating electronic behavior, and promising technological applications [8,9]. Among all 2D materials, graphene is one of the most notable due to its diverse properties, including, high electrical and thermal conductivity, excellent mechanical strength, quantum Hall effect, and so on [10].

Inspired by the great success of graphene exfoliation in 2004 [3], many efforts have been made to search for other two-dimensional structures. Among the structures found, we have two-dimensional nitrides (GaN, InN, TiN, AlN) and, more importantly, the 2D boron nitride (BN) [11–13]. The hexagonal BN monolayer is a compound formed for the boron and nitrogen atoms in equal amounts, and it presents a crystal structure similar to that of a carbon monolayer. In addition, BN compounds also have allotropes, among which we have we can cite hexagonal boron nitride (h-BN) and cubic form (c-BN), being this last considered as equivalent to the diamond [14].

BN compounds have some important characteristics, such as high

chemical and thermal resistance [15]. Despite the difference in point of view of the electronic structure between carbon and BN structures, BN compounds are isomorphs of graphene in some ways. It is verified that these compounds, BN, and carbon, display similar properties in some aspects, such as high mechanical strength, which is associated with their high chemical and thermal stability [16–18].

An aspect important between these structures is the difference between their electronic behaviors. Namely, whereas graphene is a zero-gap semiconductor, h-BN is insulating with a value of bandgap energy of about 6 eV. Therefore, BN monolayers are believed to be promising candidates for different devices, and technological applications, such as microelectronic devices, deep UV LEDs to high-quality dielectric materials [19,20]. On the other hand, this material suffers severe limitations, for nanodevice applications, due to its insulating behavior.

It was proposed theoretically, recently, a new 2D carbon allotrope, named PAI-graphene [21]. Such structures present, just like graphene, sp^2 hybridization, that is energetically comparable to graphene and more stable, from the point of view energetic than some previously proposed plane carbon structures, such as SW-graphene [22] and phagafene [23]. The unit cell of this allotrope contains 24 carbon atoms and is composed of 5, 6, and 7 carbon atom rings, similar to the two structures mentioned previously. In addition, this is possible to verify that the valence and conduction bands meet at a single point, at the Fermi level, which causes PAI-graphene to have a semimetallic behavior

^{*} Corresponding author.

E-mail address: jessempufcg@gmail.com (J.M. Pontes).